

基于电泳沉积法碳纤维表面改性的研究进展及应用

李 娜¹, 李晓屿¹, 黄玉东², 刘 丽², 程曼芳¹, 王彩凤^{1*}

(1. 辽宁石油化工大学, 抚顺 113001; 2. 哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150001)

摘要:近些年来,碳纤维(CF)由于具有优异的力学性能,被用作复合材料的增强体。但 CF 表面缺少极性基团,呈现化学惰性,使 CF 与树脂(EP)之间的界面粘结性能较差。为了改善该问题,需要对 CF 表面进行改性。氧化石墨烯(GO)和碳纳米管(CNT)具有大的比表面积,且表面含有大量的极性基团,将二者引入 CF 表面,可以有效改善 CF 与 EP 之间的界面问题。利用电泳沉积技术成功地制备了 GO 和 CNT/EP 复合材料,并显示出各种优异的界面性能。本文对国内外通过电泳沉积方法在 CF 表面沉积 CNT 和 GO 的改性以及电泳沉积 GO 和 CNT 的应用现状进行了综述和分析,并在此基础上,对电泳沉积碳纳米材料改性 CF 的研究趋势及前景进行展望。

关键词:电泳沉积; 氧化石墨烯; 碳纳米管; 碳纤维; 表面改性

引言

碳纤维(CF)作为一种高性能纤维,具有优异的比强度和刚度、低热膨胀、高模量、高耐磨性、抗腐蚀性,使 CF 广泛应用于航空航天、运输、致动器、传感器、燃料电池、雷达吸收材料、风轮机叶片、电磁干扰屏蔽等悬挂运动物品中使用的先进工程材料^[1~3]。

CF/环氧树脂(EP)复合材料优异的力学性能以及其稳定的工艺,被广泛应用于航空航天、军事国防等领域^[4]。CF 的性能、EP 的性能、以及 CF 与 EP 之间界面性能决定着 CF/EP 复合材料性能的好坏。界面是 CF 与 EP 之间存在的重要结构,良好的界面结合可以有效地传递载荷,进而增强 CF/EP 复合材料的力学性能^[5]。然而,CF 表面缺少极性基团,化学活性低,呈现化学惰性,使 CF 与 EP 之间润湿性差,界面粘结性能较弱^[6,7]。对 CF 表面进行处理,提升 CF 与 EP 基体之间的粘结强度,充分发挥 CF 的增强体作用,对于提升复合材料性能具有重要的意义。目前,对 CF 表面进行改性的方法有很多,例如氧化法^[8~12]、表面涂层法^[13,14]、表面聚合物接枝法^[15~18]、表面沉积法^[19~21],这些方法虽然可以改善 CF 与 EP 之间界面粘结性能,但往往会对 CF 的拉伸强度造成一定的损伤,影响其力学性能。为此,需要探索一种在不损伤 CF 拉伸强度的前提下改善界面粘结性能的方法。

近些年来,氧化石墨烯(GO)和碳纳米管(CNT)作为碳纳米材料的代表成为现在 CF 表面改性材料的研究热点。GO 和 CNT 具有大的比表面积,且表面含有大量的极性基团。将二者引入到 CF 表面,一方面可以增加 CF 的比表面积,使得 CF 与 EP 的接触面积变大,增强了 CF 与 EP 基体之间的机械连锁作用;另一方面,引入极性基团增强了 CF 的表面能,改善了 CF 与 EP 基体之间的润湿性。有研究者通过化学气相沉积^[22]、电泳沉积^[23~25]等方法将 GO 和 CNT 引入到 CF 表面进行改性,化学气相沉积法可以有效提高 CF 的性能,但成本过高,不利于在工业化大规模使用。

本文主要介绍电泳沉积方法。电泳沉积法具有成本低、效率高、无污染等优势,对于 CF 表面改性具有重要的研究价值。通过对国内外的电泳沉积方法在 CF 表面沉积 CNT 和 GO 的改性方法及电泳沉积

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.02.004

收稿:2019-12-24;修回:2020-12-11;

基金项目:辽宁省教育厅科学研究经费项目(L2019041);

作者简介:李娜(1995-),在读硕士研究生,主要从事碳纤维表面改性方面的研究。E-mail:1652421828@qq.com;

* 通讯联系人:王彩凤(1988-),女,副教授,主要从事碳纤维表面改性以及树脂基复合材料增强增韧方面的研究。E-mail:wcf21xy@163.com.

GO 和 CNT 的应用现状进行了综述和分析,并在此基础上,对电泳沉积碳纳米材料改性 CF 的研究趋势及前景进行展望。

1 电泳沉积碳纳米材料

1.1 电泳沉积 CNT

CNT 作为一种纳米材料,具有大的比表面积和优异的电化学性能^[26]。将 CNT 引入到 CF 表面,可以增加 CF 的表面粗糙度,使得 CF 与 EP 基体之间的机械啮合能力得到增强^[27,28]。经过修饰后的 CNT 含有许多活性基团,与 EP 基体以共价键相结合,提高应力传递。CNT 沉积 CF 的研究有许多,按其溶剂分可分为两大类:水溶剂和醇溶剂。

水作溶剂时,沉积效果不是太理想,需要加入其它化合物或其它操作协助,才能更好地改善力学性能。Sui 等^[29]采用了电泳沉积,将 CNT 沉积到 CF 上。用丙酮溶液将 CNT 进行氧化处理,再利用混酸(硝酸、硫酸)对 CF 进行酸化预处理。将水作为电泳液溶剂,超声处理 7min,沉积电压为 24V,沉积时间为 7min。如图 1 所示,经过丙酮回流后,CF 表面覆着的聚合物消失,可以观察到沟槽。通过调整沉积时间,可以改变 CNT 涂层厚度。实验结果表明,该方法沉积 CNT 改性使得纤维/基体的界面形成过渡层,复合材料的残余抗弯强度提高了 4.5%,层间剪切强度提高了 33.3%,进而改善复合材料的成品率。但 7min 时,有部分团聚,对界面性能有所恶化。Yan 等^[21]通过电泳沉积在 CF 表面沉积 Cu 和 CNT。用 CuSO_4 溶液和 H_2SO_4 溶液进行预处理,以水为电泳液溶剂,沉积电压为 1V,沉积时间分别为 30min、60min、90min,探究沉积时间对 CNT 沉积效果的影响。如图 2 所示,由于铜的存在,Cu 会和 CNT 构成了相互连接的网络,形成连续的热传导途径,显著提高 CF 表面的比表面积和粗糙度,促进了热性能和界面性能的改善。与 CF/EP 复合材料相比,CNT-Cu-CF/EP 复合材料的导热系数提高 292%。随着沉积的时间延长,CNT-Cu-CF/EP 复合材料层间剪切强度提高到 60.72MPa,与 CF/EP 复合材料相比,提高了 39.5%。虽然 CNT 的沉积量较多且均匀,改善了团聚现象,但沉积时间较长。邓超^[30]采用电泳沉积的方法,在 CF 表面沉积 CNT。先用混酸对 CF 进行酸化处理,水为溶剂,超声一段时间,20V 电压沉积 20min,在 CF 表面成功沉积 CNT。将超声引入到电泳沉积中,提高了 CNT 沉积数量以及质量,缓解了电泳沉积过程中水的电解作用,减少团聚现象,使得 CNT 分散均匀,改善了电泳沉积的效果。经过处理后的 CF,引入大量活性基团,表面粗糙度增加,表面自由能提升 57%。与未沉积 CNT 的 CF 相比,复合材料层间剪切强度提高 58.6%,吸水率下降 61.3%。将超声引入,成功解决了 CNT 团聚的问题,且沉积时间较短,是一个有效的电泳沉积方法。

醇作溶剂时,CNT 沉积到 CF 表面,可以明显看出 CNT 分布得十分均匀,结构规整,可有效提高界面性能。阿诺娜^[31]通过电泳沉积法,将 CNT 沉积到 CF 表面。沉积电压为 50V,沉积时间为 15min,电解液为 0.05mg/mL $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 乙醇溶液,进行电泳沉积。以乙醇作为溶剂,使得 CNT 均匀地分散到其中,使得沉积 CF 表面的 CNT 层次明显,分布均匀且结构规整。实验结果表明,由于 CNT 分散均匀,移动速率较快,立向沉积到 CF 表面,使得层间剪切强度增强,拉伸强度为 436.36MPa。与未处理的 CF 相比,拉伸强度提高 1.4 倍。

1.2 电泳沉积 GO

GO 是一种新型碳材料,因其比表面积大、质量轻、拉伸强度较大等特点,广泛应用于生物、电子、航空等诸多领域,成为当下研究的热点^[32~34]。GO 沉积到 CF 表面,增大了纤维与 EP 基体的接触面积,改善纤维与 EP 之间的机械咬合能力^[35]。由于 GO 具有大量活性基团,提高了 CF 与 EP 基体之间的相互作用和界面强度。由于电泳沉积过程中的悬浮液的组成不同,使得 GO 所带电荷不同,CF 作为不同的电极,分为阴极电泳沉积 GO 和阳极电泳沉积 GO。

阴极电泳沉积 GO,通过加入 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 等化合物,配制具有正电荷的电泳液,赋予 GO

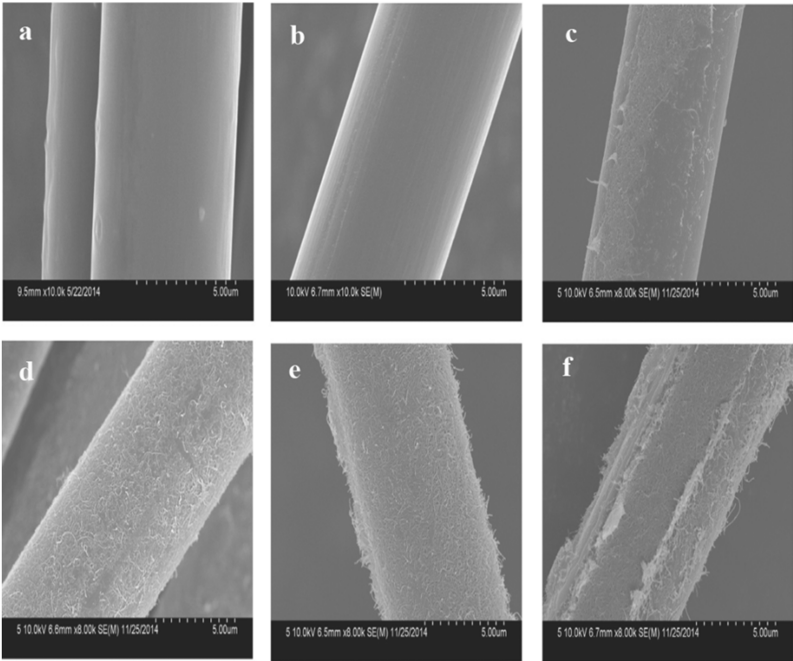


图 1 CF (a), 脱浆 CF (b), OCNTs-CF1 (c), OCNTs-CF3(d), OCNTs-CF5(e), OCNTs-CF7(f)^[29]
Figure 1 SEM images of as-received CF(a), desized CF(b), OCNTs-CF1(c), OCNTs-CF3(d),
OCNTs-CF5(e), OCNTs-CF7(f)^[29]

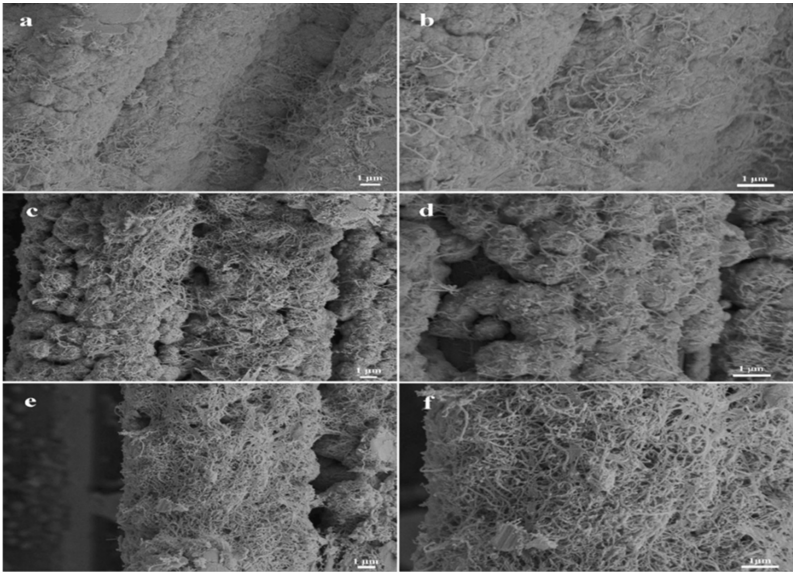


图 2 20min (a,b), 40min (c,d), 60min (e,f)的 CNTs-Cu-CF 的 SEM 图像^[21]
Figure 2 SEM morphologies of CNTs-Cu-CF with different time 20min (a,b), 40min (c,d) and 60min (e,f)^[21]

正电性,使其沉积到作为负极的 CF 表面。Quezada 等^[36]采用阴极电泳沉积法,在 CF 表面制备 GO 膜作为防腐涂层。将 Ca^{2+} 吸附到 GO 上, Ca^{2+} 与酸性 π 电子具有良好的协同作用,与 GO 的 sp^2 结构起交叉作用,使其带有正电荷,GO 将在阴极上发生电泳沉积。制备的氧化石墨烯氧化膜的腐蚀速率是碳钢的 3 倍,电荷转移使得电阻从 84Ω 增加到 406Ω 。该法增加了 GO 薄膜与 CF 表面的粘着性,但 GO 沉积的不够均匀。Wang 等^[37]采用超声辅助阴极电泳沉积法,将 GO 分散到异丙醇溶液中,加入等量的

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,使得 GO 带正电。CF 作负极,石墨板作正极,160V 电泳沉积 GO,150℃ 热退火处理。该方法通过引入超声有效地改善了 GO 沉积不均匀的问题,在 CF 表面均匀地沉积一层 GO。沉积 GO 后,CF 表面含有较多含氧官能团,接触角明显减小,表面能增加。经热退火后,复合材料的剪切强度从 56.1MPa 提高到 79.5MPa,提高 27.6%,拉伸强度也提高 34.58%。

阳极电泳沉积 GO,通过加入 NaOH 等化合物配制具有负电荷的电泳液,赋予 GO 负电性,使其沉积到作为正极的 CF 表面。Jiang 等^[38]采用电化学氧化与阳极电泳沉积相结合连续过程,改善 CF/EP 复合材料的力学性能。以 NH_4HCO_3 为电解质溶液,对 CF 进行电化学氧化处理,得到 OCF。加入 0.1mol/L 的 NaOH 溶液,使得 GO 带负电性,石墨板为负极,CF 作正极,通过电泳沉积的方法将 GO 沉积到 OCF 表面。与未处理的 CF 相比,OCF 表面粗糙且具有较多活性含氧官能团,与 GO 表面部分氧化基团发生化学反应,形成共价键作用。虽然该方法可以增强 EP 基体与纤维之间的界面粘结性能,但复合材料的层间剪切强度仅仅提高 12.8%。Lee 等^[39]采用阳极电泳沉积将 GO 包覆在 CF 上。将 GO 分散到水中,用 1mol/L NaOH 调节 pH 为 11.23,进行电泳沉积。GO 带负电后,具有很高的电迁移率。GO 具有较多含氧官能团,增加了 CF 表面的极性。该法沉积的 GO 涂层有效防止和延迟了 CF/EP 基体上的裂纹扩展,但复合材料的层间剪切强度(ILSS)仅提高 14%。Deng 等^[24]利用超声辅助电泳沉积法,将 GO 分散到水中,加入 0.1mol/L NaOH 溶液,使得 GO 悬浮液的 pH 为 10。如图 3 所示,将 CF 作正极,不锈钢板作负极,20V 电压下电泳沉积。将 GO 沉积到 CF 表面后,增加了 CF 的比表面积,引入了更多极性基团,提高表面自由能。该法将超声波引入后,不仅可以降低水解的几率,还有助于 GO 沉积得更加均匀,大幅提高 CF/EP 复合材料的力学性能,与未处理的 CF/EP 复合材料相比,IFSS 提高了 55%。

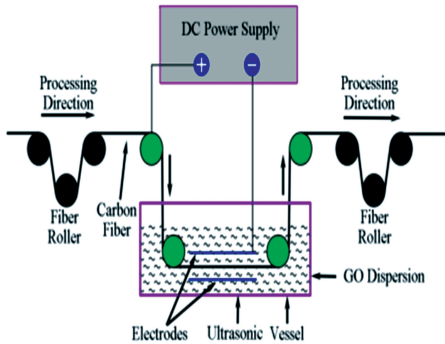


图 3 电泳沉积实验装置图^[24]

Figure 3 Diagram of electrodeposition experimental device^[24]

电泳沉积 GO 和 CNT 具有不同的优势。电泳沉积 CNT 可以大幅增强 CF 的比表面积,引入大量官能团,增强 CF 与 EP 之间的润湿性。电泳沉积 GO 后,GO 与 CF 之间存在化学连接,使 CF 与 EP 之间形成良好的界面,在界面处的机械啮合作用更强;另一方面使 CF 从 EP 中拔脱出的能量增加,提高界面剪切强度和复合材料力学性能。电化学沉积 GO 和 CNT 的反应条件存在差异,时间长短不同,溶剂种类不同,用途也不同,具体电泳沉积参数见表 1。沉积时间有长有短,溶剂为水、醇、氢氧化钠,有的适合工业化生产,有的适合理论研究,应根据实际情况的需求,来制备所需的增强体。

2 电泳沉积碳纳米材料的应用

2.1 电泳沉积 CNT 的应用

近 20 年前,首次从 CNT 中检测到场致发光(EL),EL 是焦耳加热引起的黑体辐射(Br),效率为 10^{-63} ,应用于电流驱动的 CNT 白炽灯^[40]。这些 CNT 白炽发射器表现出超高响应速度,是传统白炽发射器和发光二极管(LED)的 10 倍和 100 倍,可用来制作高速 CNT 的光学连接器或耦合器^[41]。CNTBR

表 1 各样品电泳沉积参数

Table 1 The parameters of electrophoretic deposition for each sample

样品	浓度 /(mg·mL ⁻¹)	电压 /V	时间 /min	溶剂	ILSS 增加率 /%
1. CNT/CF	0.3	24	7	水	33.3
2. CNT/CF	0.25	1	60	水	39.5
3. CNT/CF	0.1	20	20	水	58.6
4. CNT/CF	0.05	50	15	乙醇	57.8
5. GO/CF	0.1	160	1	异丙醇	27.6
6. GO/CF	0.1	20	30	NaOH	12.8
7. GO/CF	0.3	30	5	水	14
8. GO/CF	0.1	20	20	NaOH	55

通常与载流子辐射复合(CRR)共生,在 BR 背景上叠加了几个特定发射峰。这些 EL 峰与 CNT 纳米发射器“最佳发射波长”相对应,构思了 CNT-FET 发射器、CNT p-n 二极管发射器、混合动力 SWCNT EL 纳米发射体等结构来改善它们的发射特性。

2.1.1 CNT-FET 发射器 第一个完整的 CNTEL 纳米发射器是在 S-SWCNT 场效应的双极操作下的晶体管(FET)结构,其中两种类型的载流子(电子和空穴)分别通过肖特基势垒,在两个相对的金属-纳米管结同时注入到衬底上,且并未掺杂 SWCNT^[42]。通过将栅极电压(V_g)调节为漏极和源极电压之间的值(V_d)来实现双极操作,用长、短沟道 s-SWCNTs 对双极 CNT-FET 发射体的 EL 测量。结果表明,CRR 和 Br 分别由声子散射过程和光学声子散射过程决定^[43]。在载流子-声子散射过程中,载流子能量耗散,导致低效率和宽的 EL 光谱。可以通过改变 V_g 和 V_d 来调节长沟道 s-SWCNTs 中的 EL 点位置(双极域)。将顶部栅极聚合物代替传统的栅极氧化物,可以显著改善外部量子效率(EQE)和 EL 光谱;当使用电解质代替传统的栅极氧化物,降低 EL 的 V_g 和 V_d 的阈值,可以激活更强的激子(三体激子)发射,进而扩展了 CNT 发射频带^[44]。

2.1.2 CNT p-n 二极管发射器 对于 CNTEL 纳米发射器,也考虑了 p-n 二极管结构。CNT 中的人工的 p-型和 n-型掺杂区域是采用各种方式以产生具有内置电场和耗尽区的 p-n 结。在 CNT 接触电极上没有施加外电压的情况下,CNT p-n 二极管存在 p-n 结的耗尽区,但 FET 不具有该结构^[45]。通过施加相反的偏压,耦合到 Al₂O₃ 覆盖的 s-SWCNT 的不同区域的两个分裂顶栅电极上,实现静电掺杂,产生存在 p 型区和 n 型区二极管结构。与 FET 结构相比,该结构的功耗降低幅度可达 1000 倍,阈值电流几乎为零,载流子对光子转换效率高得多^[46]。EL 光谱线宽可降低到 8mev 左右,表明加热和状态混合效应可以忽略不计,但对于单个 m-SWCNTs,EL 线宽将高达 100meV^[47]。另一种双末端 CNT 二极管结构是在 s-SWCNT 的两端处使用非对称金属接触形成的^[48]。这两种不对称金属分别具有接近 s-SWCNT 的价带和导带的费米能级,在 CNT 末端相应地形成电子和空穴富集区,从而产生模拟 p-i-n 结或二极管。Kashminskaya 等^[49]证明 SWCNT 应当是单光子源,这两种不对称金属分别具有接近 s-SWCNTs 价带和导带的费米能级,从而在两端形成相应的富电子和空穴区,形成类似的 p-i-n 结或二极管。

2.1.3 混合动力 SWCNT EL 纳米发射体 CNT EL 通常都是宽光谱的,这种宽光谱线在实际应用是不理想的。鉴于此,结合 CNT EL 发射体和各种微纳米腔的混合结构,可以有效解决该问题。SWCNTs 是活性材料,腔模控制输出谱线宽度^[50]。将双极性 SWCNTFET 和 1/2 法布里-珀罗(F-P)光子微腔组合,在其中沉积 CNT 形成混合结构,辐射速率可以提高 4 倍^[51]。此外,将各种光子纳米腔(PNCS)引入也是一个很好的解决方案。CNT 在特定位置穿过 PNCS,CNTEL 被横向耦合到 PNCS 中,耦合效率不低于 60%。将 PNCS 与 SWCNTTEL 耦合在纳米桥波导中间,允许对称检测两个超导纳米线单光子探测器

(SNSPDS)。实验结果分析揭示了 S-SWCNTs 中的光子反聚束效应,它是靠 S-SWCNT 的单光子发射,是一种电驱动的单光子源。将该纳米级波导升级为空气悬浮光子晶体纳米束空腔(PCNBC)时,输出光谱线宽减小到大约 1.3nm,并且极大地增强了输出强度^[52]。

2.2 电泳沉积 GO 的应用

1808 年,Ruess 发现了 EPD,并于 1933 年实际应用于在 Pt 阴极上沉积 Thoria 粒子作为电子管发射电极^[53]。此后,电泳沉积技术不仅仅用于传统陶瓷的冶炼,更成为加工金属、聚合物、碳化物、氧化物等高级材料的重要途径。电泳沉积技术被广泛应用于涂料、成型整体、层压件和级配自由注射材料、多孔材料和机织纤维预制件等方面的复合材料的生产^[54]。电泳沉积 GO 主要与非金属纳米粒子、金属基纳米粒子、聚合物混合,制备复合材料,广泛应用于超级电容器、电池、电极材料等领域。

电泳沉积 GO/非金属纳米粒子复合材料主要应用于超级电容器、染料敏化太阳能电池(DSSC)和锂离子电池^[55]。将电泳沉积的 GO 作为电池主要具有以下优点:一方面,GO 具有良好的导电性能和多孔结构,比表面积大,足以让电解质离子穿透 GO 的孔隙;另一方面,GO 或 RGO 片的平面内对齐,GO 与碳黑等间隔物结合起来可以暴露更多的比表面积,也会提高层间电导率,并改善孔隙率和表面积^[56]。例如,在阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)的协助下,采用 EPD 对 GO 和炭黑(CB)进行分散。在电场作用下,RGO 和 CB 稳定分散,Zeta 电位为负值,同时伴有 RGO 和 CB 的共沉积。将 CB 粒子成功地插入 RGO 层的层间空间,明显增加了层间距离,促进了电解质离子的扩散^[57]。

GO/金属基纳米粒子复合材料与非金属纳米粒子的沉积有些许相似,通过调节纳米粒子的电荷,使其更易与 GO 结合。同时,电泳沉积技术将金属基纳米粒子沉积在 GO 薄片底物上^[58]。例如,GO 和 Co_3O_4 纳米粒子在丙酮溶剂中共分散,在电场作用下,二者一起沉积到铜箔衬底上。由于 GO 的柔韧性高,使 RGO/ Co_3O_4 杂化膜具有很好的柔韧性。RGO/ Co_3O_4 杂化膜具有三明治形状结构,含有大量空隙,可以形成结构完整且通畅的导电网络,使 RGO/ Co_3O_4 杂化膜作为锂离子电池电极^[48]。在某些情况下,电化学沉积过程与电泳沉积过程同时发生。当 GO 片分散在含有金属离子(如 Cu^{2+})的溶液中时,带正电荷的 Cu^{2+} 子自动吸附到带负电荷的 GO 片上,使 GO/ Cu^{2+} 片变成负电荷。正极 GO/ Cu^{2+} 片沉积在阴极上,同时 Cu^{2+} 被还原成 Cu 纳米粒子,与 RGO 形成 RGO/Cu 纳米粒子组合,所得到的产物对非酶葡萄糖检测具有较高的灵敏度和选择性^[49]。

电泳沉积已成为制备 GO/聚合物复合材料的一种有效方法。这些方法主要有两种方法:一步法制备 GO/聚合物复合粒子^[59]和每一组分的连续电泳沉积^[60]。电泳沉积用于制备 GO/聚合物复合材料的分散体遵循策略 III,即 GO 片状和聚合物链在电泳沉积之前被碰撞和分散在溶剂中。然而,在某些特定的情况下,GO 薄片通过化学键或氢键与单体复配,原位聚合发生在 Gra-苯片表面。聚合步骤后,GO 被还原为 RGO,聚合物链在 RGO 片材的表面上生长。电泳沉积制备的 RGO/聚苯胺复合材料具有一些优点,可用作电容器的电极材料^[61]。电泳沉积 GO/聚合物复合材料还可以避免传统工艺制备过程中 GO 不能均匀分散出现的团聚问题。

2.3 电泳沉积碳纳米材料改性 CF 的应用

2.3.1 航空航天 CF/EP 复合材料具有优异的性能,使其广泛应用于航空航天领域。例如,在波音 747 等多种飞机制造过程中,25%以上的飞机零件为 CF/EP 复合材料^[62]。在军用航空领域中,CF/EP 复合材料占比例高达 36.7%。另外,CF/EP 复合材料也可以用来制造导弹、宇宙飞船部件、固体火箭发动机壳等的重要材料。随着我国航空航天技术的迅猛发展,对太空的探索更为迫切,对飞行器的要求不断提高,对 CF/EP 复合材料的需求不断提高。电泳沉积碳纳米材料后,CF/EP 复合材料强度大、质量轻、延展性能更佳等特点,将其用于飞机的架舱门、机翼、升降舵等重要零件,改性后的 CF/EP 复合材料可以满足飞机、飞行器的需求。CF/EP 复合材料在航空航天领域的应用价值不断提高,在航空航天领域的地位逐渐稳固。

2.3.2 新能源汽车 CF/EP 复合材料有力学性能、耐热性和耐久性强的先天优势,可以在汽车制造中

有很大的发展潜能。利用 CF/EP 复合材料制造新能源车底盘,可以有效提高汽车底盘的某些优势。CF/EP 复合材料应用在汽车材料有以下两个方面:一、可以在碰撞时吸收更多能量,大幅提高了车身的硬度,并降低汽车总体重量。二、有效提高了汽车的安全系数,大大提升了汽车的综合性能。电泳沉积碳纳米材料后,CF/EP 复合材料的强度、耐磨性能以及抗震性能都有所增加,使其在新能源汽车领域有广阔的应用前景^[63]。近些年来,越来越多的新能源汽车制造企业都应用到了 CF/EP 复合材料,包括奔驰、宝马、奥迪等。今后,CF/EP 复合材料必定会在新能源汽车领域大放异彩。

2.3.3 船舶制造业 CF/EP 复合材料具有质量轻、强度高、延展性好等优势,受到船舶制造业的青睐。在船舶制造过程中,在舰船助推器、船舱、方向舵、螺旋桨、风帆等重要部件使用的是 CF/EP 复合材料^[64]。随着 CF/EP 复合材料的不断发展,性能逐渐优化,成本逐渐降低,使 CF/EP 复合材料广泛应用于船舶制造业。电泳沉积碳纳米材料后,改善了 CF/EP 复合材料的韧性和强度。改性后的 CF/EP 复合材料运用于船舶的上层建筑时,一方面可以有效降低建筑的重量。另一方面可以显著增加建筑部件的性能,有效增加其使用寿命。

3 总结与展望

本文主要对国内外通过电泳沉积方法在碳纤维(CF)表面沉积碳纳米管(CNT)和氧化石墨烯(GO)的改性以及电泳沉积 GO 和 CNT 以及电泳沉积碳纳米材料改性 CF 的应用现状进行了综述和分析,电泳沉积 GO 和 CNT 改性 CF 还存在些许不足。本文中电泳沉积 CNT 以溶剂分为两大类:水和醇,醇作为溶剂可有效改善 GO 和 CNT 团聚的问题,同时也解决了水解产生气泡使 CNT 沉积不均匀的困难,但对于醇作溶剂沉积 CNT 的研究还太少,应进行深入探索,不断优化电泳沉积参数。虽然对电泳沉积 GO 和 CNT 改性碳纤维的研究诸多,但对 GO 和 CNT 的潜在机制仍不清楚。今后应对 GO 和 CNT 的机理进行深入研究,通过控制 GO 和 CNT 的参数,将电泳沉积技术应用到更多复合材料上,对改善 CF 复合材料的力学性能做出更大的贡献。

参考文献:

[1] Liu H T, Yang L W, Sun X, et al. Carbon, 2016, 109: 435~443.

[2] Sun H F, Memon S A, Gu Y, et al. Mater Struct, 2016, 49: 5273~5283.

[3] Han W, Zhao G D, Zhang X H, et al. Carbon, 2015, 95: 157~165.

[4] 王振宇, 李健华, 郭慧君, 等. 高等化学学报, 2019, 40(9): 2005~2011.

[5] 李东升, 赵新辉, 姬飞飏, 等. 火箭推进, 2016, 42(2): 91~96.

[6] 杨平军, 袁剑民, 何莉萍. 材料导报, A, 2017, 31(4): 129~136.

[7] 李刚, 陈勃翰, 刘静. 化工新型材料, 2017, 45(7): 39~41.

[8] Lee W H, Lee J G, Reucroft P J. Appl Surf Sci, 2001, 171: 136~142.

[9] Lu W, Wang C G, Yuan H, et al. Adv Mater Res Vols, 2012, 432: 2008~2012.

[10] Woodhead A L, de Souza M L, Church J S. Appl Surf Sci, 2017, 401: 79~88.

[11] 庄毅, 梁节英, 刘杰. 合成纤维工业, 2003, 26(3): 5~8.

[12] Lin Z T, Zhu B, Lin X, et al. Adv Mater Res, 2013, 774: 1103~1106.

[13] 郝艳霞, 杨绪杰, 陆路德, 等. 塑料工业, 2004, 32(8): 20~22.

[14] Xu H B, Zhang X Q, Liu D, et al. Surf Sci, 2014, 320: 43~51.

[15] 张海生, 王源升, 任小孟, 等. 功能材料, 2014, 45(3): 3056~3065.

[16] 刘新宇, 秦伟, 王福平. 航空材料学报, 2003, 23(4): 40~43.

[17] 张成, 刘兆政, 孙明娟, 等. 材料导报, 2018, 32(31): 294~296.

[18] Ma L C, Meng L H, Wu G S, et al. Compos Sci Technol, 2015, 114: 64~71.

[19] Lv P, Feng Y Y, Zhang P, et al. Carbon, 2011, 49: 4665~4673.

[20] Lee W, Lee J U, Cha H J, et al. RSC Adv, 2013, 3: 25609~25613.

[21] Yan F, Liu L, Li M, et al. J Mater Sci, 2018, 53: 8108~8119.

- [22] Kin K J, Kim J, YU W R, et al. Carbon, 2013, 54: 258.
- [23] Deng C, Jiang J, Liu F, et al. Appl Surf Sci, 2015, 357: 1274~1280.
- [24] Deng C, Jiang J, Liu F, et al. SurfCoat Technol, 2015, 272: 176~181.
- [25] A N, Li X, Zhu X, et al. Composites: Part A, 2015, 69: 247~254.
- [26] 李亮亮, 孙鑫, 陈涛, 等. 高分子通报, 2019, 5: 9~14.
- [27] 李君, 矫维成, 闫美玲, 等. 玻璃钢/复合材料, 2018, 1: 108~113.
- [28] 周雪松, 王亚东, 匡培东, et al. 合成纤维工业, 2019, 42(4): 72~75.
- [29] Sui X H, Shi J, Yao H W, 等. Composites: Part A, 2017, 92: 134~144.
- [30] 邓超. 纳米碳电泳沉积对 CF 复合材料界面性能的影响. 西安: 西北工业大学, 2016.
- [31] 阿诺娜. CNT-CF 多尺度增强体的制备及性能研究. 南京: 南京理工大学, 2016.
- [32] 谢志鹏, 张会旗, 原续波, 等. 高分子通报, 2018, 11: 1~16.
- [33] Yao X M, Gao X Y, Jiang J J, et al. Compos Part B, 2018, 132: 170~177.
- [34] 武卫莉, 黄贺. 高分子通报, 2018, 9: 36~40.
- [35] 吴志刚. 天津科技, 2018, 45(7): 53~58.
- [36] Quezada-Renteria J A, Chazaro-Ruiz L F, Rangel-Mendez J R. Carbon, 2017, 122: 266~275.
- [37] Wang C F, Li J, Sun S F, et al. Compos Sci Technol, 2016, 135: 46~53.
- [38] Jiang J J, Yao X M, Xu C M, et al. Compos: Part A, 2017, 95: 248~256.
- [39] Lee W, Lee J U, Cha H J, et al. RSC Adv, 2013, 3: 25609~25613.
- [40] Bonard J M, Stöckli T, Maier F, et al. Phys Rev Lett, 1998, 81: 1441.
- [41] Mori T, Yamauchi Y, Honda S, et al. Nano Lett, 2014, 14 (6): 3277.
- [42] Misewich J A. Science, 2003, 300(5620): 783~786.
- [43] Freitag M, Perebeinos V, Chen J, et al. Nano Lett, 2004, 4(6): 1063~1066.
- [44] Yoshida M, Poper A, Kato Y K. Phys Rev B, 2016, 93(4): 41402.
- [45] Mueller T, Kinoshita M, Steiner M, et al. Nat Nanotechnol, 2010, 5(1): 27~31.
- [46] Kinoshita M, Steiner M, Engel M, et al. Opt Express, 2010, 18(25): 25738.
- [47] Higashide N, Yoshida M, Uda T, et al. Appl Phys Lett, 2017, 110(19): 191101.
- [48] Chartarrayawadee W, Moulton S E, Li D, et al. Electrochim Acta, 2012, 60: 213~223.
- [49] Khasminskaya S, Pyatkov F, Słowik K, et al. Nat Photonics, 2016, 10: 727.
- [50] Balestrieri M, Keita A S, Duran-Valdeiglesias E, et al. Adv Funct Mater, 2017, 27(38): 2341.
- [51] Yu D, Wang S, Ye L, et al. Small, 2014, 10(6): 1050~1056.
- [52] Vahala K J. Nature, 2003, 424: 839.
- [53] Liang S, Wei N, Ma Z, et al. ACS Photonics, 2017, 4(3): 435~442.
- [54] Pyatkov F, Fütterling V, Khasminskaya S, et al. Nat Photonics, 2016, 10(6): 420~427.
- [55] Corni I, Ryan M P, Boccaccini A R. J Eur Ceram Soc, 2008, 28(7): 1353~1367.
- [56] An S J, Zhu Y, Lee S H. J Phys Chem Lett, 2010, 1(8): 1259~1263.
- [57] Wu M S, Zheng Y J. Phys Chem Chem Phys, 2013, 15(6): 1782~1787.
- [58] Wang M, Oh J, Ghosh T. RSC Adv, 2014, 4(7): 3284~3292.
- [59] Liu X, Qian T, Xu N, et al. Carbon, 2015, 92: 348~353.
- [60] Kim S, Oh J S, Kim M G, et al. ACS Appl Mater Interface, 2014, 6(20): 1764~1753.
- [61] Liu X, Qian T, Xu N, et al. Carbon, 2015, 92: 348~353.
- [62] 赫玉欣, 杨松, 张丽, 等. 复合材料学报, 2017, 34(8): 1693~1703.
- [63] 孙延. 材料科技与应用, 2019, 9(3): 71~73.
- [64] 张君红. 建材·质检·研究, 2019, 38(2): 63~64.

Research Progress and Application of Carbon Fiber Surface Modification Based on Electrophoretic Deposition

LI Na¹, LI Xiao-yu¹, HUANG Yu-dong², LIU Li², CHENG Man-fang¹, WANG Cai-feng^{1*}
(1. *Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China*; 2. *Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*)

Abstract:As is known to all, the carbon fiber (CF) was used as a reinforcing body of composite materials due to its excellent mechanical properties in recent years. However, the CF surface lacks polar groups and appears chemical inert on the CF surface so that the interfacial adhesion between the fiber and the resin was poor. In order to improve this serious problem, it was obliged to modify the surface properties of the CF. The GO and CNT have a large specific surface areas, the surface contains a large number of polar groups. If they were introduced into the CF surface, which can effectively improve the interface problem between CF and EP. The graphene oxide(GO) and carbon nanotube (CNT)/resin (EP) composites were successfully prepared by the electrophoretic deposition technique, and all kinds of excellent interface properties were shown. In this paper, the applied present situation of CNT and GO were deposited on the CF surface by electrophoretic deposition method at home and abroad are summed up and analyzed, on the above-mentioned basis, the research trends of the modification CF by the electrophoretic deposition carbon nano-materials are discussed, then the prospects of surface modification of CF by electrophoretic deposition methods are forecasted.

Key words:Electrophoretic deposition; Graphene oxide; Carbon nanotube; Carbon fiber; Surface modification