



电化学镀镍对PAN基高模量碳纤维 结构及性能的影响

钱 鑫, 韩卫东, 马洪波, 张永刚

(中国科学院宁波材料技术与工程研究所 碳纤维制备技术国家工程实验室, 宁波 315201)

摘要: 采用电化学镀镍方法对PAN基高模量碳纤维表面进行处理, 使用SEM、SPM、XPS研究了处理前后纤维表面结构演变规律, 并分析了镀镍处理对纤维力学性能的影响。结果显示, 镀镍处理前进行HNO₃处理可使纤维表面初始沟槽结构变得均匀, 并有助于纤维表面镀镍; 与HNO₃处理纤维相比, 经过3 min、6 min电化学镀镍处理后, 碳纤维直径分别提高了5.4%、26.2%, 且处理后纤维表面出现明显金属镍颗粒; 通过对镀镍纤维表面化学结构分析, 表面镍元素主要以Ni(OH)₂、NiO和金属Ni颗粒形式存在; 随着镍层厚度增加, 纤维表面缺陷得以改善, 因而镀镍高模量碳纤维的力学性能相比HNO₃处理的样品出现一定幅度的提升。

关键词: 高模量碳纤维; 电化学镀镍; 直径; 化学结构

文章编号: 1004-0609(2022)-06-1708-11

中图分类号: TQ342

文献标志码: A

引文格式: 钱 鑫, 韩卫东, 马洪波, 等. 电化学镀镍对PAN基高模量碳纤维结构及性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(6): 1708-1718. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40167

QIAN Xin, HAN Wei-dong, MA Hong-bo, et al. Effect of electrochemical nickel plating on structure and properties of PAN-based high modulus carbon fibers[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(6): 1708-1718. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40167

由于具有高强度、高模量、耐腐蚀、导电、导热等优异性能, PAN基碳纤维在树脂基复合材料、陶瓷基复合材料、金属基复合材料等得到广泛应用^[1-4]。通过使用碳纤维对金属基体进行增强, 既可以改善复合材料的力学性能, 又可以保持质轻的优势, 使其在航空航天、汽车工业等有着广泛的应用前景^[5-6]。但碳纤维与金属基体之间的润湿性较差^[7], 比如铝基复合材料和铜基复合材料作为最常见两种金属材料, 在碳纤维增强铝基复合材料中, 铝熔体难以充分浸渗碳纤维丝束, 使其与基体界面结合较差, 碳纤维无法起到增强效果^[8], 而碳纤维

与金属铜不反应, 导致界面不浸润^[9], 因而, 碳纤维与金属基体之间的反应惰性极大地限制了碳纤维增强金属基复合材料的领域扩展。

为了有效解决碳纤维与金属基体间的界面结合问题, 通常会对碳纤维表面进行金属镀层处理, 该方法不但可避免碳纤维与金属基体间显著反应, 而且金属镀层碳纤维还可与树脂、橡胶、塑料等非金属材料结合, 制备具有优异透气性、导电性和导热性的新型非金属基复合材料^[10]。此外, 金属镀层碳纤维还可以赋予复合材料其他优异的特性, 如作为导电填料提高聚合物基复合材料的导电性^[10], 提升

基金项目: 宁波市自然科学基金资助项目(202003N4027); 宁波市科技创新2025重大专项(2019B10091); 中科院先导专项(XDA17020405); 浙江省重点研发计划资助项目(2021C01004)

收稿日期: 2021-04-23; **修订日期:** 2021-07-16

通信作者: 张永刚, 正高级工程师, 硕士; 电话: 15058428269; E-mail: zhangyonggang@nimte.ac.cn

复合材料的电子屏蔽性能^[11-13], 利用低电荷转移电阻和高电流密度特性可作为燃料电池电极材料使用^[14-15]等。碳纤维表面金属镀层多以镍、铜为主, 其中铜镀层导电性优于镍镀层, 但其抗氧化性较差^[16], 因此国内外研究焦点多集中在碳纤维表面镍镀领域。碳纤维表面镍镀的方法较多, 主要包括电镀^[4-5, 7, 17]、化学镀^[5, 18-19]、气相沉积^[20]等, 其中电镀法具有设备简单、速度快、成本较低、污染小等优点^[7]。

在有关 PAN 基碳纤维表面镀镍研究中, 国内外学者针对镀镍工艺参数优化开展了深入研究, ZHANG 等^[21]在对碳纤维织物进行镀镍处理时发现在 pH 4.0 的工艺条件下, 可以在碳纤维表面形成均匀致密的镀层; HUANG 等^[22]详细分析了不同的工作负荷、pH 值和镀液温度等参数对碳纤维表面镀镍过程的影响, 发现在温度 70 °C、pH 9.0 条件下制备的镀镍碳纤维具有优异电磁屏蔽效果等。为了提升碳纤维表面的镀镍效率, 吕钊钊等^[8]通过对碳纤维进行预处理并借以超声震荡辅助方法显著提升了镍镀层和碳纤维之间的结合力, 而 LIU 等^[23]发现碳纤维超声前处理有助于提高纤维表面极性官能团的含量, 进而促进碳纤维表面基团与镍离子结合等等。然而, 上述有关碳纤维镀镍研究大多是以拉伸模量 210~240 GPa 的标准模量级碳纤维为研究对象^[1, 5, 7-8, 16, 19, 21-23], 截止目前有关高模量碳纤维表面镀镍研究较少。与标准模量碳纤维相比, 高模量碳纤维具有更高的表面化学惰性, 这会导致在对高模量碳纤维表面进行镀镍时难度显著增加。而 PIEROZYNSKI 等^[24]在对美国 Hexcel 公司标准模量级碳纤维 AS4C 进行镀镍处理后发现, 镀镍后碳纤维拉伸强度降幅高达 38.6%。本研究在以高模量碳纤维作为研究对象时发现, 电化学镀镍处理过程对高模量碳纤维的拉伸强度、拉伸模量等性能影响较小, 该结果说明在对高模量碳纤维进行镀镍处理时, 可能显示出不同于标准模量碳纤维的特性行为。另一方面, 与标准模量级碳纤维相比, 高模量碳纤维含碳量在 99% 以上, 导电性显著优于标准模量级碳纤维, 且纤维直径较细约为 5 μm, 因此在电化学镀镍过程中, 镍层易于在纤维表面发生沉积。

基于上述背景, 本研究主要以 PAN 基高模量

碳纤维为研究对象, 探讨了电化学镀镍处理对高模量碳纤维微观结构和宏观性能的影响规律, 分析了纤维表面电镀作用机制, 希冀为后续高模量碳纤维表面规模化连续镀镍处理提供一定的理论依据。

1 实验

1.1 实验材料与试剂

PAN 基高模量碳纤维为实验室自制, 丝束规格 6k。六水硫酸镍(NiSO₄·6H₂O, 纯度 99.9%)、六水氯化镍(NiCl₂·6H₂O, 纯度 99.9%)以及十二烷基硫酸钠(C₁₂H₂₅·SO₄Na)均购自阿拉丁公司(上海), 硼酸(H₃BO₃, 分析纯)、硝酸(HNO₃, 分析纯)由国药化学试剂有限公司(上海)提供。

1.2 碳纤维表面镀镍处理

镀镍处理前先使用 HNO₃ 进行粗化处理, 其目的在于利用强氧化剂氧化刻蚀改善纤维表面结构, 提高纤维与金属镀层间的结合力^[25]。使用 HNO₃ 对高模量碳纤维进行浸渍处理时, 处理温度和处理时间分别为 60 °C、1 h^[26]。未经处理和 HNO₃ 处理后纤维分别命名为 CF-U(Untreated) 和 CF-O(Oxidized)。碳纤维表面镀镍时电镀溶液可为酸性溶液, 也可选择碱性溶液, 但酸性电镀溶液稳定性更高^[18]。

本研究中电镀液配比: NiSO₄·6H₂O 260 g/L、NiCl₂·6H₂O 60 g/L、H₃BO₃ 40 g/L 和十二烷基硫酸钠 C₁₂H₂₅·SO₄Na 0.1 g/L, 使用稀盐酸对电镀液 pH 值进行调控且稳定为 5。实验时, 使用 DF-101S 恒温加热搅拌器对电镀液进行恒温处理(不搅拌), 保证镀液温度为 25 °C; 随后, 以经打磨并酸洗的 d 5 mm 镍丝为阳极, 以高模量碳纤维为阴极进行电镀处理, 电压为 10 V, 电镀时间分别为 3 min、6 min; 最后, 镀镍碳纤维经去离子水多次清洗后再用无水酒精冲洗, 干燥处理后得到样品。表面镀镍处理 3 min、6 min 后得到纤维样品分别命名为 CF-Ni@3 min 和 CF-Ni@6 min。

1.3 纤维表面结构表征

采用日本 Hitachi 公司 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)研究纤维表面及截面物理形貌, 并分析纤维直径变化; 利用美国 Vecco 公司

Dimension 3100型扫描探针显微镜(SPM)对纤维表面3D、2D物理形貌结构分析;采用Axis Ultra DLDX射线光电子能谱仪(XPS)定性定量分析纤维表面的化学元素及化学结构状态。

1.4 纤维力学性能测试

通过利用德国FAVIMAT+型单丝纤维万能测试仪对碳纤维拉伸强度和拉伸模量等力学性能进行测试,测试过程中在碳纤维束丝中选取1根单丝纤维,单丝长度 ≥ 25 mm,利用金属工具将其放置设备夹具上,随后以0.5 mm/min的速度对纤维进行拉伸直至拉断,通过计算机软件可得到碳纤维力学性能数据。为了保证数据有效性,每个纤维样品力学性能为20根单丝测试均值。

2 结果与讨论

2.1 镀镍前后纤维SEM形貌研究

图1所示为镀镍处理前后碳纤维表面与截面SEM像,其中标注了按照相关标准计算得到的碳纤维直径数值。未处理高模量碳纤维表面存在明显轴向沟槽结构(见图1(a)),该结构与前驱体PAN原丝纺丝过程中的双扩散有关^[2,27-28]。 HNO_3 处理后纤维表面沟槽结构趋于均匀,且纤维直径为4.97 μ m,与处理前相差不大,说明表面 HNO_3 处理并未对纤维本体结构带来明显影响。镀镍处理后纤维表面产生了明显的镍层,当电镀时间为3 min时,电镀镍层相对较薄(见图1(c)),随着时间增至6 min,纤维

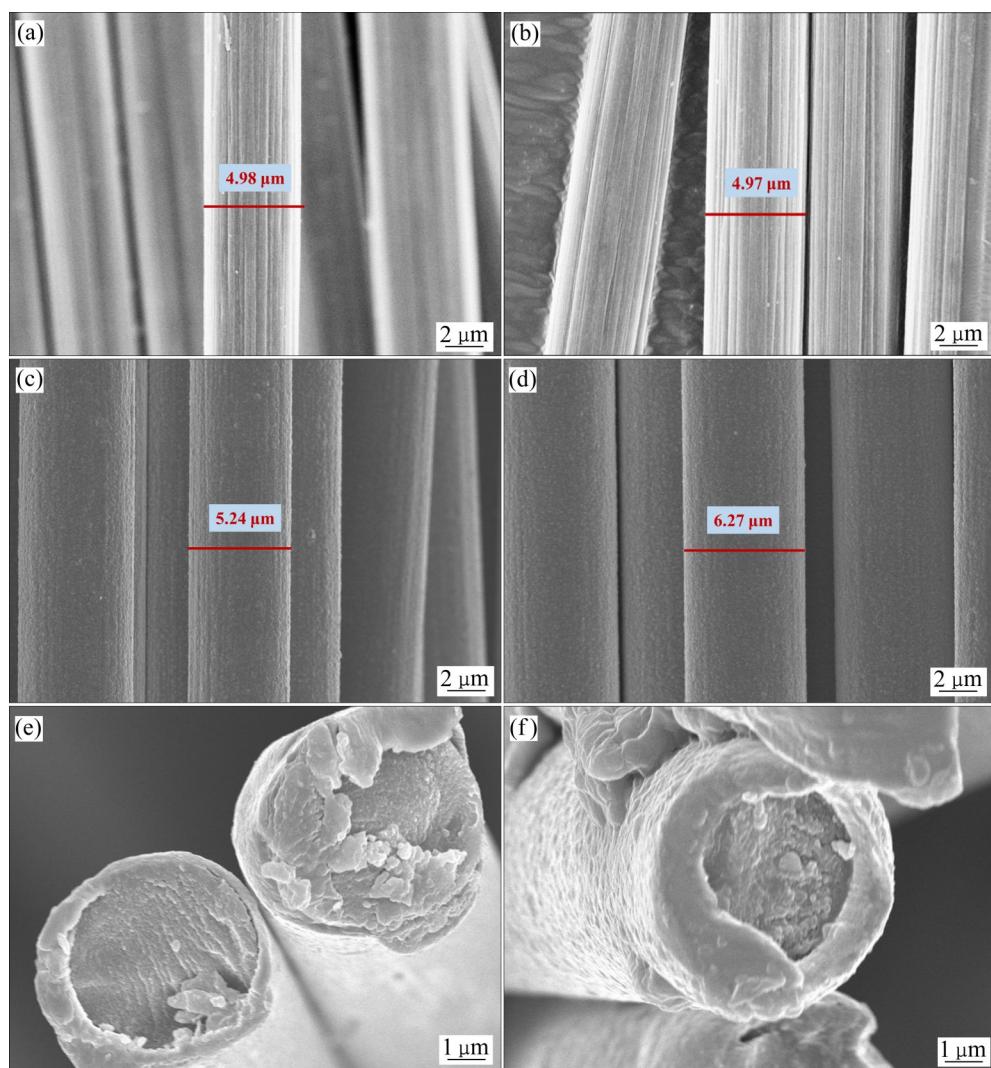


图1 镀镍前后高模量碳纤维SEM像

Fig.1 SEM images of high modulus carbon fibers before and after nickel plating: (a) CF-U; (b) CF-O; (c), (e) CF-Ni@3 min; (d), (f) CF-Ni@6 min

表面被均匀的镍层所覆盖(见图1(d))。与 HNO_3 处理后样品相比, 经过 3 min、6 min 电化学镀镍处理后, 碳纤维直径分别提高到 5.24 μm (增幅 5.4%)和 6.27 μm (增幅 26.2%)。从纤维截面形貌可以看出, 经过 3 min 电镀处理后, 碳纤维与镍层之间几乎无明显空隙, 两者形成了紧密的黏接(见图1(e)), 而经过 6 min 电镀处理后, 纤维表面镍层厚度增加明显且紧紧包覆在纤维表面(见图1(f))。

2.2 镀镍前后纤维 SPM 形貌分析

在镀镍碳纤维的表面物理结构研究中, 国内外研究大多仅仅采用了 SEM 方法^[1, 4, 19, 21-23, 29-30]。利用 SPM 不但可以观察纤维二维形貌, 而且能够显示出纤维的三维结构特征。此外, SPM 在测试前不需要喷金, 因而更能客观地反映出纤维的表面结构。图2所示为电化学镀镍前后高模量碳纤维表面 SPM 的 3D 形貌图, 扫描区间为 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$, 扫描

高度为 80 nm。从图2(a)中可以看出, 未处理 CF-U 样品表面存在明显沟槽结构, 纤维沟槽细小且数量多, 纤维表面颗粒状杂质可能源于高温热处理过程中产生的副产物或后续工艺中吸附的杂质^[31]。 HNO_3 处理的 CF-O 样品表面的初始细小沟槽结构逐渐趋于均匀, 而且纤维表面体积较大的颗粒状杂质也消失(见图2(b))。经过进一步的电化学镀镍处理后, 纤维表面可以观察到均匀分布的金属颗粒(见图2(c)和(d))。

为了详细研究电化学镀镍的处理时间对纤维表面形貌影响, 在 CF-Ni@3 min 和 CF-Ni@6 min 样品 SPM2D 形貌图中选取了一个 800 nm \times 200 nm 区域, 对高模量碳纤维表面的沟槽结构进行了详细表征, 其测试结果如图3 所示。当镀镍时间为 3 min 时, 纤维表面沟槽结构高低不一(见图3(a)), 而当处理时间为 6 min 时, 纤维表面沟槽结构呈规则起伏状, 说明纤维表面镍层形成均匀分布。KIM 等^[29]分析了

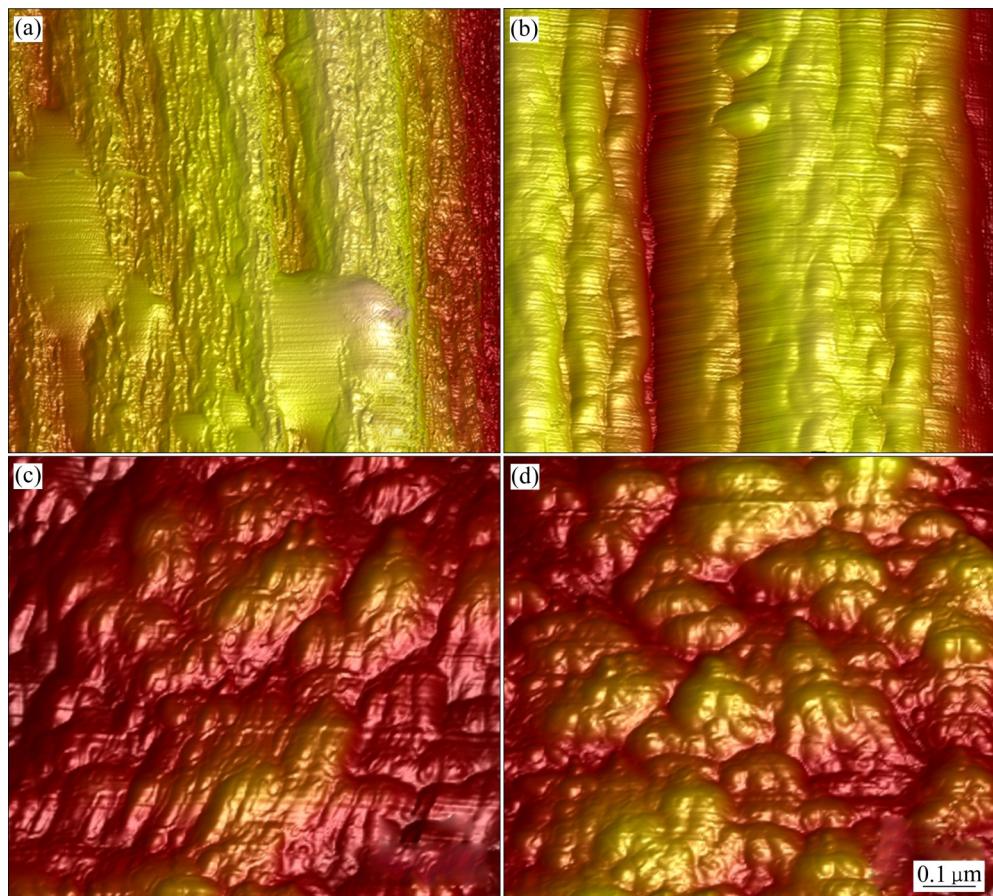


图2 镀镍前后高模量碳纤维 SPM3D 图

Fig. 2 SPM 3D images of high modulus carbon fibers before and after nickel plating: (a) CF-U; (b) CF-O; (c) CF-Ni@3 min; (d) CF-Ni@6 min

碳纤维表面电化学镀镍过程机制，并将其分为填充过程、产生团簇、形成镀层以及镀层厚度增加四个过程。具体过程为：电镀初始阶段，细小的镍颗粒逐渐填充到纤维表面的沟槽内，并形成岛状状态；随后，金属粒子会逐渐结合成大团簇；团簇之间相遇后形成金属层；最后随着时间增加，金属层逐渐形成厚的镀层结构。在本研究中，碳纤维表面电化学镀镍过程则显示出了不同结果：首先，细小的镍颗粒在填充纤维表面沟槽时并未形成规则的岛状结构(见图3(a))；其次，随着电镀时间的增加，纤维表面最终会产生规则的镍颗粒层而非镀层结构。

基于本研究结果推测，高模量碳纤维表面的电化学镀镍可能机理为：首先，高模量碳纤维表面存

在宽度、高度不尽相同的沟槽结构，且存在少量的杂质结构(见图2(a))，在HNO₃处理的氧化刻蚀作用下，纤维表面的杂质得以去除，沟槽结构趋于一致(见图1(b)和2(b))；其次，在电化学镀镍的初始阶段，镍颗粒填充到纤维表面沟槽的速度不尽相同，填充速度快的可能会在相邻沟槽结构间率先形成镍层，其他沟槽结构可能因尚未完全填充，而导致纤维的表面沟槽呈现不规律的高低状结构(见图3(a))；然后，随着电化学处理时间增加，纤维表面会形成具有一定厚度且均匀的镍层；最后，当继续进行电镀处理时，在均匀的镍层表面逐渐形成有规律分布的镍颗粒(见图3(b))。高模量碳纤维表面电化学镀镍预测机理如图4所示。

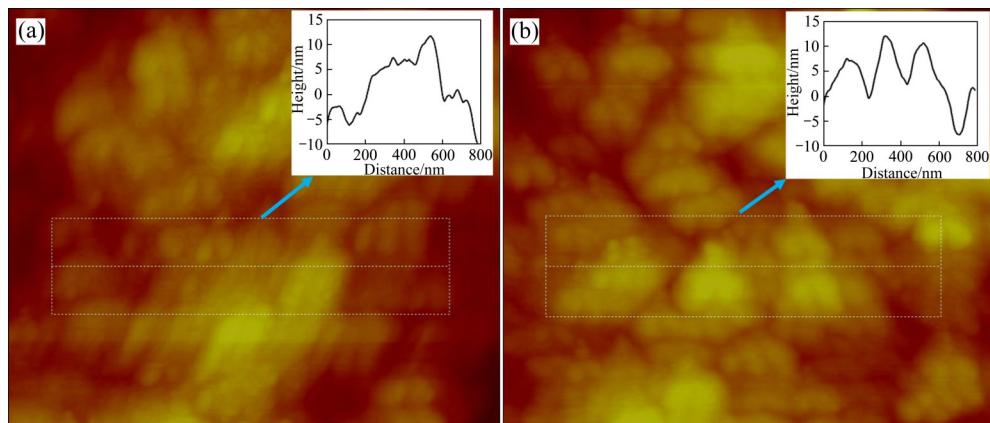


图3 镀镍前后高模量碳纤维SPM的2D图

Fig. 3 SPM 2D images of high modulus carbon fibers before and after nickel plating: (a) CF-Ni@3 min; (b) CF-Ni@6 min

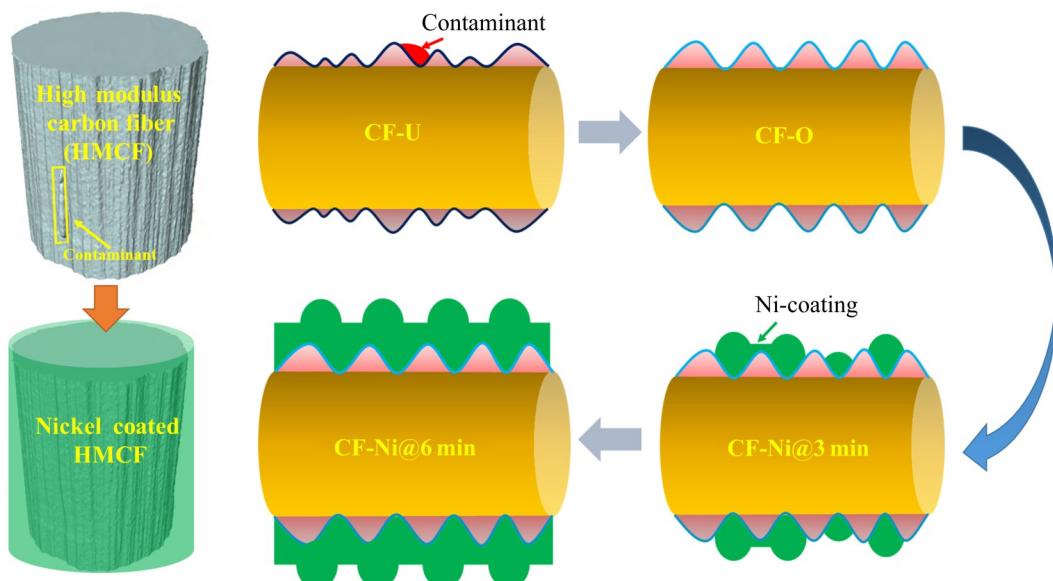


图4 高模量碳纤维表面电化学镀镍机理示意图

Fig. 4 Schematic diagram of electrochemical nickel plating mechanism on high modulus carbon fibers

2.3 镀镍前后纤维 XPS 化学结构分析

利用 XPS 对镀镍前后碳纤维的表面结构进行测试, 不但能够分析纤维表面的化学元素组成, 而且能够反映出镀层与纤维界面间结合情况^[32]。图 5 所示为镀镍前后高模量碳纤维表面 XPS 谱图。从图 5 中可以看出, 未处理 CF-U 样品和 HNO₃ 处理后 CF-O 样品表面主要由 C 元素(C 1s, 284 eV)和 O 元素(O 1s, 532 eV)组成。此外, 纤维表面还存在其他少量元素如 Si 元素(Si 2p, 102 eV)。Si 元素主要来源于碳纤维前驱体 PAN 原丝上油过程中的含硅油剂^[33]。经过电化学镀镍处理后, 在 CF-Ni@3 min 和 CF-Ni@6 min 样品 XPS 谱图结合能为 856 eV 和 68 eV 处出现了对应于 Ni 2p 和 Ni 3p 的特征峰。除 C、O 和 Ni 元素以外, 在镀镍碳纤维表面也检测到其他金属杂质元素如锰元素(Mn, 640 eV), 该元素主要来源于电镀溶液, NiSO₄·6H₂O 和 NiCl₂·6H₂O 中均含有少量的 Mn 等元素, 这些杂质在电解过程中也参与阴极反应并沉积到镀层中^[32]。

表 1 所示为纤维表面元素含量变化。在 CF-U 样品表面 C 含量高达 96.54%, 呈现较高的表面惰性; HNO₃ 处理后 CF-O 样品表面 O 含量比处理前提高了 72.6%, 而 C 含量则出现一定幅度下降, 说明 HNO₃ 处理可显著提高纤维的表面活性。经过电化

学镀镍处理后, 在 CF-Ni@3 min 样品表面, Ni 2p 和 Ni 3p 含量分别为 2.27%、35.88%, 而 C 含量相比 CF-O 样品下降了 51.4%。随着电化学处理时间增加, CF-Ni@6 min 样品表面 Ni 2p 和 Ni 3p 含量相比于 CF-Ni@3 min 样品进一步提高了 66.1%、15.7%。这是因为在高模量碳纤维的电化学镀镍过程中, 镀液 NiSO₄·6H₂O 和 NiCl₂·6H₂O 中的 Ni²⁺会在作为阴极的碳纤维表面发生沉积, 而随着处理时间的增加, Ni 含量也会随之提升。此外, H₂O 在电解作用下会产生 H⁺ 和 O₂, 而 O₂ 可与沉积在纤维表面的 Ni²⁺ 反应生成 NiO, 因此致使 CF-Ni@6 min 样品表面 O 含量较 CF-Ni@3 min 样品提升了 40.6%。

为了详细分析镀镍碳纤维表面化学结构状态, 对镀镍高模量碳纤维表面 XPS O 1s 和 Ni 2p 谱图进行测试, 其结果如图 6 所示。从图 6 中可以看

表 1 不同碳纤维样品纤维表面元素含量表面

Table 1 Surface chemical composition of different fiber samples

Sample	Relative content of chemical elements/%				
	C 1s	O 1s	Ni 2p	Ni 3p	Other
CF-U	96.54	2.88	—	—	0.58
CF-O	94.15	4.97	—	—	0.88
CF-Ni@3 min	45.78	13.19	2.27	35.88	2.88
CF-Ni@6 min	35.68	18.55	3.77	41.53	0.47

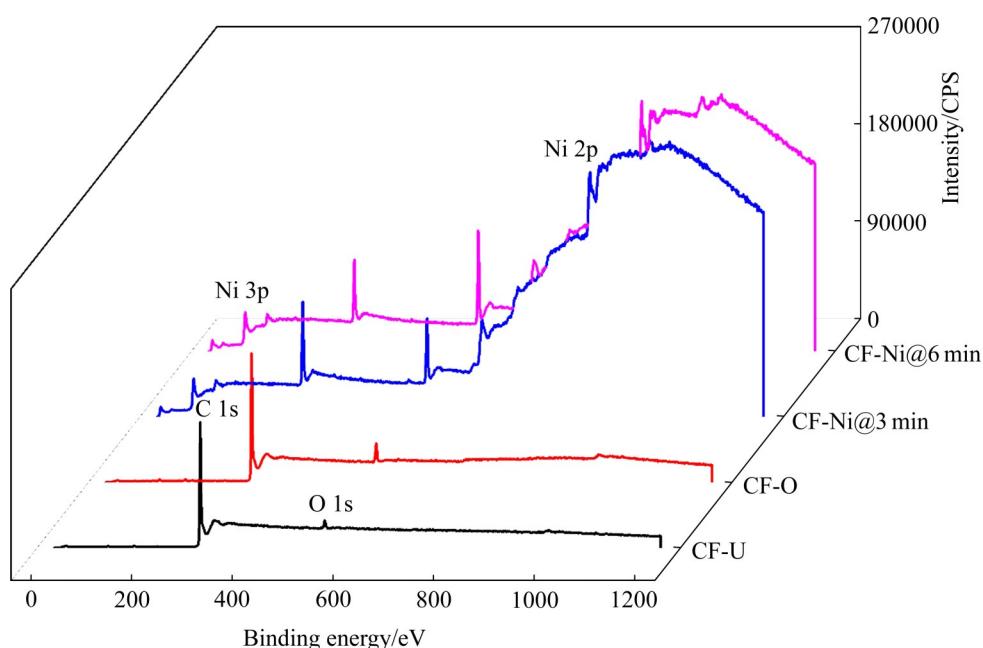


图 5 镀镍前后高模量碳纤维表面 XPS 谱

Fig. 5 High resolution XPS spectra of high modulus carbon fibers before and after nickel plating

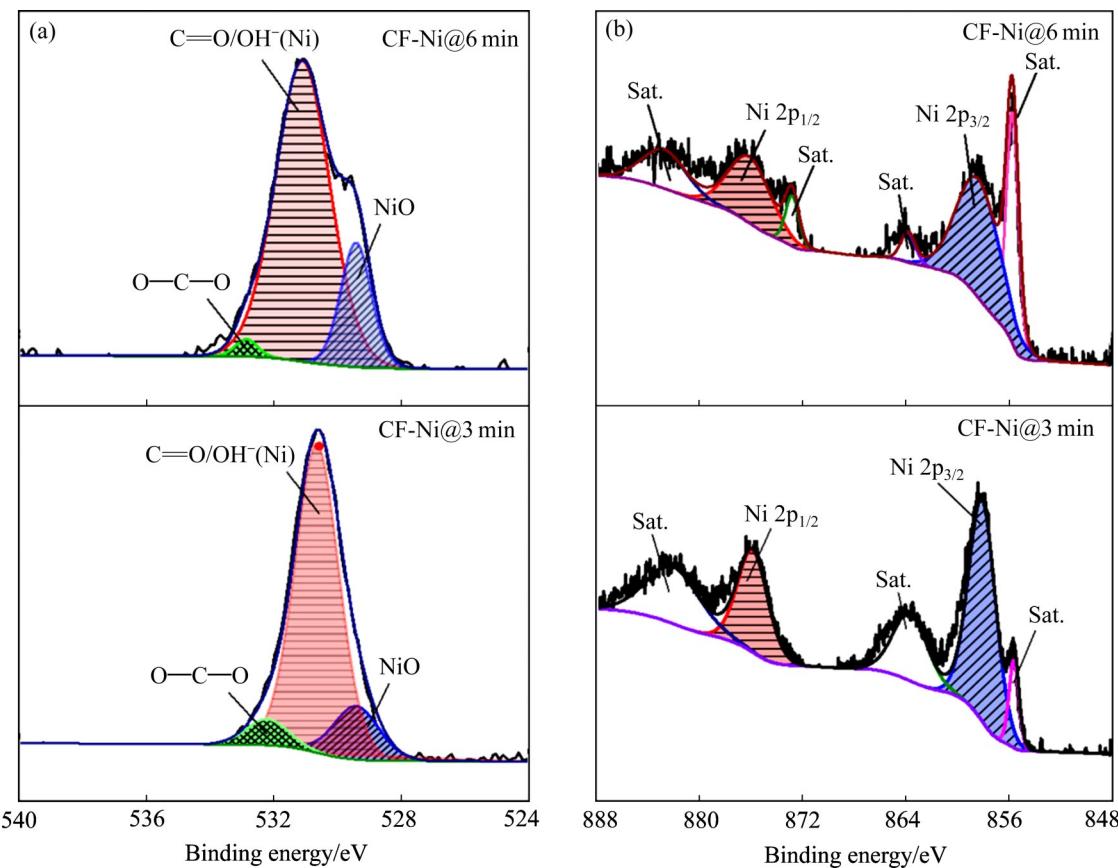


图6 镀镍高模量碳纤维表面XPS O1s和Ni2p谱

Fig. 6 High resolution XPS O 1s(a) and Ni 2p(b) spectra of nickel plated high modulus carbon fibers

出, 镀镍高模量碳纤维O 1s谱图中存在三种基团: C=O(结合能为531.0~531.6 eV)、O—C—O(结合能为532.3~532.8 eV)以及NiO(结合能为529.5 eV)^[4, 34~35]。镀镍高模量碳纤维Ni 2p谱图中则主要存在两种基团: (855.0±0.2) eV和(873.0±0.3) eV分别对应了Ni 2p_{3/2}和Ni 2p_{1/2}官能团。此外, (852.5±0.1) eV处的伴峰(Satellite Peak, Sat.)对应了金属镍结构, (860.6±0.1) eV处的伴峰对应了NiO结构^[36], 而(879.0±0.2) eV和869.7 eV处的伴峰则对应了Ni(OH)₂结构^[32]。CF-Ni@6 min样品与CF-Ni@3 min样品相比, 前者表面的金属镍结构显著增强, 说明随着电化学处理时间增加, 纤维表面Ni元素沉积并演变成金属镍。

2.4 镀镍前后纤维的力学性能

图7所示为镀镍前后高模量碳纤维的力学性能。从图7中可以看出, 与未处理CF-U样品相比, HNO₃处理后CF-O样品的拉伸强度、拉伸模量由处

理前的3.49 GPa、421 GPa降至3.17 GPa、389 GPa, 两者分别下降了9.2%、7.6%。另外, HNO₃处理后碳纤维的力学性能离散性提高, 说明HNO₃处理对纤维力学性能有不利影响。与CF-O样品相比, 经过3 min电化学镀镍处理后, CF-Ni@3 min样品的拉伸强度和拉伸模量出现了小幅增加, 但镀镍处理后碳纤维力学性能的离散性明显下降。而随着电化学处理时间的进一步增加, 与CF-Ni@3 min样品相比, CF-Ni@6 min样品的拉伸强度和拉伸模量又出现了一定幅度的提升; 与CF-O样品相比, CF-Ni@6 min样品的拉伸强度、拉伸模量分别提升了6.6%、2.8%。

作为一种脆性材料, 碳纤维力学性能同样遵循最弱连接理论, 即纤维断裂破坏发生在最大缺陷处^[37~38], 因此碳纤维的力学性能会显著受控于纤维内部缺陷和外部表面缺陷等缺陷结构^[39]。由于高模量碳纤维具有更高拉伸模量, 因此脆性特征愈加明显。对碳纤维表面进行HNO₃处理时, 在HNO₃的

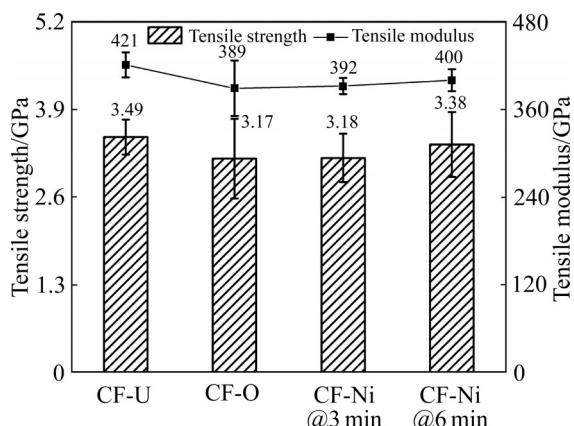


图7 镀镍前后高模量碳纤维的力学性能

Fig. 7 Mechanical properties of high modulus carbon fibers before and after nickel plating

氧化刻蚀作用下, 其表面出现缺陷结构的概率增加, 进而导致碳纤维的力学性能出现下降。而经过电化学镀镍处理后, Ni镀层均匀分布在碳纤维表面, 可以弥补碳纤维表面的缺陷结构, 在外部载荷作用下可抑制应力环境下微裂纹的产生及发展。因此, 经过长时间(6 min)的电化学镀镍处理后, 高模量碳纤维拉伸强度及拉伸模量与HNO₃处理后的样品相比又出现了一定幅度的提升。

3 结论

1) 对PAN基高模量碳纤维表面进行电化学镀镍处理后, 纤维直径大幅提升, 而且镀镍处理后碳纤维与Ni层之间形成了紧密的黏接; 随着处理时间的增加, 纤维表面镍镀层厚度逐渐增加。

2) 镀镍处理后纤维表面Ni含量大幅提升、C含量逐渐下降; 镀镍纤维表面的Ni元素主要以Ni(OH)₂、NiO和金属Ni颗粒状态存在。

3) 经过电化学镀镍处理后, 由于碳纤维表面形成均匀镀层可降低表面缺陷结构, 因而镀镍碳纤维的力学性能与HNO₃处理纤维的力学性能相比有所提升。

4) 初步探讨了PAN基高模量碳纤维表面的电化学镀镍机制, 即在镀镍初始阶段, 镍颗粒填充速度差异造成了纤维表面沟槽呈现不规律的高低结构, 但随着处理时间增加, 纤维表面在形成厚

度均匀的镍层基础上, 逐渐规则沉积了金属镍颗粒。

REFERENCES

- [1] XUE Y, CHEN W, ZHAO Q, et al. Electroless carbon fibers: A new route for improving mechanical property and wettability of composites[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 358: 409–415.
- [2] QIAN X, ZHONG J J, ZHI J H, et al. Electrochemical surface modification of polyacrylonitrile-based ultrahigh modulus carbon fibers and its effect on the interfacial properties of UHMCF/EP composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 164: 476–484.
- [3] SHA J J, LÜ Z Z, SHA R Y, et al. Improved wettability and mechanical properties of metal coated carbon fiber-reinforced aluminum matrix composites by squeeze melt infiltration technique[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(2): 317–330.
- [4] PARK S J, JANG Y S, RHEE K Y. Interlaminar and ductile characteristics of carbon fibers-reinforced plastics produced by nanoscaled electroless nickel plating on carbon fiber surfaces[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 245(2): 383–390.
- [5] 娄卫东, 全新生, 王少峰. 碳纤维表面化学镀镍工艺的研究[J]. 电镀与精饰, 2013, 35(6): 30–34.
- [6] CAI J, CHEN Y, NESTERENKO V F, et al. Effect of strain rate on the compressive mechanical properties of aluminum alloy matrix composite filled with discontinuous carbon fibers[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 485(1/2): 681–689.
- [7] 杨斌, 刘敬萱, 齐亮, 等. 碳纤维表面镀镍工艺研究[J]. 有色金属科学与工程, 2016, 7(5): 49–54.
- [8] YANG Bin, LIU Jing-xuan, QI Liang, et al. Surface nickel plating on carbon fiber[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2016, 7(5): 49–54.
- [9] 吕钊钊, 沙建军, 祖宇飞, 等. 碳纤维表面超声振荡辅助电镀镍涂层工艺及其参数的影响规律[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(3): 571–579.
- [10] LÜ Zhao-zhao, SHA Jian-jun, ZU Yu-fei, et al. Influences of electroplating parameters on deposition of Ni coatings on

- carbon fibers by electroplating technique assisted with ultrasonic vibration[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(3): 571–579.
- [9] 朱佳敏, 陈卓, 方华婵, 等. 短碳纤维/铜复合材料的制备及其组织和性能[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(12): 2875–2885.
- ZHU Jia-min, CHEN Zhuo, FANG Hua-chan, et al. Preparation, microstructure and properties of SCF/copper composites[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(12): 2875–2885.
- [10] LIM S J, LEE J G, HUR S H, et al. Effects of MWCNT and nickel-coated carbon fiber on the electrical and morphological properties of polypropylene and polyamide 6 blends[J]. *Macromolecular Research*, 2014, 22(6): 632–638.
- [11] LEE S H, KIM J Y, KOO C M, et al. Effects of processing methods on the electrical conductivity, electromagnetic parameters, and EMI shielding effectiveness of polypropylene/nickel-coated carbon fiber composites[J]. *Macromolecular Research*, 2017, 25(9): 936–943.
- [12] CHEN X, WANG X, LI L D, et al. Preparation and microwave absorbing properties of nickel-coated carbon fiber with polyaniline via in situ polymerization[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 27(6): 5607–5612.
- [13] WANG R, YANG H, WANG J, et al. The electromagnetic interference shielding of silicone rubber filled with nickel coated carbon fiber[J]. *Polymer Testing*, 2014, 38: 53–56.
- [14] LUO S, HE Z. Ni-coated carbon fiber as cathode material for microbial fuelcells[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 222: 338–346.
- [15] PIEROZYNSKI B, SMOCZYNSKI L. Electrochemical corrosion behavior of nickel-coated carbon fiber materials in various electrolytic media[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(8): C427–C436.
- [16] XI X, CHUNG D D L. Effect of nickel coating on the stress-dependent electric permittivity, piezoelectricity and piezoresistivity of carbon fiber, with relevance to stress self-sensing[J]. *Carbon*, 2019, 145: 401–410.
- [17] HUA Z, LIU Y, YAO G, et al. Preparation and characterization of nickel-coated carbon fibers by electroplating[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2012, 21(3): 324–330.
- [18] 蒋文婷, 李国栋, 杨娟, 等. 化学镀镍(SCF-Ni)短炭纤维增强铝基复合材料的显微组织与力学性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2020, 25(2): 148–156.
- JIANG Wen-ting, LI Guo-dong, YANG Juan, et al. Microstructure and mechanical property of aluminum matrix composite strengthened by short carbon fiber with Ni-coating (SCF-Ni)[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2020, 25(2): 148–156.
- [19] 乔英铭, 甘春雷, 曲迎东, 等. 工艺参数对连续碳纤维表面电磁搅拌化学镀镍的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(5): 325–334.
- QIAO Ying-ming, GAN Chun-lei, QU Ying-dong, et al. Effect of technological parameters on electroless nickel plating of continuous carbon fiber surface with electromagnetic stirring[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(5): 325–334.
- [20] FARES M, DEBILI M Y. NiO formation by simple air oxidation of nickel coated carbon fibers[J]. *Journal of Advanced Microscopy Research*, 2016, 11(2): 127–129.
- [21] ZHANG J, LIU S, LIU J, et al. Electroless nickel plating and spontaneous infiltration behavior of woven carbon fibers[J]. *Materials & Design*, 2020, 186: 108301.
- [22] HUANG C Y, PAI J F. Optimum conditions of electroless nickel plating on carbon fibres for EMI shielding effectiveness of ENCF/ABS composites[J]. *European Polymer Journal*, 1998, 34(2): 261–267.
- [23] LIU S, QIAO X, LIU W, et al. Mechanism of ultrasonic treatment under nickel salt solution and its effect on electroless nickel plating of carbon fibers[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 52: 493–504.
- [24] PIEROZYNSKI B, MIKOŁAJCZYK T, TUREMKO M. Influence of nickel electrodeposition on tensile strength of carbon fibre tow material[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2013, 8(11): 12273–12277.
- [25] 卢丹丽, 何志平. 碳纤维化学镀镍工艺及应用研究进展[J]. 中国陶瓷, 2019, 55(4): 7–12.
- LU Dan-li, HE Zhi-ping. Progress in technology and application of electroless nickel-plated carbon fiber[J]. *China Ceramics*, 2019, 55(4): 7–12.
- [26] WANG X, QIAN X, ZHANG Y, et al. Surface oxidation of PAN-based ultrahigh modulus carbon fibers (UHMCFs) and its effect on the properties of UHMCF/EP composites[J]. *Carbon Letters*, 2021, 31(3): 449–461.
- [27] YU M, XU Y, WANG C, et al. Heredity and difference of multiple-scale microstructures in PAN-based carbon fibers and their precursor fibers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125: 3159–3166.
- [28] QIAN X, ZHI J, CHEN L, et al. Effect of low current density

- electrochemical oxidation on the properties of carbon fiber-reinforced epoxy resin composites[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2013, 45(5): 937–942.
- [29] KIM B J, CHOI W K, UM M K, et al. Effects of nickel coating thickness on electric properties of nickel/carbon hybrid fibers[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 205(11): 3416–3421.
- [30] KAR K K, SATHIYAMOORTHY D. Influence of process parameters for coating of nickel-phosphorous on carbon fibers[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, 209(6): 3022–3029.
- [31] QIAN X, ZHANG Y G, WANG X F, et al. Effect of carbon fiber surface functionality on the moisture absorption behavior of carbon fiber/epoxy resin composites[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2016, 48(12): 1271–1277.
- [32] 华中胜, 姚广春, 马 佳, 等. 碳纤维表面镍镀层的 XPS 分析[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(1): 165–170.
HUA Zhong-sheng, YAO Guang-chun, MA Jia, et al. XPS analysis of nickel layers on carbon fibers[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(1): 165–170.
- [33] QIAN X, WANG X, OUYANG Q, et al. Surface structural evolvement in electrochemical oxidation and sizing and its effect on carbon fiber/epoxy composites properties[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2012, 31(15): 999–1008.
- [34] PARK S J, SHIM G H, KIM H Y. NO removal of Ni-electroplated activated carbon fibers[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 291(2): 585–587.
- [35] WANG X, HU J, LIU W, et al. Ni-Zn binary system hydroxide, oxide and sulfide materials: Synthesis and high supercapacitor performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(46): 23333–23344.
- [36] COLIN S, BECHE E, BERJOAN R, et al. An XPS and AES study of the free corrosion of Cu-, Ni- and Zn-based alloys in synthetic sweat[J]. *Corrosion Science*, 1999, 41(6): 1051–1065.
- [37] TAGAWA T, MIYATA T. Size effect on tensile strength of carbon fibers[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1997, 238(2): 336–342.
- [38] TANAKA F, OKABE T. 1.4 Historical review of processing, microstructures, and mechanical properties of PAN-based carbon fibers[M]//*Comprehensive Composite Materials II* (Volume 1). Amsterdam: Elsevier, 2018: 66–85.
- [39] HE D, SOO V K, STOJCEBSKI F, et al. The effect of sizing and surface oxidation on the surface properties and tensile behaviour of recycled carbon fibre: An end-of-life perspective[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 138: 106072.

Effect of electrochemical nickel plating on structure and properties of PAN-based high modulus carbon fibers

QIAN Xin, HAN Wei-dong, MA Hong-bo, ZHANG Yong-gang

(National Engineering Laboratory for Carbon Fiber Preparation,
Ningbo Institute of Material Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: Electrochemical nickel plating was conducted on the surfaces of PAN-based high modulus carbon fibers. The evolutions of physical and chemical structures of the fiber surface before and after treatment were studied by SEM, SPM and XPS. The effects of nickel plating process on the mechanical properties of the fiber were also analyzed. The results show that the HNO_3 treatment prior to nickel plating can make the initial groove structure of fiber surface more uniform, which is beneficial to the nickel plating on the fiber surface. Compared with HNO_3 treated fibers, the diameters of Ni-plated carbon fibers increases by 5.4% and 26.2%, respectively. After electrochemical plating treatments of 3 min and 6 min, there are nickel particles obviously shown up on the fiber surfaces. The nickel element on the fiber surface mainly exists in the form of Ni(OH)_2 , NiO and Ni particles. With the increase of nickel layer thickness, the defects of the fiber surface are improved, and the mechanical properties of nickel-plated fibers reveal a certain extent increases compared with those of HNO_3 treated samples.

Key words: high modulus carbon fibers; nickel electroplating; diameter; chemical structure

Foundation item: Project(202003N4027) supported by the Key Project of Natural Science Foundation of Ningbo, China; Project(2019B10091) supported by the Science and Technology Innovation 2025 Major Project of Ningbo, China; Project(XDA1702040) supported by the Strategic Priority Research of Program of Chinese Academy of Sciences, China; Project(2021C01004) supported by the Key Research and Development Program of Zhejiang Province, China

Received date: 2021-04-23; **Accepted date:** 2021-07-16

Corresponding author: ZHANG Yong-gang; Tel: +86-15058428269; E-mail: zhangyonggang@nimte.ac.cn

(编辑 何学锋)