

表面改性对碳纤维及其复合材料 性能影响的研究进展

谢顺利¹, 雷红红², 张春丽¹, 张彩丽¹

(1. 中原工学院 建筑工程学院, 郑州 450007; 2. 佛光发电设备股份有限公司, 郑州 450000)

摘要: 综述了近几年国内外碳纤维表面处理的研究工作, 重点报告了目前常用的液相氧化法、等离子聚合、上浆法 3 种碳纤维表面处理技术的研究进展。通过总结和对比, 分析了 3 种碳纤维表面处理的作用机理和工艺的优缺点, 并综述了 3 种表面处理技术对碳纤维的表面形貌、强度、浸润性、界面性能以及复合材料的力学性能的影响。在此基础上, 指出目前对碳纤维表面处理技术存在的问题, 并给出相应的建议, 为碳纤维表面处理技术的优化和研究应用提供参考和帮助。

关键词: 表面处理; 液态氧化法; 等离子; 上浆; 碳纤维; 复合材料

中图分类号: TG17; TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)11-0186-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.11.016

Progress in Surface Treatment of Carbon Fiber and Composite Material

XIE Shun-li¹, LEI Hong-hong², ZHANG Chun-li¹, ZHANG Cai-li¹

(1. Department of Civil Engineering, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China;

2. Foguang Power Generation Equipment Co. Ltd., Zhengzhou 450000, China)

ABSTRACT: Carbon fiber has become the preferred reinforcement for advanced composites due to its excellent mechanical properties and high strength to weight ratio, but the hydrophobic and chemical inert characteristics of the carbon fiber surface restrict the interface bonding between carbon fiber and matrix, which limits the application of carbon fiber composites in more fields. In order to improve the mechanical properties of carbon fiber reinforced composites, surface treatment technology has been used to improve the adhesion between carbon fiber surface and polymer molecules. This paper aims to study the surface treatment of carbon fiber that are discussed at home and abroad in recent years. The mechanism and the advantages and disadvantages of various surface treatment processes are described, and the effects of surface treatment technology on the carbon fiber's surface morphology, strength, wettability, interface properties, and mechanical properties of composites are reviewed. On this basis, the existing problems of carbon fiber surface treatment technology are pointed out and corresponding suggestions are given, indicating the direction of future development.

Oxidation method, plasma, and sizing are three major types for carbon fiber surface treatment at present. Among them,

收稿日期: 2022-07-06; 修订日期: 2022-10-11

Received: 2022-07-06; Revised: 2022-10-11

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目 (21A560017)

Fund: Key Scientific Research Projects of Colleges and Universities in Henan Province (21A560017)

作者简介: 谢顺利 (1980—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为材料强度与表面工程。

Biography: XIE Shun-li (1980-), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: structural strength and surface engineering.

引文格式: 谢顺利, 雷红红, 张春丽, 等. 表面改性对碳纤维及其复合材料性能影响的研究进展[J]. 表面技术, 2022, 51(11): 186-195.

XIE Shun-li, LEI Hong-hong, ZHANG Chun-li, et al. Progress in Surface Treatment of Carbon Fiber and Composite Material[J]. Surface Technology, 2022, 51(11): 186-195.

Oxidation by liquids is the preferred method for carbon fiber surface treatment because of its mature process, no special equipment required, mild, and effectiveness. The mechanism of surface treatment of carbon fiber improve the interfacial adhesion between fiber and matrix through mechanical interlocking or covalent bond by etching the carbon fiber surface or forming acidic functional groups on the carbon fiber surface. Surface treatment will form micropores, grooves or protrusions on the surface of carbon fibers, which cause significant changes in the surface morphology of carbon fiber. At present, the characterization of surface morphology mainly depends on observation of SEM or AFM, and there is still a lack of quantitative characterization methods and models. Different surface treatment methods have different effects on the bulk strength of carbon fiber. Oxidation treatment is unfavorable to the tensile strength of carbon fiber. Sizing can generally improve the tensile strength of the fiber, while plasma on the tensile strength of the fiber is uncertain. Good wettability of carbon fiber with matrix is the primary condition for forming a close interface between them. The wettability of the fiber depends on the diameter, roughness and surface energy of carbon fiber while the surface roughness and surface energy have the most significant effect on the wettability. The number of oxygen containing functional groups on the surface of carbon fibers istreated by oxidation with liquid increasing significantly, and the esterification reaction occurred in the interface area between the treated carbon fibers and the matrix, which is the fundamental reason for the improvement of the interface bonding property. Surface treatment technology can also be modified by adding carbon nanotubes into sizing agent. The amino group in the carbon nanotubes has graft reaction with the COOH functional group on the carbon fiber surface, which can effectively increase the specific surface areaand promote the mechanical interlocking and local hardening of the interface to improve the interface strength. The overall performance of the composite is effectively improved by used the treated carbon fiber as the reinforcing phase, because the fiber modification improves the activity, wettability, and roughness of the carbon fiber surface. Thus theincreased bonding and anchoring between the fiber and the matrixare forming a continuous interface layer, which is conducive to load transfer.

At present, the research is mostly focused on experimental research and parameter optimization, and there is still a lack of relevant theoretical models and theory support. The information on the role of carbon fiber modification in enhancing the interface performance is insufficient, so it is necessary to use advanced characterization technology to study the physical and mechanical properties, explore mechanism of nano scale interface phase and establish a "multi-scale" surface treatment method to analyze and improve the fiber/matrix interface characteristics. At the same time, all surface treatment methods at this stage have their own advantage and disadvantage. Therefore, when dealing with carbon fiber surface modification, it is necessary to adopt appropriate modification methods according to the actual situation or combine multiple modification methods, so as to achieve the optimum material performance and promote the wider application of carbon fiber composites.

KEY WORDS: surface treatment; oxidation treatment; plasma; sizing; carbon fiber; composite

碳纤维因具有高的比模量和比强度^[1]、良好的导电性、耐腐蚀性^[2]以及较低的线性热膨胀系数, 被作为增强相大量地应用于聚合物复合材料^[3-5]。特别是航天航空以及交通运输部门, 越来越多地使用碳纤维代替金属来减轻飞行器和交通工具的质量, 提高其燃料效率和动力学性能^[6-9]。然而, 碳纤维由于表面边缘活性碳原子少和表面能较低, 表现出惰性的特点^[10-11], 并且与树脂基体的润湿性差^[12], 在生产碳纤维复合材料过程中产生的内部孔隙也会导致纤维和基体之间的界面不连续, 这些都会对复合材料的力学性能造成不利影响, 尤其对界面剪切、层间剪切和抗冲击等性能^[13-14]。因此, 提高碳纤维和基体的结合度, 充分发挥碳纤维的优异性能, 对于提升复合材料的性能具有重大的意义^[15]。

通过对碳纤维表面进行改性能够有效地改善纤维和基体之间的界面性能, 主要改性机制有 3 类: 第 1 类是将碳纤维表面蚀刻, 通过增加碳纤维表面的粗

糙度来提高纤维的表面积, 从而实现纤维和基体之间的机械互锁^[16]; 第 2 类是在碳纤维表面形成酸性官能团, 促进其与聚合物基体形成化学键, 提高纤维的表面活性和浸润性^[17]; 第 3 类是去除纤维表面的弱界面层, 减少碳纤维材料的缺陷^[18]。前 2 种改性机制往往同时发生^[13]。虽然通过表面处理能够提高纤维与基体之间的粘结能力, 对提高复合材料强度有利, 但有些表面处理方法也会对碳纤维本体的强度造成削弱, 特别是过度表面处理对纤维造成的蚀刻作用^[19]。因此, 复合材料的最终性能取决于二者共同作用的结果。碳纤维表面处理根据是否被氧化可以分为: 氧化处理(液相氧化、气相氧化和催化氧化)和非氧化处理(高效晶须化、热解碳沉积、等离子聚合)^[20]。

本文综述了国内外表面处理技术对碳纤维改性的研究成果, 着重介绍了碳纤维表面处理技术中的液相氧化法、等离子聚合法和表面上浆法, 报告了上述方法对碳纤维表面改性的处理工艺和作用机理, 并从

碳纤维的表面形貌、强度、界面、复合材料几个方面综述了表面处理技术对碳纤维及其复合材料性能的影响。

1 碳纤维表面改性的处理方法和作用机理

表面氧化法、等离子法、表面上浆法是目前常用的碳纤维表面处理技术,下面依次对它们的处理方法和作用机理进行介绍。

表面氧化法是将碳纤维放置于氧化剂中发生氧化反应,根据氧化剂的状态不同,表面氧化处理又分为气相氧化和液相氧化2类。气相氧化通常在加热条件下,采用 O_2 、 O_3 、 CO_2 和 F_2 作为氧化剂处理碳纤维表面,通过氧化反应在纤维的表面生成含氧的极性基团(如 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-C=O$ 等),这些极性基团和聚合物之间形成的极性键可以有效地改善碳纤维和基体之间的界面结合性能^[21]。液相氧化主要使用 HNO_3 、 H_3PO_4 和 $KMnO_4$ 等溶液或者混合溶液作为氧化剂来处理碳纤维表面。碳纤维通过氧化处理,不但使得纤维表面的元素组分发生了改变,含氧官能团数量增加,同时官能团的化学性质也发生了显著的变化(如羟基型氧化为羧基官能团),而且还增加了纤维表面的粗糙度。当采用表面氧化法进行纤维表面处理时,氧化介质的浓度、处理的时间和温度以及纤维本身的性质都会对纤维的处理效果造成影响。相比于气相氧化法氧化反应的不容易控制,液相氧化法更加温和、有效,是目前碳纤维表面处理的首选方法^[13]。

等离子处理法是利用电化学放电或者高频率的

电磁波震荡产生的高能量离子体(电子、离子、中性粒子)来轰击纤维表面,对碳纤维进行表面处理。一方面,高能量的粒子轰击纤维表面使纤维分子激发、电离和化学键断裂^[22],在纤维表面上产生各种极性基团和自由基,提高纤维表面的润湿性,从而增加了树脂在纤维表面的粘附性^[23]。另一方面,高能量的电子通过加速较低温度的活性离子引起了溅射效应^[22],可以清除纤维表面杂质,使得纤维表面粗化,在纤维和树脂基体之间形成机械联锁^[21]。氧等离子体处理还可以提高碳纤维表面含氧基团的浓度,改善纤维表面的粗糙度。等离子处理法仅仅通过改变纤维表层的化学和物理结构来提高纤维表面和基体间的粘结能力^[21-22],而不会对纤维本体的大部分力学性能造成改变^[24]。

表面上浆法是将浆液均匀地附着在碳纤维表面,形成一层大约几十纳米厚的保护层,起到减少纤维起毛、断丝的作用,从而提高纤维的集束性和耐磨性^[25]。根据所采用的溶剂进行划分,上浆剂可以划分为有机溶剂型、水溶型和乳液型3类^[26]。上浆剂发挥效果的关键在于是否能够与基体匹配,与基体分子结构相近的上浆剂不但能够提高碳纤维表面的极性,改善树脂对碳纤维的浸润性,而且可以与树脂中的高分子链进行交联、链段缠结而形成多种次级键,同时还对裂纹的扩展有一定的耗能作用,这些都有利于增强纤维和树脂之间的界面强度。通过在上浆剂中加入一定量的纳米材料还可以提高碳纤维的表面能,增加纤维表面的粗糙程度,提高碳纤维和树脂之间的机械咬合力^[27]。对比上述3种碳纤维表面改性处理方法,对其优缺点及改进方向进行总结,具体见表1。

表1 3种碳纤维表面改性方法的优缺点比较

Tab.1 Comparison of advantages and disadvantages of three carbon fiber surface modification methods

Methods	Advantage	Disadvantage	Advices
Surface oxidation	Relatively mature process, good treatment effect, no special technical equipment required	Strong oxidant is adsorbed on the fiber surface, which is unfavorable for the combination of fiber and resin. Excessive oxidation will damage the fiber	Develop environmental friendly oxidants or optimize the process to use weak oxidants
Plasma surface treatment	No pollution, high efficiency and easy operation	Special plasma generation equipment is required, cannot meet the requirements of large scale industrial production ^[27]	Develop plasma generators that balanced the environment and uniformity, and develop an automated production process
Surface Sizing	Simple, efficient and suitable for industrialization	Coupling agent has poor versatility, and special sizing agent is required for fibers with different matrix	Invent sizing agents that are compatible with resins and environmentally friendly

2 碳纤维表面改性对碳纤维性能的影响

2.1 对碳纤维表面形貌与性质的影响

碳纤维表面具有化学惰性,导致的潜在问题就是

附着力不够,造成复合材料往往要比预期设计的弱。提高附着力,其中一种手段就是通过物理手段提高碳纤维表面的粗糙程度,在碳纤维表面形成更多的表面积和大量的接触点,微孔或者表面沟槽(如图1所示),提高纤维和基体间的相互渗透,使得纤维和基体之间的机械咬合作用更加明显,从而有利于界面强度的增加^[13]。另外一种手段就是涉及化学反应,形

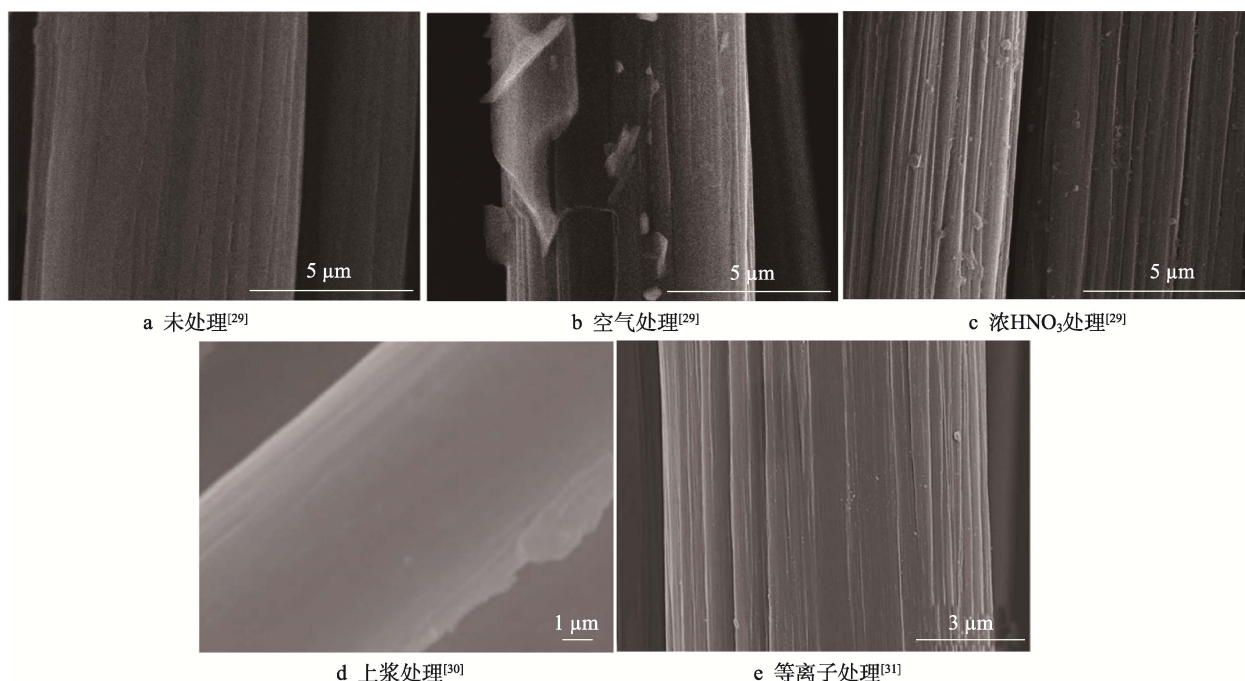


图 1 不同的表面处理后 CF 的 SEM 图像

Fig.1 SEM surface morphology of CF after different surface treatment: a) untreated^[29]; b) air oxidation treatment^[29]; c) HNO₃ oxidation^[29]; d) desized^[30]; e) plasma^[31]

成反应性官能团, 促进纤维与聚合物基体的反应。碳纤维的大多数表面处理方法会同时带来这 2 种变化。目前对纤维表面物理形貌的表征大多数都是通过扫描电子显微镜 (SEM) 或原子力显微镜 (AFM) 进行定性的观察, 还缺少对碳纤维表面结构尺寸、形态、数量定量的表征方法^[28]。

Cai 等^[32]首次提出了一种在低温范围 (20~50 °C) 内利用硝酸铈铵水溶液对碳纤维进行表面改性来改善碳纤维界面粘附力和结合力的方法。通过 SEM 观察发现, 与未处理的碳纤维相比, 处理后碳纤维的形貌发生了明显的改变, 处理后纤维表面出现纳米颗粒的沉积, 而且沉积密度和颗粒尺寸随着处理时间 (5~12 h) 的延长而增加。通过 XPS 光谱观察到, 表面处理后, 不仅氧浓度显著增加, 而且在碳纤维表面生成了氧化官能团。这些官能团能够通过含氧基团的氧原子与金属氧化物的纳米颗粒配位形成配位键, 进而促进和稳定铈离子和氧化铈纳米颗粒在碳纤维表面的沉积。碳纤维表面改性的有效性还受到电解液性质的影响, 纤维表面形成的官能团的类型主要取决于电解质的类型, 其数量取决于其浓度和电压。吴波等^[17]为了得到碳纤维最佳的电化学改性条件, 采用了 3 种不同的电解液对碳纤维表面进行改性。利用 SEM 对处理后的碳纤维表面形貌进行观察发现, 相对有机电解液, 无机电解液蚀刻更加明显, 表面沟槽加深的时候, 石墨脱落更加严重。对比酸性和碱性电解液, 盐类中性电解液对碳纤维表面的刻蚀作用最小, 表面形态也与未处理的碳纤维最接近, 能够在对碳纤维刻蚀较小的情况下同时提高表面含氧官能团。还有研究

表明, 氧化过程中碳纤维表面粗糙度随氧化程度的加深而增大, 虽然碳纤维粗糙度能够增加和树脂的锚定作用, 有利于界面的粘结, 但碳纤维表面产生较多的凹槽会降低碳纤维本体的力学性能^[33]。

上浆处理后的纤维表面被上浆溶液覆盖, 通过 SEM 观察, 发现纤维表面的纹理沟槽仍然存在, 且深浅不一, 上浆还会造成表面突起, 这种突起有可能是浆料颗粒, 也有可能是上浆剂中分子量较大的树脂突出^[34]。同时, 在表面张力的作用下, 上浆层收缩不均匀也会在纤维表面引起凸凹, 这些都会对纤维表面的粗糙程度造成影响, 有利于纤维和树脂之间的机械咬合。将碳纳米管加入到聚酰胺酸上浆剂中, 碳纳米管还会在碳纤维表面形成根须状的结构, 可以为碳纤维和基体之间提供更多的锚定点。当碳纳米管的质量分数增加到 1% 时, 还会在碳纤维表面形成碳纳米管网络, 使得碳纤维表面形态呈现为毛丛状^[35]。

Jang 等^[36]研究了 1~5 min 氧等离子体处理对碳纤维表面形貌的影响, 发现随着处理时间的增加, 微点蚀引起了碳纤维表面积的增加, 并在 3 min 时出现最大值, 碳纤维表面积及面内剪切强度与等离子体的处理时间关系曲线如图 2 所示。由于表面的粗糙度与表面积成正比, 碳纤维和基质之间有了更多的相互渗透, 此时也达到了二者的最大机械连锁。通过 XPS 分析还观察到, 碳纤维中 O1s 与 C1s 原子的比率随着等离子体处理时间的延长略有增加, 等离子体处理产生如羟基、羰基和羧基的含氧官能团, 正是由于纤维表面的这些基团改变了碳纤维的原始惰性, 并使其与基体的相互作用增强, 从而形成更强的复合材料。

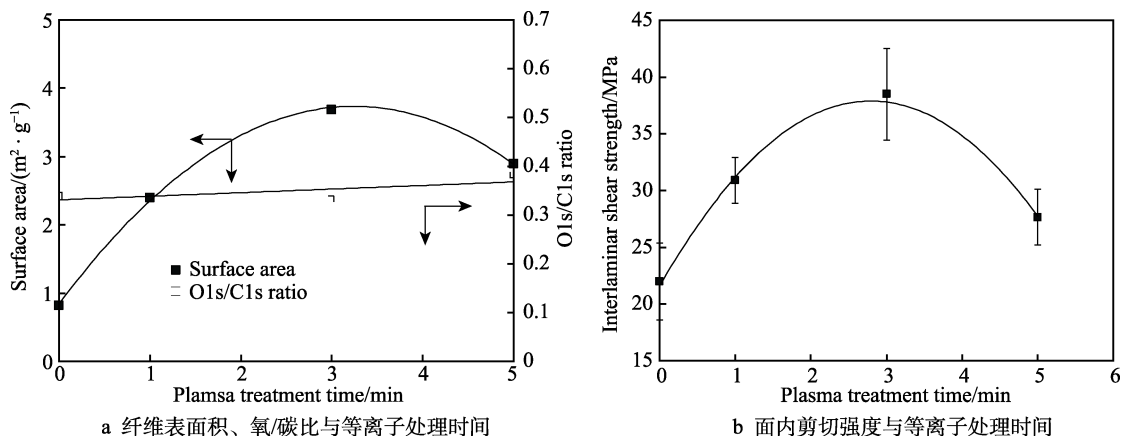


图2 纤维表面积、氧/碳比和面内剪切强度与等离子处理时间的函数曲线^[36]
Fig.2 (a) Surface area of CF, O1s/C1s ratio of oxygen plasma treated CF and (b) ILSS of CF/polybenzoxazine composite as a function of oxygen plasma treatment time^[36]

2.2 表面处理对碳纤维强度的影响

不同的表面处理方法对碳纤维本身强度的影响也不同,氧化处理法对碳纤维本身的拉伸强度是不利的^[19,30,37-39],表面上浆处理一般能够提高纤维的拉伸强度^[20,34,40],而等离子聚合法对纤维拉伸强度的影响不能确定^[27,41-42]。

Yuan 等^[37]为了研究液相氧化与偶联剂处理相结合的方法对碳纤维表面改性的影响,将聚丙烯腈(PAN)基碳纤维织物置于 H_2PO_4 和 KClO_3 的混合溶液中氧化 30~120 min,发现随着酸改性时间的增加,纤维断裂伸长率和拉伸强度逐渐降低。与未处理的纤维相比,氧化时间达 120 min 时,纤维抗拉强度降低约 49.2%。相比之下,改性 60 min 纤维的拉伸强度仅损失 17.45%。经硅烷偶联剂处理后,碳纤维的拉伸强度和断裂伸长率均显著增加。孟志新等^[38]采用化学气相与热处理相结合的方法对碳纤维束进行了表面处理,发现表面沉积的热解碳层由于引入额外的缺陷降低了纤维束的拉伸性能和强度,而通过对碳纤维束进行高温热处理可以提高其强度性能,并在 1 800 $^{\circ}\text{C}$ 时达到最大值。大量的研究表明^[37-39],碳纤维经过氧化表面处理,碳纤维干丝拉伸强度都有不同程度的下降,而且表面刻蚀效果越大,拉伸强度下降越明显。主要因为碳纤维表面在处理过程中受到氧化,会形成纤维的点蚀缺陷和碎片,这些缺陷在受力情况下产生的应力集中会造成裂纹的扩展,进而引起纤维断裂。

表面上浆处理会提高纤维的拉伸强度,原因主要是由于均匀的浆膜保护层可以有效地保护碳纤维的表面,修复碳纤维生产过程中产生的表面缺陷和缺口,同时上浆材料(质量分数为 0.5%~1.5%)可以适当地提高纤维束的完整性,改善纤维/基体的粘附性。对比未上浆的纤维单丝,上浆后单丝强度的离散度更小,强度也有小幅度的上升^[40]。张焕侠等^[34]测定了不同的上浆浓度对碳纤维的拉伸强度的影响,上浆后

碳纤维的强度对比裸纱的碳纤维均有提高,纤维的拉伸强度随着上浆剂浓度增大而增加,当上浆剂质量分数为 2.0% 时达到峰值。

当采用等离子处理时,在等离子强度不大的情况下,等离子只是对表面进行改性,没有产生烧蚀,通常不会对碳纤维的拉伸性能造成改变。密集的等离子处理会造成纤维的烧蚀,从而降低纤维的拉伸强度。在使用聚合气体的情况下,等离子聚合将在碳纤维表面形成一层聚合物,碳纤维的拉伸强度会随着层厚的增大而有略微的增加,在 50 nm 层厚时达到最大,随后下降,如图 3 所示^[43]。

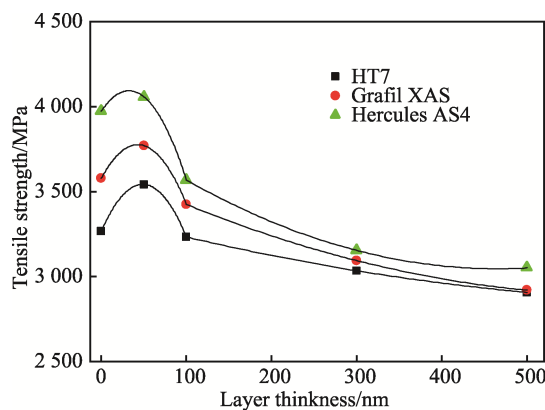


图3 碳纤维的拉伸强度和等离子层厚度的函数曲线^[43]

Fig.3 Tensile strength of carbon fibers as a function of the thickness of the plasma polymer^[43]

2.3 对碳纤维和基体浸润性和表面能的影响

碳纤维和基体良好的浸润性能是二者形成紧密界面的首要条件。碳纤维的直径、粗糙度以及表面能都会对纤维的浸润性产生影响,其中表面粗糙度和表面能对浸润性的影响最为显著^[44]。纤维表面能大于基体的表面张力是基体能够在纤维表面形成有效浸润的前提。由于前文已经对表面处理后的纤维表面形貌

改变进行了表述, 这里主要从表面能的角度对纤维和基体的浸润性能进行报告。

Dzul-Cervantes 等^[45]通过测量碳纤维和环氧基体的接触角来反映二者的浸润性, 发现未处理碳纤维和环氧的平均接触角为 43° , 经过硝酸处理后, 碳纤维和基体的浸润角有略微的下降。下降的原因主要是碳纤维表面的富氧基团与基体的表面 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 基团发生了极性反应, 而在硝酸氧化和硅烷偶联剂对碳纤维表面化学吸附共同作用下, 可以使接触角下降到 32° 左右。

不同类型等离子处理的效果也不同, 碳纤维的浸润性能随着等离子处理时间和功率的增加达到峰值后降低, 而且等离子处理后, 碳纤维表面的浸润性能还会随着接触空气而退化。碳纤维的表面结构是影响碳纤维表面浸润性的重要因素, 适当的极性表面更有利于提高碳纤维和基体的结合。研究发现^[46], 等离子处理能够提高碳纤维表面极性基团的数量, 使得碳纤维表面能相比未处理的碳纤维表面能增加 1 倍, 与水的接触角也大幅减小, 能够明显改善碳纤维对水的浸润能力。

Yuan 等^[47]合成了一种半脂肪族聚酰亚胺的上浆剂, 通过试验研究了该上浆剂对碳纤维表面湿润性的影响。对比未上浆处理的碳纤维, 上浆后的碳纤维与水的接触角有明显的降低, 由原来的 79.87° 下降到 66.31° 。通过表面能分析, 未处理碳纤维的表面能也明显低于上浆后的, 同时发现上浆后碳纤维的表面能中, 极性成分显著增加, 而其他成分差异较小。究其原因, 上浆剂在碳纤维表面成膜, 同时引入大量的极性基团, 显著增加了表面能中的极性组分, 有利于改善碳纤维的润湿性能。上浆处理对碳纤维浸润性的改变还受到碳纤维表面含氧量的影响, 当碳纤维表面含氧量高于上浆剂中的含氧量时, 上浆处理会小幅度降低碳纤维的表面能, 但碳纤维表面也产生了更多的极性组分^[40]。

2.4 表面处理对碳纤维/基体界面特性的影响

通过液相表面氧化处理后的碳纤维, 表面含氧官能团数量大量增加, 处理后碳纤维与基体界面区域发生了酯化反应, 是界面粘结性能得到改善的根本原因^[48]。采用离子体处理后的碳纤维, 各种官能团(羟基、醚、羰基)被引入到纤维表面, 这些官能团提高了碳纤维的表面活性和附着力, 同时也增加了纤维表面的湿润性以及亲水聚合基体物理界面的结合, 进而提高了纤维和基体界面的粘结强度。对比用 2 种表面技术(等离子体氧化和酸处理)改性后的碳纤维/聚苯并噁嗪复合材料的界面性能, 酸处理在改善界面强度性能方面更有效^[36]。

还有些学者通过在上浆剂中加入氨基碳纳米管

的方法对碳纤维表面进行改性, 上浆剂使得碳纤维表面的活性基团增加, 有利于提高纤维与树脂基体的界面结合能。同时, 碳纳米管中的氨基与碳纤维表面的一 COOH 官能团发生了接枝反应, 有效地提高了比表面积, 促进了纤维/基体界面的机械联锁和局部硬化, 通过增强从基体到纤维的应力传递, 提高界面强度^[49]。Wu 等^[50]通过化学接枝聚多巴胺和聚醚胺以增强纤维和基体之间的化学相互作用, 将复合材料的界面性能提高了 42%。还有研究发现^[20], 上浆剂的聚集颗粒可以与树脂发生交联反应, 不同粒径的上浆剂会对碳纤维复合材料界面特性造成影响, 粒径适中、分散较均匀的浆膜可以在复合材料中形成均匀过渡的界面相, 填补碳纤维的表面缺陷, 从而起到补强作用, 大大减小了应力集中。同时, 适度的粗糙表面增加了纤维和基体的机械咬合力, 有利于增强碳纤维和基体的界面强度。

3 表面改性对碳纤维增强复合材料力学性能的影响

采用表面改性后的碳纤维作为增强相的复合材料, 由于纤维改性提高了碳纤维表面的活性、浸润性和粗糙程度, 从而增加了纤维与基体的粘结和锚定, 使得碳纤维更好地和基体融合在一起, 形成连续的界面层, 弥补了材料内部空隙产生的缺陷。当受到外部荷载时候, 荷载能够完整有效地在树脂和纤维间传递, 强度高的纤维承担大部分荷载, 发挥了二者协同工作的效果; 而强度较高的界面有利于减少复合材料内部应力集中造成的损伤, 这些都有利于提升复合材料的整体力学性能^[27,51]。大多数采用氧化表面处理过的纤维都存在蚀刻现象, 过度的表面处理会造成碳纤维本身强度的显著下降, 进而影响其复合材料的内性能, 特别是沿纤维方向的拉伸强度的降低^[29,36,52]。从表 2 可以看出, 相比于未处理的复合材料, 采用不同表面方法处理后, 复合材料在剪切强度、弯曲强度以及冲击韧性方面都有了大幅度的提升, 除偶联剂表面处理外, 复合材料的拉伸强度提升不大, 甚至下降。综合评价, 偶联剂涂层处理对碳纤维表面处理的效果最好, 既改善了碳纤维的表面性能, 又没有对纤维的本身力学性能造成损失。

大量研究表明, 对纤维的表面处理还会对层间剪切强度和横向剪切都有明显的提高^[13,20,25,27,36,48,53], 这将有利于解决复合材料的分层破坏问题。对比氧等离子处理、空气氧化处理和硝酸氧化表面处理的效果来看, 发现上述表面处理方法对于提高复合材料的层间剪切性能都是有效的, 由于硝酸氧化处理不但增加了纤维表面的粗糙度, 而且碳纤维表面酸性官能团的数量能够随着硝酸处理时间的增加而增加, 硝酸氧化处理对于提高复合材料层间剪切性能最好。

表 2 不同的表面处理方法对碳纤维增强
复合材料力学性能的影响^[29]

Tab.2 Influence of different surface treatments on
mechanical properties of carbon fabric
reinforced polymer composites^[29]

Treatment	Bending strength/ MPa	Tensile strength/ MPa	Shear strength/ MPa	Impact toughness/ (kJ·m ⁻²)
Untreated	533.6	413.9	21.5	47.9
Air oxidation treatment	820.9	377.4	33.1	62.1
HNO ₃ oxidation treatment	834.3	394.5	38.1	61.3
Coupling agent coating	1 088.9	538.1	43.2	72.2
Gas-liquid double treatment	851.4	395.5	44.3	77.8
Liquid double treatment	1 006.7	429.3	40.5	69.2

时间、温度、试剂浓度等因素都会对复合材料力学性能的改善效果造成影响。从处理时间上看,等离子处理时间为 3 min 时,达到其最佳处理效果^[36]。硝酸处理 20 min 时,碳纤维增强复合材料的力学性能达到最优,其拉伸强度提高 10%,弯曲强度提高 14%^[50]。高温下会加剧碳纤维氧化反应的程度,在高温(450 ℃)的环境下,硝酸处理 40 min 的复合材料的弯曲强度比未处理的复合材料的强度低,处理 90 min 的复合材料的拉伸强度损伤达到 47%^[51]。不同的上浆剂浓度也会对碳纤维复合材料层间性能产生影响,研究发现,经过上浆处理的碳纤维复合材料对比未处理的复合材料,其层间剪切性能都有明显的提高。当上浆剂质量分数为 6% 时,效果最好,达到 88.6 MPa。当上浆质量分数继续增加,会造成层间剪切强度一定程度的下降^[52]。

采用不同的等离子源还会影响碳纤维表面形成的官能团和化学键,对碳纤维表面处理采用氧等离子处理能够在表面形成羧基官能团,而氢等离子体处理的碳纤维更易形成氢键。经过上述 2 种离子源处理后,碳纤维复合材料的大部分力学性能都有了改善,这种改善是官能团密度增加和碳纤维碳键结构改性综合作用的结果。与氧等离子处理相比,氢离子处理后的碳纤维复合材料的拉伸强度、弹性模量和屈服强度分别提高了 42%、8.7%、8.5%^[53]。等离子处理后,复合材料的伸长率会降低,当碳纤维含量较高(质量分数>30%)时,降低更加显著。这可能是由于基体内部的碳纤维形成了物理交联链,这种交联效应干扰了聚合物的运动,从而导致了柔韧性的降低。

4 结语

大量的实验与应用已经证明,碳纤维的表面处理

显著改变了纤维的特性,可以增加纤维和基体的相互粘结力,对于提高碳纤维复合材料的层间剪切性能和抗冲击能力是一种有效的手段。目前的研究多集中为表面处理对碳纤维复合材料层间剪切强度和界面剪切强度影响的试验研究以及参数优化,还缺少相关的理论模型及支撑。特别是界面在结构和性能上还表现出多种特性,碳纤维改性对于增强界面性能作用的信息不足,因此需要采用先进的表征技术研究纳米级界面物理力学性能及其机理,同时建立分析和改善纤维/基体界面特性的“多尺度”表面处理方法。

不同的表面处理方法都有各自的特点,但同时也存在各自的缺点,例如液相表面处理纤维强度损伤大、等离子处理的退化效应、偶联剂通用性差等。因此,在处理碳纤维表面改性时,应结合实际情况,采用合适的改性方法,或者多种改性方法相结合。例如在上浆剂中加入碳纳米管、表面氧化处理和热处理相结合的方法,从而使材料性能达到最优,推动碳纤维复合材料更广泛的应用。

参考文献:

- [1] HAN Wei, ZHANG Hong-ping, TAVAKOLI J, et al. Polydopamine as Sizing on Carbon Fiber Surfaces for Enhancement of Epoxy Laminated Composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 107: 626-632.
- [2] CHEN Jun-lin, WANG Kai, ZHAO Yan. Enhanced Interfacial Interactions of Carbon Fiber Reinforced PEEK Composites by Regulating PEI and Graphene Oxide Complex Sizing at the Interface[J]. Composites Science and Technology, 2018, 154: 175-186.
- [3] FENG Pei-feng, MA Li-chun, WU Guang-shun, et al. Establishment of Multistage Gradient Modulus Intermediate Layer between Fiber and Matrix via Designing Double “Rigid-Flexible” Structure to Improve Interfacial and Mechanical Properties of Carbon Fiber/Resin Composites[J]. Composites Science and Technology, 2020, 200: 108336.
- [4] RANI M, CHOUDHARY P, KRISHNAN V, et al. A Review on Recycling and Reuse Methods for Carbon Fiber/Glass Fiber Composites Waste from Wind Turbine Blades[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 215: 108768.
- [5] 邢丽英, 冯志海, 包建文, 等. 碳纤维及树脂基复合材料产业发展面临的机遇与挑战[J]. 复合材料学报, 2020, 37(11): 2700-2706.
XING Li-ying, FENG Zhi-hai, BAO Jian-wen, et al. Facing Opportunity and Challenge of Carbon Fiber and Polymer Matrix Composites Industry Development[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(11): 2700-2706.

- [6] ZHANG Jin, CHEVALI V S, WANG Hao, et al. Current Status of Carbon Fibre and Carbon Fibre Composites Recycling[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 193: 108053.
- [7] RAJAK D K, PAGAR D D, MENEZES P L, et al. Fiber-Reinforced Polymer Composites: Manufacturing, Properties, and Applications[J]. *Polymers*, 2019, 11(10): 1667.
- [8] 宁莉, 杨绍昌, 冷悦, 等. 先进复合材料在飞机上的应用及其制造技术发展概述[J]. *复合材料科学与工程*, 2020(5): 123-128.
NING Li, YANG Shao-chang, LENG Yue, et al. Overview of the Application of Advanced Composite Materials on Aircraft and the Development of Its Manufacturing Technology[J]. *Composites Science and Engineering*, 2020(5): 123-128.
- [9] YAO Shan-shan, JIN Fan-long, RHEE K Y, et al. Recent Advances in Carbon-Fiber-Reinforced Thermoplastic Composites: A Review[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 142: 241-250.
- [10] PAIVA M C, BERNARDO C A, NARDIN M. Mechanical, Surface and Interfacial Characterisation of Pitch and PAN-Based Carbon Fibres[J]. *Carbon*, 2000, 38(9): 1323-1337.
- [11] PARK S J, KIM B J. Roles of Acidic Functional Groups of Carbon Fiber Surfaces in Enhancing Interfacial Adhesion Behavior[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2005, 408(1/2): 269-273.
- [12] 金琳. 表面修饰对碳纤维/环氧树脂复合材料界面性能的影响[D]. 长春: 长春工业大学, 2020.
JIN Lin. Effect of Surface Modification on Interfacial Properties of Carbon Fiber/Epoxy Composites[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2020.
- [13] TIWARI S, BIJWE J. Surface Treatment of Carbon Fibers-a Review[J]. *Procedia Technology*, 2014, 14: 505-512.
- [14] 周典瑞, 高亮, 霍红宇, 等. 热塑性树脂基复合材料用碳纤维上浆剂研究进展[J]. *复合材料学报*, 2020, 37(8): 1785-1795.
ZHOU Dian-rui, GAO Liang, HUO Hong-yu, et al. Research Progress of Carbon Fiber Sizing Agents for Thermoplastic Composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(8): 1785-1795.
- [15] 周雪松, 王亚东, 匡培东, 等. 碳纤维表面处理技术研究进展[J]. *合成纤维工业*, 2019, 42(4): 72-75.
ZHOU Xue-song, WANG Ya-dong, KUANG Pei-dong, et al. Research Progress of Surface Modification Technology of Carbon Fiber[J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 2019, 42(4): 72-75.
- [16] 范大鹏, 孟令辉, 刘魁. 超临界 CO₂ 对碳纤维表面的刻蚀作用[J]. *化学与黏合*, 2013, 35(2): 1-5.
FAN Da-peng, MENG Ling-hui, LIU Kui. The Etching Treatment of Carbon Fiber Surface by Supercritical CO₂[J]. *Chemistry and Adhesion*, 2013, 35(2): 1-5.
- [17] 吴波, 郑帼, 孙玉, 等. 有机电解液电化学改性 PAN 基碳纤维的表面性能[J]. *材料工程*, 2016, 44(9): 52-57.
WU Bo, ZHENG Guo, SUN Yu, et al. Surface Properties of PAN-Based Carbon Fibers Modified by Electrochemical Oxidization in Organic Electrolyte Systems[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2016, 44(9): 52-57.
- [18] 杨平军, 袁剑民, 何莉萍. 碳纤维表面改性及其对碳纤维/树脂界面影响的研究进展[J]. *材料导报*, 2017, 31(7): 129-136.
YANG Ping-jun, YUAN Jian-min, HE Li-ping. Carbon Fibers Surface Modification and Effects on the Interfaces between Fibers and Resin Matrices: A Review[J]. *Materials Review*, 2017, 31(7): 129-136.
- [19] 张安花. 碳纤维表面处理及其复合材料性能研究[J]. *化工管理*, 2020(3): 31-32.
ZHANG An-hua. Study on Surface Treatment of Carbon Fiber and Properties of Its Composites[J]. *Chemical Enterprise Management*, 2020(3): 31-32.
- [20] 袁晓敏. 碳纤维表面处理技术对 CFRP 界面特性影响研究[D]. 济南: 山东大学, 2019.
YUAN Xiao-min. Surface Treatments of Carbon Fibers and Its Effect on the Interfacial Properties of CFRP[D]. Jinan: Shandong University, 2019.
- [21] JIN Zi-ang, HAN Zhen-yu, CHANG Cheng, et al. Review of Methods for Enhancing Interlaminar Mechanical Properties of Fiber-Reinforced Thermoplastic Composites: Interfacial Modification, Nano-Filling and Forming Technology[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 228: 109660.
- [22] 何卫锋, 李榕凯, 罗思海. 复合材料用碳纤维等离子体表面改性技术进展[J]. *表面技术*, 2020, 49(7): 76-89.
HE Wei-feng, LI Rong-kai, LUO Si-hai. Progress in Plasma Surface Treatment on Carbon Fiber for Composite Material[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(7): 76-89.
- [23] UNTERWEGER C, DUCHOSLAV J, STIFTER D, et al. Characterization of Carbon Fiber Surfaces and Their Impact on the Mechanical Properties of Short Carbon Fiber Reinforced Polypropylene Composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2015, 108: 41-47.
- [24] WANG Tao, JIAO Yong-sheng, MI Zhi-ming, et al. PEEK Composites with Polyimide Sizing SCF as Reinforcement: Preparation, Characterization, and Mechanical Properties[J]. *High Performance Polymers*, 2020, 32(4): 383-393.
- [25] 于广, 魏化震, 李大勇, 等. 碳纤维上浆剂及其对复合材料界面性能的影响研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2019, 47(2): 143-147.
YU Guang, WEI Hua-zhen, LI Da-yong, et al. Research Progress of Carbon Fiber Sizing Agent and Its Effects on Interface Properties of Composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(2): 143-147.
- [26] 郝瑞婷, 张学军, 田艳红. 耐热型热塑性上浆剂研究进展[J]. *化工进展*, 2018, 37(S1): 117-124.
HAO Rui-ting, ZHANG Xue-jun, TIAN Yan-hong. Research Progress of Heat-Resistant Thermoplastic Sizing

- Agents[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(S1): 117-124.
- [27] 邢宇, 张代军, 王成博, 等. PEEK 复合材料用碳纤维上浆剂研究进展[J]. 材料工程, 2022, 50(8): 70-81.
- XING Yu, ZHANG Dai-jun, WANG Cheng-bo, et al. Research Progress in Carbon Fiber Sizing Agents for PEEK Composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(8): 70-81.
- [28] 管全景. 碳纤维表面物理形貌对表面处理效果的影响[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- GUAN Quan-jin. The Surface Treatment Study of Different Carbon Fiber Physical Morphology[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [29] 程永奇, 张鹏, 孙友松, 等. 表面处理对碳纤维织物增强环氧树脂复合材料界面及性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(5): 66-71.
- CHENG Yong-qi, ZHANG Peng, SUN You-song, et al. Influence of Surface Treatment on Interface and Performance for Carbon Fabric Reinforced Epoxy Resin Composite[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(5): 66-71.
- [30] 易增博, 冯利邦, 郝相忠, 等. 表面处理对碳纤维及其复合材料性能的影响[J]. 材料研究学报, 2015, 29(1): 67-74.
- YI Zeng-bo, FENG Li-bang, HAO Xiang-zhong, et al. Effect of Surface Treatment on Properties of Carbon Fiber and Reinforced Composites[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2015, 29(1): 67-74.
- [31] CHO B G, HWANG S H, PARK M, et al. The Effects of Plasma Surface Treatment on the Mechanical Properties of Polycarbonate/Carbon Nanotube/Carbon Fiber Composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 160: 436-445.
- [32] CAI J Y, LI Quan-xiang, EASTON C D, et al. Surface Modification of Carbon Fibres with Ammonium Cerium Nitrate for Interfacial Shear Strength Enhancement[J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 246: 110173.
- [33] 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 Zhao-rui. Influence of Surface Physico-Chemical Structures of Polyacrylonitrile Based Carbon Fiber on Its Oxidation Behaviours[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [34] 张焕侠, 李炜, 罗永康. 碳纤维上浆工艺及其对碳纤维性能的影响研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2011(3): 48-51.
- ZHANG Huan-xia, LI Wei, LUO Yong-kang. Study on Sizing Processing and Its Effect on Properties of Carbon Fibers[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2011(3): 48-51.
- [35] HASSAN E A M, GE Deng-teng, ZHU Shu, et al. Enhancing CF/PEEK Composites by CF Decoration with Polyimide and Loosely-Packed CNT Arrays[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 127: 105613.
- [36] JANG J, YANG H. The Effect of Surface Treatment on the Performance Improvement of Carbon Fiber/Polybenzoxazine Composites[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35: 2297-2303.
- [37] YUAN Hua, WANG Cheng-guo, ZHANG Shan, et al. Effect of Surface Modification on Carbon Fiber and Its Reinforced Phenolic Matrix Composite[J]. Applied Surface Science, 2012, 259: 288-293.
- [38] 孟志新, 谭志勇, 周影影, 等. 表面处理对碳纤维束拉伸性能与强度分布的影响[J]. 当代化工, 2020, 49(8): 1561-1565.
- MENG Zhi-xin, TAN Zhi-yong, ZHOU Ying-ying, et al. Influence of Surface Treatment on Tensile Properties and Strength Distribution of Carbon Fiber Bundles[J]. Contemporary Chemical Industry, 2020, 49(8): 1561-1565.
- [39] CAO Xiao-jian, LI Jia-liang. Enhanced Interfacial Property of Carbon Fiber Reinforced Epoxy Composite Based on Carbon Fiber Treated by Supercritical Water/Nitrate System[J]. Journal of Composite Materials, 2021, 55(25): 3719-3727.
- [40] 肖何, 陈藩, 刘寒松, 等. 国产 ZT7H 碳纤维表面状态及其复合材料界面性能[J]. 复合材料学报, 2021, 38(8): 2554-2567.
- XIAO He, CHEN Fan, LIU Han-song, et al. Surface State of Domestic ZT7H Carbon Fiber and Interface Property of Composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(8): 2554-2567.
- [41] WU G M. Oxygen Plasma Treatment of High Performance Fibers for Composites[J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 85(1): 81-87.
- [42] XIE Jian-fei, XIN Dan-wei, CAO Hong-yan, et al. Improving Carbon Fiber Adhesion to Polyimide with Atmospheric Pressure Plasma Treatment[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 206(2/3): 191-201.
- [43] WEISWEILER W, SCHLITTER K. Surface Modification of Carbon Fibres by Plasma Polymerization Carbon Fibers Filaments and Composites, 1990, 207(1/2): 158-165.
- [44] 赵金华, 曹海琳, 晏义伍. 高性能碳纤维表面特性及其对浸润性能的影响[J]. 高科技纤维与应用, 2014, 39(2): 44-50.
- ZHAO Jin-hua, CAO Hai-lin, YAN Yi-wu. Characterization of Surface Properties of High Performance Carbon Fibers and Effect on Wettability[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2014, 39(2): 44-50.
- [45] DZUL-CERVANTES M A A, PACHECO-SALAZAR O F, CAN-HERRERA L A, et al. Effect of Moisture Content and Carbon Fiber Surface Treatments on the Interfacial Shear Strength of a Thermoplastic-Modified Epoxy Resin Composites[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(6): 15739-15749.
- [46] 郑安呐, 胡福增, 吴叙勤, 等. 碳纤维表面处理及其复合材料界面优化的研究 II. 低温等离子处理对碳纤维表面浸润特性的影响[J]. 华东理工大学学报, 1994, 20(4): 459-464.

- ZHENG An-na, HU Fu-zeng, WU Xu-qin, et al. Studies on the Surface Treatment of the Carbon Fiber and Optimization of Its Composite InterfaceII. Effect of Plasma Treatment on the Wicking Character of the Surface of Carbon Fibers[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 1994, 20(4): 459-464.
- [47] YUAN Cheng-ce, LI Da-zhi, YUAN Xue-yu, et al. Preparation of Semi-Aliphatic Polyimide for Organic-Solvent-Free Sizing Agent in CF/PEEK Composites[J]. Composites Science and Technology, 2021, 201: 108490.
- [48] 杜慧玲, 齐锦刚, 庞洪涛, 等. 表面处理对碳纤维增强聚乳酸材料界面性能的影响[J]. 材料保护, 2003, 36(2): 16-18.
- DU Hui-ling, QI Jin-gang, PANG Hong-tao, et al. Effect of Surface Treatment on Interfacial Bonding Properties of Carbon Fiber-Reinforced Polylactide (C/PLA) Composite Material[J]. Materials Protection, 2003, 36(2): 16-18.
- [49] 柴进, 孔海娟, 张新异, 等. 含碳纳米管上浆剂上浆改性碳纤维及其界面研究[J]. 复合材料科学与工程, 2020(8): 64-69.
- CHAI Jin, KONG Hai-juan, ZHANG Xin-yi, et al. Study on the Interface of Carbon Fiber Modification through Sizing Agent Containing Carbon Nanotubes[J]. Composites Science and Engineering, 2020(8): 64-69.
- [50] WU Qing, WAN Qin-qin, YANG Xin, et al. Effects of Chain Length of Polyether Amine on Interfacial Adhesion of Carbon Fiber/Epoxy Composite in the Absence or Presence of Polydopamine Bridging Platform[J]. Applied Surface Science, 2021, 547: 149162.
- [51] 宋艳江, 高鑫, 朱鹏, 等. 表面处理碳纤维增强聚酰亚胺复合材料力学性能[J]. 复合材料学报, 2008, 25(5): 64-68.
- SONG Yan-jiang, GAO Xin, ZHU Peng, et al. Mechanical Properties of Carbon Fiber Modified Thermoplastic Polyimide with Surface Treatment[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(5): 64-68.
- [52] 柴进, 孔海娟, 张新异, 等. 水溶性环氧上浆剂对碳纤维复合材料性能影响[J]. 复合材料科学与工程, 2020(11): 32-36.
- CHAI Jin, KONG Hai-juan, ZHANG Xin-yi, et al. Effect of Waterborne Epoxy Sizing Agent on Properties of Carbon Fiber Composites[J]. Composites Science and Engineering, 2020(11): 32-36.
- [53] LEE E, LEE C, CHUN Y S, et al. Effect of Hydrogen Plasma-mediated Surface Modification of Carbon Fibers on the Mechanical Properties of Carbon-Fiber-Reinforced Polyetherimide Composites[J]. Composites PartB: Engineering, 2017, 116: 451-458.

责任编辑: 刘世忠

(上接第 112 页)

- [82] CHUNG S Y, BLOKING J T, CHIANG Y M. Electronically Conductive Phospho-Olivines as Lithium Storage Electrodes[J]. Nature Materials, 2002, 1(2): 123-128.
- [83] WANG Yong-qiang, ZHANG Dong-yun, CHANG Cheng-kang, et al. Controllable Growth of LiFePO₄ Microplates of (010) and (001) Lattice Planes for Li Ion Batteries: A Case of the Growth Manner on the Li Ion Diffusion Coefficient and Electrochemical Performance[J]. Materials Chemistry and Physics, 2014, 148(3): 933-939.
- [84] ZHUO Zeng-qing, HU Jiang-tao, DUAN Yan-dong, et al. Transition Metal Redox and Mn Disproportional Reaction in LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄ Electrodes Cycled with Aqueous Electrolyte[J]. Applied Physics Letters, 2016, 109(2): 023901.
- [85] BAKENOV Z, TANIGUCHI I. Electrochemical Performance of Nanocomposite LiMnPO₄/C Cathode Materials for Lithium Batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2010, 12(1): 75-78.
- [86] CHEN Fang-jie, TAO Fen, WANG Chun-mei, et al. The Influence of Improved Carbon Coating Layer with Nanometer-Sized CeO₂ Interconnector on the Enhanced Electrochemical Performance of LiMnPO₄[J]. Journal of Power Sources, 2015, 285: 367-373.
- [87] YAMADA A, KUDO Y, LIU Kuang-yu. Reaction Mechanism of the Olivine-Type Li_x(Mn_{0.6}Fe_{0.4})PO₄ (0≤x≤1)[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148(7): A747.
- [88] CHEN Li, YUAN Yong-qiang, FENG Xia, et al. Enhanced Electrochemical Properties of LiFe_{1-x}Mn_xPO₄/C Composites Synthesized from FePO₄·2H₂O Nanocrystallites[J]. Journal of Power Sources, 2012, 214: 344-350.
- [89] NAVA-AVENDAÑO J, PALACÍN M R, ORÓ-SOLÉ J, et al. High Temperature Electrochemical Performance of Hydrothermally Prepared LiMn_{1-x}M_xPO₄ (M = Fe, Mg)[J]. Solid State Ionics, 2014, 263: 157-160.
- [90] YAN Su-yuan, WANG Cheng-yang, GU Rong-min, et al. Synergetic Fe Substitution and Carbon Connection in LiMn_{1-x}Fe_xPO₄/C Cathode Materials for Enhanced Electrochemical Performances[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 628: 471-479.
- [91] HU Jiang-tao, XIAO Yin-guo, TANG Han-ting, et al. Tuning Li-Ion Diffusion in A-LiMn_{1-x}Fe_xPO₄ Nanocrystals by Antisite Defects and Embedded B-Phase for Advanced Li-Ion Batteries[J]. Nano Letters, 2017, 17(8): 4934-4940.

责任编辑: 万长清