

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.10.025

碳纤维表面改性研究进展

战奕凯¹,赵潜¹,李莉萍¹,刘玉飞^{1,2},龚勇吉¹,何敏^{1,2}

(1. 贵州大学材料与冶金学院,贵阳 550025; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心,贵阳 550014)

摘要:综述了近年来国内外碳纤维(CF)改性工作的进展,比较了表面接枝法、涂层法、氧化法以及等离子体处理等表面处理方法对CF的改性效果。指出化学接枝法因其可以精确地控制接枝聚合物在CF表面的质量和分布,实现高密度接枝从而显著提高CF表面粗糙度,改善所得复合材料的界面粘附性和力学性能而从多种改性方法中脱颖而出,这将为设计和制造不同用途的CF复合材料提供有价值的指导。

关键词:碳纤维;涂层法;等离子体处理;表面接枝法;表面氧化法

中图分类号: TQ342+.74 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)10-0135-05

Research Progress of Carbon Fiber Surface Modification

Zhan Yikai¹, Zhao Qian¹, Li Liping¹, Liu Yufei^{1,2}, Gong Yongji¹, He Min^{1,2}

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract: The progress of carbon fiber (CF) modification work at home and abroad was reviewed, the modification effects of surface grafting, coating, oxidation and plasma treatment on CF were compared which provided some references for the carbon fiber surface modification work. It is pointed out that the chemical grafting method stands out from other modification methods because it can precisely control the quality and distribution of graft polymer on CF surface, realize high-density grafting, significantly improve CF surface roughness, and improve interface adhesion and mechanical properties of the composite material. This will provide valuable guidance for the design and manufacture of CF composites for different applications.

Keywords: carbon fiber; coating method; plasma treatment; surface grafting method; surface oxidation method

碳纤维(CF)由于其优异的力学性能、抗氧化性、耐热性、耐腐蚀性以及轻质等特点,被广泛用于制备先进的复合材料^[1]。CF作为增强体,对复合材料的影响主要体现在两个方面:一是纤维自身的性能,二是与基体复合时的界面性能。在实际CF生产过程中,由于高温碳化处理,使纤维中大多数杂原子被除去^[2]。CF的表面由大量惰性石墨微晶堆砌而成,活性化学基团少,因此CF的表面呈化学惰性,非极性且表面能低,与基体材料的粘附性和浸润性差,因此CF与基体相的界面强度需要改善^[3]。

目前CF的表面改性方法包括涂层处理、氧化处理、等离子体处理以及接枝处理,其中氧化处理和接枝改性是当前深受研究者青睐的表面处理方式^[4]。

1 涂层处理

涂层处理是指通过喷涂、沉积以及涂覆等不同的处理方式在CF表面引入复合物组成层状涂层,修复表面缺陷,高效改善复合材料的界面性能,一定程度上提高CF的力学性能。根据不同的基体树脂可以用不同的方法进行涂覆处理,方法选择较为灵活,主要有沉积法、电化学涂覆法、聚合物涂层法等方法^[5-6]。

1.1 沉积法

沉积法是指在低温等一定条件下,将具有较高表面积、体积比的聚合物原位生长在CF的表面,从而起到包覆CF的作用。Zhou Wei等^[7]以Ni纳米粒子作催化剂,利用催化化学气相沉积法(CCVD)将碳化硅纳米纤维(SiCNFs)包覆

基金项目: 国家自然科学基金项目(51663006),贵州省科技计划项目(黔科合基础[2016]1025号),贵州省教育厅自然科学研究项目(KY字[2015]359)

通讯作者: 何敏,教授,主要研究方向为碳纤维表面改性复合材料 E-mail: hemin851@126.com

收稿日期: 2019-07-15

引用格式: 战奕凯,赵潜,李莉萍,等. 碳纤维表面改性研究进展[J]. 工程塑料应用,2019,47(10):135-139.

Zhan Yikai, Zhao Qian, Li Liping, et al. Research progress of carbon fiber surface modification[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(10):135-139.

在CF的表面。SiCNF涂覆的CF抗氧化性、力学性能明显提高。M. L. Herrera-Sosa等^[8]利用静电引力将碳纳米管(CNT)沉积到CF的表面。通过这种改性方法得到的CF和基体之间的界面性质有了很大提高,复合材料的性能更加优异。H. Yavuz等^[9]利用介质阻挡放电技术将等离子体聚吡咯连续沉积到CF和CNT-CF的表面,增强了材料的性能,从而为材料良好地运用到聚合物基体中提供了条件。

沉积法改性CF具有较好的改性效果,该方法引入到CF表面的聚合物层中的单体官能团含量比单体结构的官能团含量高得多,这是因为这种方法没有任何大分子结构的降解与破碎,通过调整沉积工艺得到没有缺陷的高粘附性聚合物薄层,沉积之后的CF可以有效地激活基材的性能,提高纤维与树脂基体两相之间的粘合性。

1.2 电化学涂覆法

电化学涂覆法是分别以CF和涂覆物作为化学电极,通过电化学反应将聚合物均匀涂覆到CF表面的过程。通过不断地进行循环涂覆,CF表面的聚合物含量逐渐增多,最终形成电化学性能稳定的聚合物涂层。Zhang Ailing等^[10]将丙烯酸和丙烯酰胺在CF上进行电化学聚合,当丙烯酸与丙烯酰胺的质量比为3:1时,电化学聚合的效果最好,复合材料的拉伸强度明显提高。T. Yamamoto等^[11]利用电泳法将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)涂覆到CF的表面改善了与基体材料之间的界面剪切强度。Wang Caifeng等^[12]利用电化学沉积法将银纳米粒子(Ag NPs)涂覆在CF表面,分别形成了球状和树枝状的银涂层,导电性能大大提高,单丝拉伸强度提升到0.91 GPa。这种包覆Ag NPs的CF可以用作航空航天系统的理想增强材料。

1.3 聚合物涂层法

聚合物涂层法是利用热喷涂、溶胶凝胶法、复合涂层等方式将聚合物、聚合物复合物、金属颗粒等均匀地涂覆到CF表面形成致密涂层的改性方法。聚合物及金属颗粒的引入有效增加了CF表面的官能团含量,这提高了填料与基体之间的化学反应性,使载荷成功地从基体转移到增强体,降低了应力集中,进而改善复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量,得到具有良好力学性能的复合材料。

大量研究者利用原位聚合或直接浸涂引发共聚合的方法将聚合物和聚合物复合物引入到CF的表面,改性CF与基体材料之间形成的氢键及 π 键作用,促进纤维基体的界面相互作用,从而获得优异的界面粘附性。Xu Haibing等^[13]利用原位聚合的方法将胺封端的聚磷腈涂层引入到CF表面。环基型聚磷腈涂层引进了大量的胺基使CF增强环氧复合材料的界面剪切强度提高了70.5%。Liu Yuan等^[14]利用聚乙烯亚胺/聚多巴胺(PEI/PDA)混合涂层对纤维进行

表面改性。这是增强CF复合材料界面强度的有效方法,为制备先进的热塑性复合材料提供了新的见解。

上浆由于其技术复杂度低和成本低等特点,在工业的生产制造中呈现出明显的优势。目前常用的上浆剂包括聚氨酯、改性环氧树脂、聚酯等。这些上浆剂可以作为纤维、基体之间的偶联剂,利用纤维与上浆剂之间的氢键和分子间作用力以及上浆剂与基体材料之间通过分子链相互缠结形成的网络结构,在实际的生产中保护脆性的纤维不受破坏,同时还可以改善复合材料的加工性能。Yuan Xiaomin等^[15]用改性聚丙烯酸酯上浆剂上浆处理CF,复合材料的层间剪切强度提高了14.2%。Ma Yan等^[16]研究了两种聚氨酯分散体PUD-UW-1005-E和PUD-UW-5002涂覆到CF的表面对其力学性能的影响,改性后的CF力学性能得到较大的提升。

金属颗粒具有优异的热性能且金属颗粒及改性金属颗粒的合成条件比较简单,一般不需要化学试剂和后续处理。具有较好的环境友好性,因此研究者经常用溶胶凝胶法等方式将其引入到CF的表面。G. K. Maron等^[17]通过水热合成法并且利用微波辐射(MHS)辅助合成,将硫化锌(ZnS)颗粒涂覆到功能化的多壁碳纳米管的表面,将改性的多壁碳纳米管添加到CF和改性环氧树脂的复合材料中。改性之后复合材料的力学性能和热响应性优异。A. Szczurek等^[18]利用绿色环保的溶胶-凝胶法将含有不同官能团的二氧化硅(SiO_2)涂层涂覆到CF表面。结果表明, SiO_2 涂层是有效的界面粘合剂,复合材料的界面性能得到显著提高。

2 等离子体处理

等离子体是物质的第四种形态,是由带负电荷的电子,带正电荷的离子,中性的原子、分子以及自由基和活性基团等组成的具有高活性、高内能的导电集合体^[19]。等离子体处理可以稳定持久地提高表面能,不仅引起CF和聚合物基体之间的物理和化学变化,而且保持了材料的原始性能,相较于其它处理方法有操作更加简单、绿色环保、对纤维原丝的力学强度影响更小、效率更高等优点,目前已经成为一种应用越来越广泛的CF表面处理方法。在进行等离子体处理时,可以选用不同种类的气体如氩气、氧气、二氧化碳处理材料或者利用高能射线包括紫外光、X射线、 γ 射线等高速轰击来进行改性。因此近年来很多研究者选用等离子体处理的方法来处理CF。

用低温气体等离子体处理CF可以有效地引入大量的活性官能团。K. Schneider等^[20]分别用 O_2/Ar 、 O_2 、 O_2/CF_4 低温等离子体对涂覆了矿物涂层的CF进行处理,在CF的表面形成特定的含氧官能团,从而提高了纤维表面活性,最终获得性能优异的CF复合材料。M. B. Borooj等^[21]同样探究了氧等离子体的改性效果。处理后纤维表面羰基,羧

基和羟基官能团浓度都得到增加,复合材料的层间剪切强度得到提高。E. Lee 等^[22]利用氢气等离子体来改性纤维,提高了 CF 与聚醚酰亚胺(PEI)基体的结合力,最终得到力学性能优异的复合材料。

还有研究者利用高频射线等离子体改性 CF,也取得了极佳的改性效果。Wang Baichen 等^[23]利用射频(RF)放电空气等离子体改变 CF 表面的构造,通过处理,纤维表面富含羰基、羧基等活性基团,这些反应性基团可以提高复合材料的玻璃化转变温度,达到较好的耐湿热性。S. Corujeira-Gallo 等^[24]使用激光等离子体光源(LPP)及真空处理协同蚀刻 CF 的表面,这也是非常有前景的 CF 官能化方式。

等离子体处理可以改变 CF 的碳键结构、改善复合材料的表面粗糙度,提高力学性能。官能团密度的增加和碳键的变化都促进了增强体和基体之间强的界面粘合,且对纤维本体损伤低、处理过程干净高效。但是也存在退化效应和复合材料变脆等缺点,同时过久的处理可能破坏 CF 的表面,因此可结合其它的处理方式进行改性处理,以期达到最佳效果。

3 表面接枝法

表面接枝技术与涂层处理和等离子体处理有所不同。接枝是利用等离子体、辐射等引发 CF 与单体发生物理化学反应,从而在 CF 表面引入带有活性基团的聚合物或者大分子,从而提高复合材料的界面强度。化学接枝处理是近年来新型的表面处理技术,是通过化学反应向纤维上引入新的活性官能团来改善纤维化学惰性的低损伤处理方法。由于基体材料种类多样,接枝的单体种类也纷繁错杂,接枝的目的也是引入与基体极性相近的活性基团来提高两相的界面相容性,进而改善界面强度和层间性质。前期的接枝方法有等离子体接枝、辐射接枝、紫外光接枝等,这些方法虽然可以将聚合物链引入到 CF 的表面,但是存在接枝率比较低、接枝不均匀、接枝完特定单体即失活、得不到嵌段接枝聚合物等弊端。

3.1 紫外光接枝法

紫外光照射等传统的表面接枝方法会对 CF 的表面产生一定程度的损伤,且接枝效率较低。Shi Huajie 等^[25]用传统的紫外光接枝处理 CF 的表面,一定程度上提高了热塑性/热固性复合材料之间的粘合性,经过紫外光照射处理的改性表面较稳定,没有出现老化现象。研究表明,传统的接枝方法存在着较为明显的弊端和不足,因此目前大多数研究者都选择化学接枝方法改性 CF。

3.2 化学接枝法

化学接枝改性可以很好地解决上述弊端,可以按照性能要求人为设计聚合条件和不同性质、不同模量的界面层,既保留了母体材料的优异性能,同时接枝侧链又给接枝改性

后的 CF 带来了一些新的性能,充分提高复合材料的力学性能,另外化学接枝方法操作简单,反应条件容易实现,成本较低,因而受到日益广泛的应用^[4,6,26]。E. Giebel 等^[27]利用自由基聚合的方法将羟乙甲基丙烯酸酯接枝到 CF 表面的结构有缺陷的位置,引入了活性基团从而提高了环氧基复合材料的力学性能。Fei Jie 等^[28]为了改善酚醛树脂基 CF 复合材料的性能,利用 Diels-Alder 反应,成功将甲基丙烯酸酯接枝到 CF 表面。Wang Caifeng 等^[29]以水作为反应溶剂的绿色接枝方法将聚氧化丙烯二胺(D400)接枝到 CF 的表面,接枝过程见图 1。复合材料的界面剪切强度和 CF 的拉伸强度分别提高了 79.1% 和 8.2%,改性效果极佳。

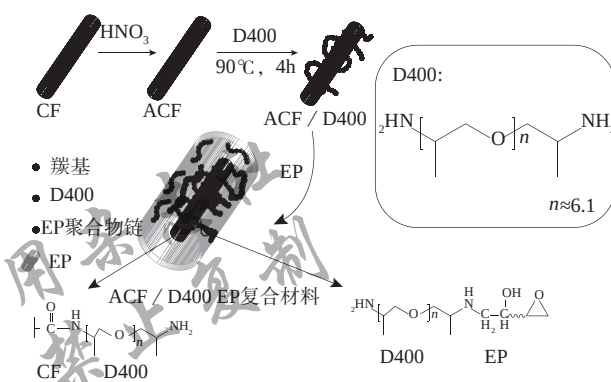


图 1 D400 在水中接枝到 CF 表面的示意图

Wu Guangshun 等^[30]成功地在 CF 的表面接枝八面体缩水甘油基-多面体低聚倍半硅氧烷(gly-POSS), POSS 结构的引入可以有效提高 CF 的冲击强度,在 gly-POSS 修饰后,用四乙基五胺(TEPA)再进行表面修饰,以期使复合材料的力学性能得到进一步增强。具体的反应过程见图 2。经过改性处理复合材料的层间剪切强度和冲击韧性得到显著改善,分别增加了 7.30% 和 3.25%。

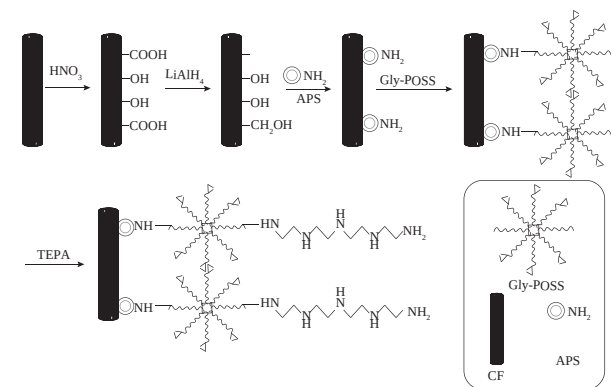


图 2 CF-POSS-TEPA 形成过程示意图

另外,在 CF 的表面接枝分子量更大的树枝状大分子可以更为有效地提高其表面粗糙度和湿润性,对于提高复合材料的性能有着重大意义。Gao Bo 等^[31]通过迈克尔加成和

酰胺化反应,将聚酰胺胺树枝状聚合物,成功固定到CF的表面,CF表面粗糙度得到显著提高。改性后的CF复合材料的层间剪切强度比退浆CF复合材料高55.49%,界面剪切强度显著增加了110.94%。

4 表面氧化法

表面氧化法是CF表面改性常用的技术手段,一般应用于CF的预处理阶段,可以使CF外表面被“刻蚀”且在石墨结构碳原子未饱和的区域产生羰基和羟基等基团,引入足够高浓度的活性基团,这可以使复合材料的界面粘合强度得到有效提高。目前CF的氧化处理主要分为液相氧化法、气相氧化法和电化学氧化法。

4.1 液相氧化法

液相氧化法^[32]是将CF置于具有强氧化性的溶液中,如浓硝酸^[33]、混合酸等强酸溶液以及重铬酸钾、高锰酸钾等强氧化性溶液介质^[34]中,使CF的表面发生氧化反应,从而引入活性基团。

硝酸、硫酸以及混合酸是液相氧化法中常用的氧化剂,尤其是硝酸因其刻蚀作用效果显著,且又能较好地保持改性CF的力学性能,在近年来被广泛使用。Wang Le等^[37]用硝酸处理CF,致使CF的表面生物相容性显著提高。I. UdDin等^[38]也用硝酸溶液处理CF,通过傅立叶变换红外光谱、X射线光电子能谱等测试方法验证了羟基、羧基、醇类官能团成功引入到CF的表面。Yang Shiyang等^[39]对活性CF(ACF-0)进行硝化处理得到ACF-N,然后在N₂氛围下高温热处理得到ACF-NH,从而将氨基、含氧基团等引入到CF的表面。

4.2 气相氧化法

气相氧化法^[35]是利用臭氧、氧气、氨气等气体以直接或间接的方式攻击CF表面的缺陷位点和饱和C=C键,最终形成羰基、羧基等活性基团,通过增加表面积及表面粗糙度来改变碳材料的表面性能。

Cheng Junmei等^[40]用臭氧处理短CF(SCF)增加了其表面粗糙度和含氧基团数量,改善SCF/天然橡胶复合材料的界面粘附性和力学性能。F. Cataldo等^[41-42]也用臭氧对活性CF(ACF)进行氧化处理,并利用动力学理论验证了ACF臭氧氧化引入羧基、酮基等含氧基团并且形成氢键。

4.3 电化学氧化法

电化学氧化^[36]是利用电解池以CF作为阳极,酸溶液、碱性溶液和铵盐溶液作为电解质溶液,对CF进行电解氧化处理的过程。这种处理方法对于增强界面粘附和增加表面含氧官能团非常有效。该处理方法不会对设备造成损害,而且因为它可以消除处理过程中的残留物,因此广泛应用于工业生产中。

电化学氧化是表面氧化的另一种方法,近年来研究者针对电化学氧化效率较低的不足之处做了改进。D. Kim等^[43]用不同的电流密度对CF进行电化学处理。由于含氧官能团的引入和表面粗糙度的提高,复合材料的界面强度得到提高。Ma Quansheng等^[44]对CF进行阳极氧化电解处理,提高了CF与基体之间的湿润性及化学键合的稳固性。Jiang Jianjun等^[45]利用电泳沉积法对CF进行电化学氧化处理,复合材料的层间剪切强度和拉伸强度分别提高了59.4%和12.8%,显然,复合材料的力学性能得到显著提高。Qin Ran等^[46]采用特殊的电化学阳极氧化(EAO)方法,使用Ni、Co和Cu等不同催化剂来催化CF表面接枝CNT,分析发现CF表面官能团含量和粗糙度显著增加。

5 结语

CF增强复合材料成为目前航空航天工业及汽车领域中理想的结构材料,CF作为复合材料的增强体而备受关注。聚合物复合材料的性能高度依赖于CF和基体树脂之间的界面,因此近年来国外学者致力于改性CF表面,试图增加复合材料的界面强度并取得了丰硕的成果。目前,国内外CF表面改性的研究较多,研究者的工作重心在于将CF表面从化学惰性变为活性,改善纤维与基质的界面性质。针对CF复合材料复杂的界面情况和粘附机理,涂层处理、氧化处理、等离子体处理以及接枝处理等表面改性方法也在不断改进。其中化学接枝法因其可以精确地控制接枝聚合物在CF表面的质量和分布,实现高密度接枝从而显著提高CF表面粗糙度,改善所得复合材料的界面粘附性和力学性能而从多种改性方法中脱颖而出,这将为设计和制造不同用途的CF复合材料提供有价值的指导。

参考文献

- [1] Giebel E, et al. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2017, 302(12):1700-210.
- [2] 陈纪强. 碳纤维表面生长碳纳米管/碳纳米纤维工艺优化及性能表征[D]. 济南:山东大学, 2016.
Chen Jiqiang. Process optimization and performance characterization for the growth of carbon nanotube / carbon nanofiber on the surface of carbon fibers[D]. Jinan:Shandong University, 2016.
- [3] Jiang Bo, et al. *Composites Science and Technology*, 2017, 140:39-45.
- [4] 汪怀远,等. *塑料*, 2012(2):5-7.
Wang Huaiyuan, et al. *Plastics*, 2012(2):5-7.
- [5] 徐艳,等. *中国科技信息*, 2015(5):15-16.
Xu Yan, et al. *China Science and Technology Information*,

- 2015(5):15–16.
- [6] 张雪双. 碳纤维的表面修饰及其复合材料界面性能的研究 [D]. 北京:北京化工大学,2016.
- Zhang Xueshuang. Surface modification of carbon fiber and interfacial adhesion study of carbon fiber / rubber composites[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2016.
- [7] Zhou Wei, et al. *Ceramics International*, 2017, 43(7):5 628–5 634.
- [8] Herrera-Sosa M L, et al. *Carbon Letters*, 2017, 24(1):18–27.
- [9] Yavuz H, et al. *Thin Solid Films*, 2016, 616:220–227.
- [10] Zhang Ailing, et al. *High Performance Polymers*, 2016, 29(4):386–395.
- [11] Yamamoto T, et al. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2016, 88:75–78.
- [12] Wang Caifeng, et al. *RSC Advances*, 2016, 6(17):14 016–14 026.
- [13] Xu Haibing, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2016, 93:244–251.
- [14] Liu Yuan, et al. *Composites Science and Technology*, 2017, 151:164–173.
- [15] Yuan Xiaomin, et al. *Applied Surface Science*, 2017, 401:414–423.
- [16] Ma Yan, et al. *Composites Science and Technology*, 2017, 151:268–281.
- [17] Maron G K, et al. *Polymer Bulletin*, 2018, 75(4):1 619–1 633.
- [18] Szczurek A, et al. *Materials*, 2017, 10(9):990.
- [19] 张焕侠. 碳纤维表面和界面性能研究及评价 [D]. 上海:东华大学, 2014.
- Zhang Huanxia. The research and evaluation of performance on the carbon fiber surface and interface[D]. Shanghai:Donghua University, 2014.
- [20] Schneider K, et al. *Materials*, 2017, 10(4):360.
- [21] Borooj M B, et al. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2016, 30(21):2 372–2 382.
- [22] Lee E, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2017, 116:451–458.
- [23] Wang Baichen, et al. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2017, 31(5):487–501.
- [24] Corujeira-Gallo S, et al. *Journal of Composite Materials*, 2016, 51(23):3 239–3 256.
- [25] Shi Huajie, et al. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2017, 73:51–57.
- [26] 马丽春. 碳纤维表面化学修饰及其复合材料界面性能研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2016.
- Ma Lichun. Chemical modification of carbon fiber surface and study of its composite interface performance[D]. Harbin:Harbin Institute of Technology, 2016.
- [27] Giebel E, et al. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2017, 302(12):1 700 210.(同 1 ?)
- [28] Fei Jie, et al. *Applied Surface Science*, 2018, 433:349–357.
- [29] Wang Caifeng, et al. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2017, 99:58–64.
- [30] Wu Guangshun, et al. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2016, 84:1–8.
- [31] Gao Bo, et al. *Langmuir*, 2016, 32(33):8 339–8 349.
- [32] Wu Zhihong, et al. *Carbon*, 1995, 33(5):597–605.
- [33] 薛向军, 等. 化工新型材料, 2017(1):112–114.
- Xue Xiangjun, et al. *New Chemical Materials*, 2017(1):112–114.
- [34] 袁华, 等. 航空材料学报, 2012(2):65–68.
- Yuan Hua, et al. *Journal of Aeronautical Materials*, 2012(2):65–68.
- [35] Li J. *Surface & Interface Analysis*, 2010, 41(4):310–315.
- [36] 李昭锐. PAN 基碳纤维表面物理化学结构对其氧化行为的影响研究 [D]. 北京:北京化工大学, 2013.
- Li Zhaorui. Influence of surface physico-chemical structures of polyacrylonitrile based carbon fiber on its oxidation behaviours[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [37] Wang Le, et al. *Materials*, 2016, 9(3):206.
- [38] UdDin I, et al. *Ceramics International*, 2016, 42(1):966–970.
- [39] Yang Shiying, et al. *Applied Surface Science*, 2016, 383:142–150.
- [40] Cheng Junmei, et al. *Journal of Elastomers & Plastics*, 2017, 49(3):226–242.
- [41] Cataldo F, et al. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2016, 24(6):400–405.
- [42] Cataldo F, et al. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2016, 24(5):313–323.
- [43] Kim D, et al. *Carbon Letters*, 2016, 19(1):32–39.
- [44] Ma Quansheng, et al. *Applied Surface Science*, 2016, 379:199–205.
- [45] Jiang Jianjun, et al. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2017, 95:248–256.
- [46] Qin Ran, et al. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2017, 25(3):156–162.