

文章编号: 1007-8827(2007)01-0059-06

T300 和 T700 碳纤维的结构与性能

李东风^{1,2,3}, 王浩静¹, 贺 福¹, 王心葵¹

(1. 中国科学院炭材料重点实验室 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001;
2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039; 3. 邢台学院 化学系, 河北 邢台 054001)

摘 要: 利用 SEM、元素分析、XRD 和激光 Raman 光谱研究了 T300 和 T700 的形貌、化学组成和微观结构参数。结果发现: T700 碳纤维表面光滑, 而 T300 碳纤维的表面有大量的沟槽。表明前者是用干喷湿纺原丝, 后者是用湿法纺丝原丝。两种纤维的断面均呈现出颗粒状特征。T700 的含碳量高于 T300, 含氮量低于 T300。两者的微观结构参数(d_{002} 、 L_a 和 L_c) 差异佐证了 T700 的炭化温度高于 T300。T700 的择优取向角 Z 比 T300 小 2.3° , 是石墨微晶致密有序排列的反映, 因而使其体密度比 T300 高 2.27% , 空隙率低 7.54% 。所以致密化赋予了 T700 较高的拉伸强度。

关键词: PAN 基碳纤维; 微观结构; XRD; Raman 光谱

中图分类号: TQ 342.743

文件标识码: A

1 前言

20 世纪 70 年代初, 日本东丽(Toray)公司生产的聚丙烯腈(PAN)基碳纤维 T300 问世, 成为该公司发展的第一品牌。目前, 虽然日本东丽公司有三大大系列的碳纤维, 即高强 T 系列、高模 M 系列以及兼备高强高模的 MJ 系列, 但该公司总产量的 80% 以上是 T300, 销往世界各国。T300 经过 30 多年的不断完善和提高, 20 世纪 80 年代初已基本定型, 是国际公认的通用级标准碳纤维^[1]。

近年来, 在高强 T 系列产品中, 东丽公司逐步用性能较好的 T700 取代 T300, T700 将成为未来的新一代通用级碳纤维。比较 T700 和 T300 的性能可以发现, 两者具有相同的拉伸模量(230 GPa)和平均直径($7\mu\text{m}$), 但拉伸强度却相差很大, 其中 T300 为 3.53 GPa, 而 T700 为 4.90 GPa, 幅度提高了 38.8%。另外, T700 的断裂伸长提高了 40%, 体密度提高了 2.27%。但是, 关于两者微观结构及结构参数的报道很少。因此, T700 性能优于 T300 的内在因素值得探讨。由于碳纤维的宏观力学性能直接依赖于纤维的微观结构^[2-6], 所以研究 T300 和 T700 两种纤维在微观结构方面的差异对于了解微观结构和宏观性能的关系, 进而理出思路和提出研制 T700 的技术途径具有重要意义。

笔者利用 SEM、元素分析、XRD 和激光 Raman 光谱研究了 PAN 基碳纤维 T300 和 T700 在形貌、化学组成和微观结构参数方面的差异, 并对两种纤维的结构和性能进行了分析。

2 实验

2.1 原材料

日本东丽公司 PAN 基碳纤维市售产品, 牌号为 T300B-3K 和 T700S-12K。以下分别简称为 T300 和 T700。两种纤维的力学性能见表 1。

2.2 分析表征

纤维样品的形貌用 JEOL JSM-35C 型扫描电子显微镜(SEM)进行表征, 加速电压 25 kV。化学组成分析利用 Vario EL III CHNOS 型元素分析仪进行测定。

X 射线衍射在日本理学公司的 D/max-rA 型多晶衍射仪上进行, 采用 CuK_α 辐射($\lambda = 0.15418\text{ nm}$), 管压 40 kV, 管流 80 mA。仪器用硅进行校正, 测试时将纤维平行一排固定在纤维附件上采用对称透射几何安排进行纤维衍射。并分别进行赤道、子午和方位角扫描。

Raman 散射在 Renishaw 公司的 RM1000 型光谱仪上进行测定, 室温、氮气保护, 以 514.5 nm Ar^+ 激光线为激发源。光谱仪连接 Olympus 显微镜, 采

收稿日期: 2006-11-01; 修回日期: 2007-02-16

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KGCX3-SWY-202)。

作者简介: 李东风(1963-), 男, 河北邢台人, 博士研究生, 主要从事新型炭材料的研究。E-mail: lidf6304@126.com

用反向散射于 50 倍镜头下测量。测量前利用硅晶片对光谱仪进行校正。连续扫描,输出功率 4 mW,积分时间 30 s,激光在样品表面的直径为 2 μm。仪

器分辨率为 1.6 cm⁻¹。曲线的拟合利用 Origin 7.5 PFM。

表 1 T300 和 T700 碳纤维的性能

Table 1 Properties of T300 and T700 carbon fibers

Sample name	Tensile strength σ_T /GPa	Tensile modulus E /GPa	Elongation ε /%	Density ρ /g · cm ⁻³	Diameter D /μm
T300	3.53	230	1.5	1.76	7
T700	4.90	230	2.1	1.80	7

3 结果与讨论

3.1 SEM 分析

图 1 和图 2 分别是 T300 和 T700 碳纤维表面和断面的形貌。从表面形貌看:由于纺丝工艺的不同,T300 和 T700 的表面呈现出明显不同的特征。其中 T300 的表面呈树皮状,并有明显深浅不一的沟槽,

是湿法纺丝工艺的特征。而 T700 则呈现出光滑的表面,是干喷湿纺工艺的特征。从断面的形貌看:T300 和 T700 纤维内部均呈现出颗粒状的特征,原纤束结构清晰可见。彼此之间有轴向微孔,纤维的致密性比较均匀。所以,从 SEM 图像表面形貌可以判断出 T300 是用湿纺原丝,而 T700 是用干喷湿纺原丝。

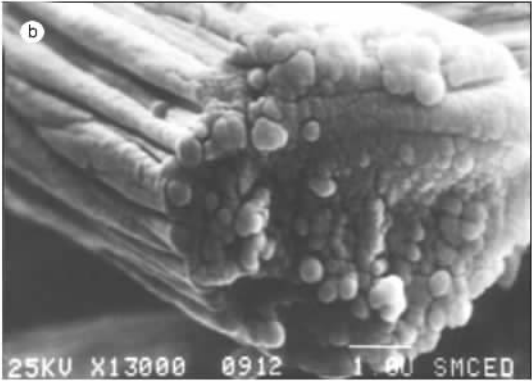
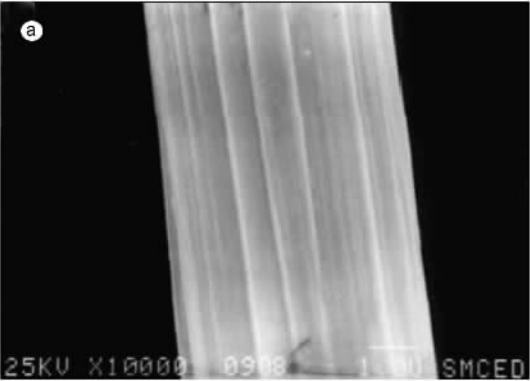


图 1 T300 碳纤维的 SEM 形貌 (a) 表面,(b) 断面
Fig. 1 The SEM images of T300. (a) surface and (b) cross section

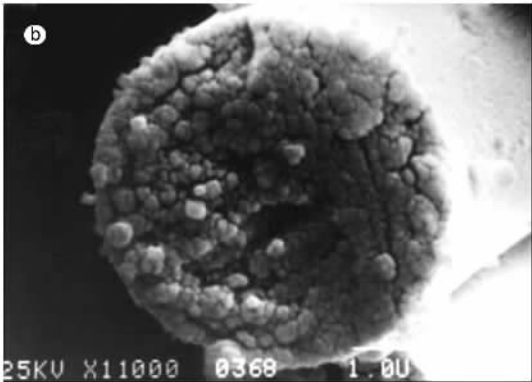
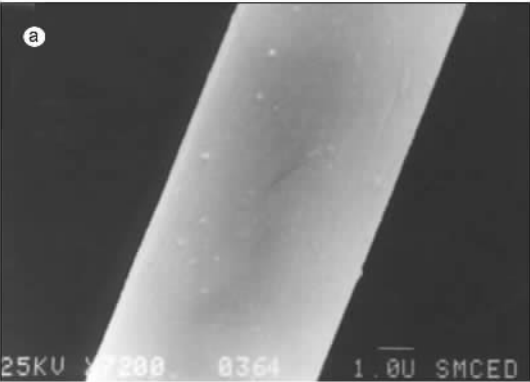


图 2 T700 碳纤维的 SEM 形貌 (a) 表面,(b) 断面
Fig. 2 The SEM images of T700. (a) surface and (b) cross section

3.2 元素分析

表 2 是 T300 和 T700 的元素分析结果。可以

看出:两种纤维中的主要化学成分为碳,前者质量分数为 92.50 %,后者为 95.58 %。其次是氮,前者为

6.96%,后者为4.24%;另含有少量的氢和氧,纤维中没有发现硫元素存在。相比而言,T700的含碳量明显高于T300,而氮含量明显低于T300。T700和T300的氢质量分数分别为0.1%和0.2%。从氧含量来看:T700几乎不含氧,而T300中仍有质量分数0.33%的氧。从元素分析可以看出T700的炭化温度可能比T300高,使其含碳量高和含氮量低。

表 2 T300 和 T700 碳纤维的元素分析					
Table 2 Elemental analysis of T300 and T700 carbon fibers					
Sample name	C w/%	N w/%	H w/%	S w/%	O w/%
T300	92.50	6.96	0.2	0	0.33
T700	95.58	4.24	0.1	0	0.08

3.3 XRD 分析

3.3.1 微观结构参数的计算

石墨微晶的层间距(d_{002})和微晶堆砌厚度(L_c)利用赤道扫描图中的002峰计算,而石墨微晶沿纤维轴方向的基面长度(L_a)利用子午扫描图中的100峰来计算。计算公式如下^[4]:

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\sin\theta},$$
$$L = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta}, (\beta^2 = B^2 - b^2).$$

其中 θ 为散射角, λ 为X衍射线的波长($\lambda = 0.154178\text{ nm}$), K 为形状因子,计算 L_c 时 K 值取为0.9, L_a 时 K 值取1.84^[7]。 β 为样品衍射峰的半高宽, B 为实测表观半高宽, b 仪器的宽化常数,为 $1.05 \times 10^{-2}\text{ rad}$ (弧度)。

碳纤维中石墨微晶的基面沿纤维轴的择优取向性可利用002峰的方位角扫描进行测定。其峰强半高宽(FWHM)称之为取向角 Z ,通常被用来衡量石墨层面与纤维轴的取向程度。其中 Z 越小,说明微晶的取向性越高^[8]。

纤维微孔含量的分析可用广角XRD测量并按以下公式进行计算^[9]。

$$V_p = 1 - \frac{\rho_f d_{002}}{\rho_g d_g},$$

其中, ρ_f 为纤维的密度, ρ_g 为石墨晶体的密度(2.266 g/cm^3), d_g 为石墨晶体的层间距(0.3354 nm)。

3.3.2 T300 和 T700 微观结构比较

图3~图5是T300和T700分别在赤道方向、子午方向和002峰的方位角XRD扫描谱图。可以看出:赤道扫描(图3)和子午扫描(图4)呈现出明

显不同的图谱。在子午方向扫描中可以看到仅有100和110峰而没有002峰,说明碳层面沿纤维轴择优取向;在赤道方向扫描中仍能观察到较弱100峰,说明纤维由乱层石墨结构组成。

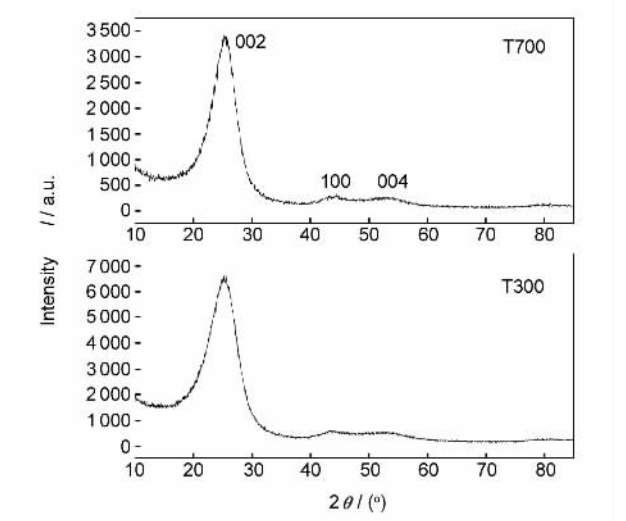


图 3 T300 和 T700 碳纤维的赤道扫描 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of T300 and T700 carbon fibers from equatorial scan

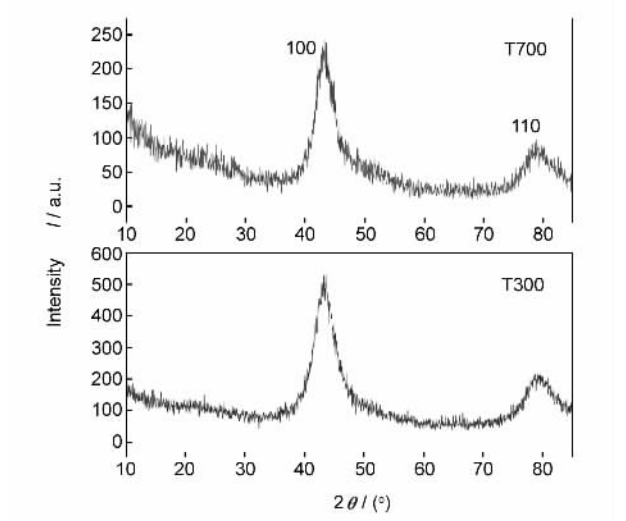


图 4 T300 和 T700 碳纤维的子午扫描 XRD 谱图
Fig. 4 XRD patterns of T300 and T700 carbon fibers from meridian scan

表3列出了两种纤维的微观结构参数。可以看出:与理想石墨单晶(d_{002} 为 0.3354 nm)相比,T300和T700均具有较低的石墨化程度,且微晶的堆砌厚度(L_c)和基面宽度(L_a)仅分别为 $1\text{ nm} \sim 2\text{ nm}$ 和 $4\text{ nm} \sim 5\text{ nm}$,微晶由5层左右的石墨基面组成,且微晶沿纤维轴的择优取向度较高为 $25^\circ \sim 28^\circ$ 。

比较T300和T700的结构参数可以看出:T700

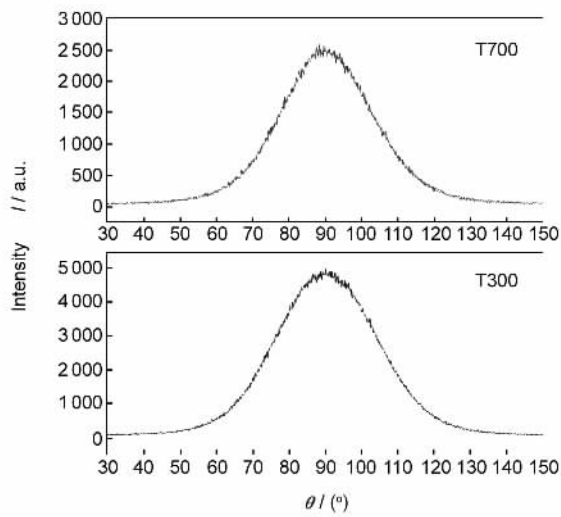


图 5 T300 和 T700 碳纤维 002 峰的方位角扫描 XRD 谱图
Fig. 5 XRD patterns of T300 and T700 carbon fibers from azimuthal scan of 002 peaks

的石墨层间距 d_{002} 比 T300 小,而微晶的尺寸 L_a 和 L_c 均比 T300 大。特别是 T700 碳纤维中石墨微晶沿纤维轴的择优取向度 Z 明显比 T300 小 2.30° ,反映出石墨微晶层面沿纤维轴向有序排列的程度高。从纤维中石墨微晶的平均堆砌层数 (L_c/d_{002}) 看, T700 要比 T300 大。说明与 T300 相比, T700 具有较高的石墨化程度、微晶尺寸和择优取向性。说明 T700 在制备过程中的炭化温度可能比 T300 要高。

从 T300 和 T700 的微孔含量可以看出: T300 为 17.91%, 而 T700 为 16.56%, 后者比前者低 7.54%。说明 T700 碳纤维在致密性方面明显高于 T300。这还可以从纤维的密度方面进一步得到证实, T300 的密度为 1.76 g/cm^3 , 而 T700 的密度高达 1.80 g/cm^3 (表 1), 后者比前者高 2.27%。因此, T700 的致密化程度好于 T300, 而致密化是研制高性能碳纤维的有效技术措施之一。

表 3 T300 和 T700 碳纤维的 XRD 结构参数

Table 3 Structural parameters of T300 and T700 carbon fibers determined by XRD

Sample	Interlayer spacing d_{002}/nm	Stack high L_c/nm	Stack width L_a/nm	Preferred orientation $Z/(^\circ)$	Layers L_c/d_{002}	Microvoid content $v_p/\%$
T300	0.3545	1.74	4.11	27.74	4.90	17.91
T700	0.3523	2.02	4.83	25.44	5.73	16.56

3.4 Raman 光谱

炭材料的 Raman 光谱在一级光谱范围内 ($1000\text{ cm}^{-1} \sim 2000\text{ cm}^{-1}$) 主要有两个特征谱线, 一个是 G 谱线在 1580 cm^{-1} 附近, 是天然石墨所固有的, 属于理想石墨晶格面内 C—C 键的伸缩振动, 振动模式为 E_{2g} ; 另一个是 1360 cm^{-1} 附近的 D 谱线, 由无序结构引起, 属于石墨基面的 A_{1g} 振动模式, 该谱线在单晶石墨中并不存在, 并随无序结构程度的增大和微晶尺寸的减小而增大^[10]。除了 G 和 D 谱线外, 在低有序结构的炭材料(炭膜和炭黑等)中还有另外一个 A 谱线在 1500 cm^{-1} 附近, 有些研究者认为该谱线是由于无定型碳或某些官能团的存在而引起的, 如有机分子、片段和官能团^[11,12]。纤维结构的有序程度可用代表无序结构的 D 谱线与代表石墨结构的 G 谱线的积分强度比 $R(I_D/I_G)$ 来进行表征, R 值越小, 说明纤维的结构有序程度越高。另外结构有序程度的提高还表现出 D 和 G 谱线的峰强半高宽会减小^[13,14]。

由于本研究所用的 T300 和 T700 碳纤维在制造过程中均进行过表面处理, 所以断面的 Raman 光谱特征更能反映纤维内部结构的有序程度。图 6 是

T300 碳纤维断面的 Raman 光谱。

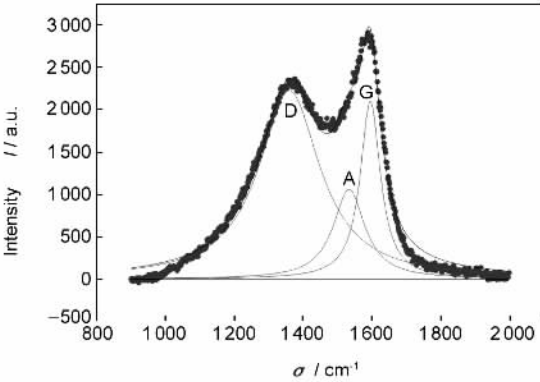


图 6 T300 碳纤维的断面 Raman 光谱
Fig. 6 Raman spectroscopy of T300 carbon fibers from cross section

表 4 列出了经过 Lorentz 拟合后 T300 和 T700 碳纤维断面的 Raman 光谱参数。从中可以看出: T700 的 D、G 和 A 谱线的峰强半高宽 (FWHM) 均小于 T300。T700 的 R 值为 3.19, 而 T300 的 R 值为 3.57。T700 的 R 值小于 T300, 说明 T700 碳纤维内部结构的有序程度大于 T300。从 A 谱线与 G 谱线的积分强度比 I_A/I_G 来看, T700 为 0.68, 而 T300

为 0.79。说明 T700 中无定型碳和非碳元素含量小于 T300。这一结果与两种纤维的元素分析的结果相一致。从而进一步证实 T700 的炭化温度比 T300 高。

表 4 T300 和 T700 碳纤维的断面拉曼光谱参数
Table 4 Raman spectrum parameters of T300 and T700 carbon fibers from cross section

Sample name	D-line/cm ⁻¹		G-line/cm ⁻¹		A-line/cm ⁻¹		<i>R</i> (area)	<i>I_A</i> / <i>I_G</i> (area)
	Raman shift	FWHM	Raman shift	FWHM	Raman shift	FWHM		
T300	1 362	220	1 597	69	1532	107	3.57	0.79
T700	1 365	199	1 601	67	1 539	104	3.19	0.68

3.5 结构与性质关系

碳纤维的拉伸强度并不是材料的固有性质,而是与原丝的类型、工艺条件(如热处理温度、预氧化条件)和存在的裂纹和缺陷等有关^[3-6,15,16]。同为 PAN 基碳纤维, T300 和 T700 有着相同的拉伸模量和直径,但拉伸强度却相差很大。其主要原因表现在以下三个方面。一是表面缺陷和内部空隙不同;二是非碳元素的含量不同;三是结构的完整性有差异。

由于碳纤维属脆性材料,断裂主要源于结构的缺陷和裂缝,所以表面缺陷和内部空隙是影响拉伸强度的主要因素,其中表面缺陷对碳纤维拉伸强度的影响要大于内部孔隙。从图 1 和图 2 中可以明显看出, T700 表面光滑无瑕,而 T300 的表面则呈现出树皮状,在纤维表面存在大量的沟槽,表面缺陷明显。另外从微孔含量来看, T300 要比 T700 高出近 1.4 个百分点。这是 T700 比 T300 拉伸强度高的原因之一。

非碳元素的含量是影响碳纤维强度的另外一个因素。E. Fitzer^[17]在研究 PAN 纤维在炭化过程中氮元素的挥发与纤维拉伸强度关系时发现:在 1 100℃~2 000℃之间,氮元素的挥发对拉伸模量的影响并不十分显著,但对拉伸强度却有着显著的影响。随着热处理温度的提高和纤维中氮元素的逃逸,纤维的拉伸强度逐步增大,当热处理温度达到 1 500℃时纤维的拉伸强度达到最大值,随后逐渐下降。因为在 T300 和 T700 生产的过程中,其炭化温度均小于 1 500℃,所以氮含量越大,纤维的拉伸强度越低。比较 T300 和 T700 的氮含量,可以发现 T700 明显小于 T300。

纤维结构的完整性同样对纤维的强度有着重要的影响,从 XRD 和 Raman 光谱可以看出,与表面形态和非碳元素含量相比,尽管 T700 和 T300 在微观结构参数方面的差异不是很大,但仍能看出 T700 在石墨化程度、微晶尺寸、堆砌层数和结构的有序性

方面均高于 T300,尤其是在取向性方面, T700 的取向度 *Z* 要比 T300 低 2.3°。

T300 和 T700 在结构和性质方面的差异主要反映了在其生产过程中工艺的差别。这些差别主要有:(1)原料的纯化和聚合过程中聚合物分子量和分子支化程度的控制。其中聚合物分子分子量分布窄和支化程度的降低有利于纤维致密性、取向性及有序性的增加。(2)纺丝工艺的不同直接影响到纤维的表面形貌。(3)牵伸的控制及氧化和炭化过程中的温度分布和走丝速度直接影响到纤维的孔结构和含量。(4)最高热处理温度则直接决定了纤维的微观结构参数和非碳元素的含量。

4 结论

通过对比研究 PAN 基碳纤维 T300 和 T700 的形貌、元素组成和微观结构参数,发现 T700 具有较高拉伸强度的原因在于:

- (1) T700 碳纤维具有光滑的表面,缺陷和裂纹较少。T300 表面呈树皮状,有大量的沟槽和结构缺陷, T700 碳纤维内部空隙所占的体积小于 T300。
- (2) T700 中非碳元素的含量,主要是氮元素的含量明显小于 T300。其中 T700 为 4.24%,而 T300 为 6.96%。
- (3) T700 碳纤维堆砌紧密,排列有序,在结构的有序程度方面尤其是纤维中石墨微晶的择优取向性方面明显高于 T300。因此,致密化是提高碳纤维拉伸强度的主要技术途径之一。

参考文献

[1] 贺 福. 碳纤维及其应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 6.
(HE Fu. Carbon Fibers and its Application Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004. 6.)
[2] 贺 福, 赵建国, 王润娥, 等. 碳纤维开发与碳纤维原丝质量 [J]. 新型炭材料, 1998, 13(1): 64-74.
(HE Fu, ZHAO Jian-guo, WANG Run-e, et al. Carbon fiber

- development and CF precursor quality[J]. *New Carbon Materials*, 1998, **13**(1): 64-74.)
- [3] 张利珍, 吕春祥, 吕永根, 等. 聚丙烯腈纤维在预氧化过程中的结构和热性能转变[J]. *新型炭材料*, 2005, **20**(2): 144-150.
(ZHANG Li-zhen, LU Chun-xiang, LU Yong-gen, et al. The structure and thermal performance of PAN fibers during oxidative stabilization[J]. *New Carbon Materials*, 2005, **20**(2): 144-150.)
- [4] 韩曙鹏, 徐樑华, 曹维宇, 等. 成纤过程中 PAN 纤维聚集态结构的形成[J]. *新型炭材料*, 2006, **21**(1): 54-58.
(HAN Shu-peng, XU Liang-hua, CAO Wei-yu, et al. Aggregate states of PAN in the process of fiber formation[J]. *New Carbon Materials*, 2006, **21**(1): 54-58.)
- [5] 王延相, 王成国, 朱 波, 等. 聚丙烯腈基碳纤维制备过程中的表面形态和结构研究[J]. *新型炭材料*, 2005, **20**(1): 51-57.
(WANG Yan-xiang, WANG Cheng-guo, ZHU Bo, et al. Changes in the surface morphology and microstructure in the preparation of PAN-based carbon fibers[J]. *New Carbon Materials*, 2005, **20**(1): 51-57.)
- [6] 任富忠, 吕春祥, 梁晓烽, 等. 氨化对湿纺 PAN 初生丝条结构的影响[J]. *新型炭材料*, 2004, **19**(4): 268-274.
(REN Fu-zhong, LU Chun-xiang, LIANG Xiao-yi, et al. Influence of amination on the structure of a PAN nascent filament during wet spinning[J]. *New Carbon Materials*, 2004, **19**(4): 268-274.)
- [7] Ogale A A, Lin C, Anderson D P, et al. Orientation and dimensional changes in mesophase pitch-based carbon fibers[J]. *Carbon*, 2002, **40**(8): 1309-1319.
- [8] Johnson D J. Recent advances in studies of carbon fibre structure [J]. *Phil Trans R Soc Lond A*, 1980, **294**: 443-449.
- [9] Sauder C, Lamon J, Pailler R. The tensile behavior of carbon fibers at high temperatures up to 2400 °C[J]. *Carbon*, 2004, **42**(4): 715-725.
- [10] Tuinstra F, Koenig J L. Raman spectrum of graphite[J]. *J Chem Phys*, 1970, **53**(3): 1126-1130.
- [11] Jawhari T, Roid A, Casado J. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials [J]. *Carbon*, 1995, **33**(11): 1561-1565.
- [12] Sadezky A, Muckenhuber H, Grothe H, et al. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information[J]. *Carbon*, 2005, **43**(8): 1731-1742.
- [13] Melanit N, Tetlow P L, Galiotis C. Characterization of PAN-based carbon fibers with laser Raman spectroscopy[J]. *J Mater Sci*, 1996, **31**(4): 851-860.
- [14] Cuesta A, Dhamelincourt P, Laureyns J, et al. Raman microprobe studies on carbon materials[J]. *Carbon*, 1994, **32**(8): 1523-1532.
- [15] 薛林兵, 王浩静, 李东风. 牵伸石墨化对石墨纤维结构和力学性能的影响[J]. *新型炭材料*, 2006, **21**(3): 243-247.
(XUE Lin-bing, WANG Hao-jing, LI Dong-feng. Effect of stress graphitization on the microstructure and mechanical properties of graphite fibers[J]. *New Carbon Materials*, 2006, **21**(3): 243-247.)
- [16] 王浩静, 王红飞, 李东风, 等. 石墨化温度对碳纤维微观结构及其力学性能的影响[J]. *新型炭材料*, 2005, **20**(2): 157-163.
(WANG Hao-jing, WANG Hong-fei, LI Dong-feng, et al. The effect of graphitization temperature on the microstructure and mechanical properties of carbon fibers [J]. *New Carbon Materials*, 2005, **20**(2): 157-163.)
- [17] Fitzer E. PAN based carbon fibers-present state and trend of the technology from the viewpoint of possibilities and limits to influence and to control the fiber properties by the process parameters[J]. *Carbon*, 1989, **27**(5): 621-645.

Structure and properties of T300 and T700 carbon fibers

LI Dong-feng^{1,2,3}, WANG Hao-jing¹, HE Fu¹, WANG Xin-kui¹

(1. Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

3. Department of Chemistry, Xingtai College, Xingtai 054001, China)

Abstract: The microstructures of T300 and T700 carbon fibers were investigated by scanning electron microscopy, elemental analysis, X-ray diffraction and Raman spectroscopy. Results showed that the surface of T700 was smooth, whereas ridge-like prominences and grooves were much more obvious on the surface of the T300 fibers, indicating that the former were produced by dry-jet wet spinning and the latter by wet spinning. Grain-like features were seen in the cross section areas of both fibers. T700 fibers had a higher carbon content and less nitrogen than did T300 fibers. The difference in microstructure parameters, such as d_{002} , L_a and L_c , showed that the heat treatment temperature of T700 during manufacture was higher than that of T300. Compared with T300, the preferred orientation parameter Z of T700 fibers was 2.3° lower, the density 2.27 % higher and the microvoid volume 7.54 % less. Thus it is the densification that produces the higher tensile strength for T700 fibers.

Keywords: PAN-based carbon fiber; Microstructure; XRD; Raman spectroscopy

Foundation item: The Key Project of Knowledge Innovation Program of the Chinese Academy of Science (CAS) (KG CX3-SWY-202).

Author introduction: LI Dong-feng(1963-), male, Ph. D. Student, engaged in research on new carbon materials. E-mail: lidf6304@126.com