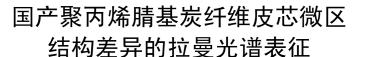
August 2015

文章编号: 1004-0609(2015)08-2131-08





武 帅,刘云启,葛毅成,冉丽萍,彭 可,易茂中 (中南大学 粉末冶金国家重点实验室,长沙 410083)

摘 要:采用激光拉曼光谱对国产聚丙烯腈(PAN)基 T300-12K 炭纤维 ST300 和 CCF300 的横截面和表面开展微区检测,利用 Voigt 函数拟合分峰,研究炭纤维表面和芯部微结构的差异,并与日本东丽 PAN 基 T300-12K 炭纤维进行对比。结果表明:与东丽 T300 炭纤维相比,国产炭纤维微晶结晶度较低。国产炭纤维 ST300 存在明显的芯部和表面的结构差异,表面有序而芯部无序; CCF300 和 T300 炭纤维从表皮区域到芯部,微晶尺寸相对均匀。国产炭纤维 CCF300 的单丝拉伸强度和东丽 T300 的接近,分别为 3.31 和 3.35 GPa; 而 ST300 的拉伸强度和断裂伸长率偏低,说明 PAN 基炭纤维芯部沿径向的不均匀性对其单丝拉伸强度和断裂伸长率有不利影响;炭纤维表面有序度高于芯部的,造成拉伸强度偏低;在 3 种炭纤维中无定形碳含量越低,其弹性模量越高。

关键词: 聚丙烯腈基炭纤维; 拉曼光谱; 皮芯结构; 拉伸强度

中图分类号: TB332

文献标志码: A

# Microstructure difference on skin and core of domestic PAN-based carbon fibers characterized by Raman spectroscopy

WU Shuai, LIU Yun-qi, GE Yi-cheng, RAN Li-ping, PENG Ke, YI Mao-zhong

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Laser Raman spectroscopy was used to characterize the microstructure difference between the cross sections and surfaces of domestic T300–12K PAN-based carbon fibers (ST300 and CCF300) with the spectra fitting by Voigt function, and the Japanese Toray PAN-based carbon fiber T300 was compared. The results show that the crystallization degree of domestic carbon fibers is lower than that of Toray T300. There is obvious skin-core structure difference in domestic carbon fiber ST300 with an ordered skin and disordered core. Compared with the crystallite size of ST300, the crystallite sizes of CCF300 and T300 are relatively uniform from skin region to core region. Domestic carbon fiber CCF300 as well as Toray T300 with nearly homogeneous structure have nearly equal tensile strengths, 3.31 and 3.35 GPa, respectively. Yet the tensile strength and strain rate of ST300 are lower, indicating that structure inhomogeneity in the transverse sections of PAN-carbon fibers have negative effect on the tensile strength. Carbon fiber with a more ordered surface than core region has lower tensile strength. Carbon fiber with lower content of amorphous carbon has higher elastic modulus.

**Key words:** PAN-based carbon fiber; Raman spectroscopy; skin-core structure; tensile strength

随着国内聚丙烯腈(PAN)基炭纤维工业的发展, 批产炭纤维的综合性能和制备技术的稳定性得到了较 大的提升,如国产 T300 炭纤维的力学性能已达到同 类进口炭纤维的水平,从而为其应用打开了广阔的市场。但受生产工艺等因素的影响,国内外炭纤维的显微结构有所不同。炭纤维是典型的各向异性材料,在

基金项目: 国家 XX 规划项目相关基础研究资助项目

收稿日期: 2014-12-15; 修订日期: 2015-06-10

通信作者: 易茂中, 教授, 博士; 电话: 0731-88877700; E-mail: yimaozhong@126.com

生产过程纤维径向传热的不均匀等因素会使炭纤维产生皮芯结构,其表面和芯部结构的不同将导致径向和轴向上力学、热学等性能的差异<sup>[1]</sup>。因此,如何精确测试和分析炭纤维微区结构对于更深层次的应用研究具有重要的意义。

拉曼光谱是一种分析碳材料细微结构的有效手段,无论其前驱体类型以及由此获得的碳材料的石墨 化度如何,其探测的深度距表面约 50 nm,对碳层结构中有序排列的改变非常敏锐,已广泛用于定量<sup>[2]</sup>或 定性表征炭纤维在统计意义上的显微结构<sup>[3]</sup>。

进行国产 PAN 基炭纤维的显微结构分析,对开拓 其在刹车盘等复合材料上的应用以及代替进口炭纤维 应用的可行性提供相应的评判依据,因此具有重要的 现实意义。本文作者对国内外 T300 级 PAN 基炭纤维 统一采用 Voigt 峰形函数拟合其横截面和表面的拉曼 光谱,并对峰位、半高宽和积分强度等参数进行了详 细对比,探讨显微结构的差异对炭纤维拉伸强度的影 响。

## 1 实验

采用国产的两种市售 PAN 基 T300-12K 炭纤维 (分别记为 ST300、CCF300)和日本东丽公司的 PAN 基 T300-12K 炭纤维(记为 T300)。采用体积比为 1:1 的丙酮和无水乙醇混合溶液对 3 种炭纤维进行 48 h 索氏抽提,除去表面上浆剂,用蒸馏水清洗,在 80 ℃干燥 2 h 以上。

采用 Jobin Yvon 公司生产的 2abRAM Aranis 型光 谱仪,以波长 532 nm 氩离子激光作为激发源,拉曼位 移范围为  $1000\sim1750~\text{cm}^{-1}$ , 仪器分辨率为  $1~\text{cm}^{-1}$ , 光 斑直径为  $1~\mu\text{m}$ 。

图 1(a)和(b)所示分别为炭纤维的横截面和表面拉曼光谱测试位置示意图。将炭纤维横截面抛光,拉曼光谱采用入射光平行于纤维轴向,在横截面沿半径方向从中心位置到表面 3 个区间 A,B,C 分别取点。炭纤维表面的拉曼光谱采用入射光垂直于纤维轴向,在表面 D 每隔 10 μm 左右采集一点。

采用太仓纺织机械厂生产的 YG-001A-1 单丝拉伸力学实验仪,参考 ASTM-D3379 标准进行,实验中对每种炭纤维选取 100 根单丝,测试其拉伸强度。

采用显微镜 FEI Helios Nanolab 600i 聚焦离子束 (FIB)定位切割炭纤维的纵向切片,采用物镜球差校正 场发射透射电子显微镜 Titan G2 60-300 观察炭纤维 切片的表皮和芯部区域的微晶形态和取向。

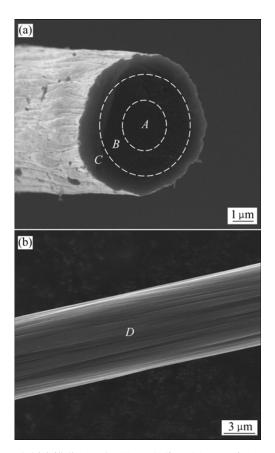


图 1 炭纤维横截面和表面拉曼光谱测试位置示意图

**Fig. 1** Schematic diagram of carbon fiber cross section(a) and surface(b) for Raman test

## 2 结果与讨论

#### 2.1 PAN 基炭纤维的拉曼光谱

表 1 所列为碳材料的一阶拉曼光谱已报道的峰位 及相应的晶格振动模式信息<sup>[4-5]</sup>。

表 1 碳材料的一阶拉曼光谱已报道的峰位及晶格振动模式<sup>[4-5]</sup>

**Table 1** First-order Raman bands and vibration modes reported for carbon materials<sup>[4–5]</sup>

Band	Raman shift/cm <sup>-1</sup>	Vibration mode
D4	~1190	Disordered graphitic lattice(A <sub>1g</sub> symmetry)
D1	~1358	Disordered graphitic lattice( $A_{1g}$ symmetry)
D3	~1523	Amorphous carbon
G	~1598	Ideal graphitic lattice( $E_{2g}$ symmetry)
D2	~1620	Disordered graphitic lattice(E <sub>2g</sub> symmetry)

碳材料的一级拉曼光谱序区频率范围为 1000~1800 cm<sup>-1</sup>。不同结构炭纤维的拉曼光谱所反映的信息也不同,但都具有两个特征峰: G 峰和 D 峰。其中,G 峰位于 1580 cm<sup>-1</sup> 附近,其峰位越高,半高宽越小,表明有序组织越多<sup>[4,6]</sup>。TUINSTRA 和 KOENING 在 1970 年报道了由结构无序诱导的 D1 峰,其峰位于 1360 cm<sup>-1</sup> 附近,意味着晶格结构缺陷<sup>[7]</sup>和低对称结构 <sup>[8]</sup>的存在,并且具有取向度低等特点。通常,可用 D1 峰和 G 峰的积分强度比值  $R(R=I_{D1}/I_G)$ 表示碳材料石墨结构的完整程度<sup>[9-12]</sup>。

SADEZKY 等<sup>[5]</sup>分析了低有序度碳材料的一阶拉曼光谱,发现除了 D1 峰和 G 峰,在 1500 cm $^{-1}$  附近还存在无定形碳<sup>[13]</sup>振动模式的 D3 峰;在 1200 cm $^{-1}$  附近存在 D1 峰的肩峰 D4;结构有序性稍高的碳材料在 1620 cm $^{-1}$  附近出现 G 峰的肩峰 D2。

BEYSSAC 等<sup>[2]</sup>发现低有序度碳材料的拉曼光谱峰形通常是 Gaussian 和 Lorentz 曲线的结合。SHENG等<sup>[13]</sup>研究指出,碳材料的 D3 峰更符合 Gaussian 曲线,其他峰则更符合 Lorentz 曲线。Pseudo-Voigt 函数作为Gaussian 函数和 Lorentz 函数的线性组合,常用于 X 射线衍射重叠峰的拟合分解。因此,碳材料的拉曼光谱使用 Voigt 函数拟合<sup>[2]</sup>更为合适。

实验所用 PAN 基炭纤维属于低有序度碳材料,其一阶拉曼光谱"驼峰"状的谱线是由 4 条代表不同结构信息的峰(D4、D1、D3 和 G)叠加而成<sup>[14]</sup>,并未发现有 D2 峰的出现,拟合分峰结果如图 2 所示。

图 3 所示为 3 种炭纤维横截面 *A、B、C* 和表面 *D* 的拉曼光谱及拟合分峰结果。从峰形上看,国产 ST300

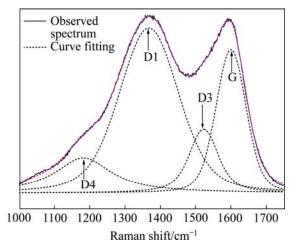


图 2 PAN 基炭纤维的拉曼光谱拟合结果

Fig. 2 Curve fitting results of Raman spectrum for PAN-based carbon fiber

和 CCF300 的峰形接近,峰半高宽较大,而东丽 T300 炭纤维的峰较为尖锐,半高宽相对较小,这表明东丽 T300 炭纤维微晶结晶度比国产炭纤维的稍高。

值得注意的是,3 种炭纤维中代表无定形碳振动的 D3 峰无论是峰强还是半高宽均存在明显差异。东丽 T300 炭纤维的 D3 峰峰强和半高宽最大,而 CCF300 炭纤维的最小,反映了炭纤维中无定形碳的含量的不同。

## 2.2 PAN 基炭纤维横截面和表面拉曼光谱的半高宽 和峰位

图 4 所示为炭纤维横截面和表面拉曼光谱的 D1 峰和 G 峰半高宽。由图 4 可知,国产 CCF300 的 D1 峰和 G 峰半高宽最大,而 T300 的最小,说明东丽 T300 炭纤维的微晶尺寸整体小于国产炭纤维的;炭纤维 ST300 从芯部到表面,D1 峰和 G 峰半高宽均有明显的增大,CCF300 和 T300 的 D1 峰和 G 峰半高宽从芯部到表面稍有增大,说明 ST300 的芯部和表面结构差异明显,而 CCF300 和 T300 的芯部和表面相对均匀。

表 2 所列为 3 种炭纤维横截面和表面拉曼光谱的峰位。炭纤维横截面 *A、B、C* 的拉曼光谱峰位基本一致,但与表面的拉曼光谱峰位有所不同,表面的拉曼光谱 D1 峰和 G 峰的峰位差小于横截面相应峰的峰位差; ST300 的横截面 D1 峰和 G 峰峰位差为 236 cm<sup>-1</sup>,表面的则为 214 cm<sup>-1</sup>,峰位偏移较大,反映了其皮芯结构差异越明显; CCF300 炭纤维横截面和表面峰位基本一致;东丽 T300 炭纤维的 D1 峰和 G 峰的峰位差与国产炭纤维的相比偏大。

#### 2.3 PAN 基炭纤维横截面和表面 R 值

对于碳材料,拉曼光谱分峰拟合后 D1 峰和 G 峰的积分强度比值  $R(I_{D1}/I_G)$ 是表征显微结构的重要参数之一<sup>[15]</sup>,其值的大小体现了材料结构缺陷的多少或石墨结构完整程度(石墨化度)<sup>[11]</sup>。R 值与微晶尺寸  $L_a$  存在反比例关系<sup>[6]</sup>,经验表明  $L_a$ =4.4/R<sup>[10,12]</sup>。R 值越低,表示结构排列有序度越高,结构缺陷越少,石墨微晶尺寸越大。

采集炭纤维横截面以及表面点的采集和谱线拟合分峰过程会不可避免地产生误差,不同区域的 R 值均存在一定的波动,所以拉曼光谱的定量表征反映的是统计意义上的微区结构。图 5 所示为 3 种 PAN 基炭纤维从芯部到表面不同部位的 D1 峰和 G 峰的强度比 R 的平均值。

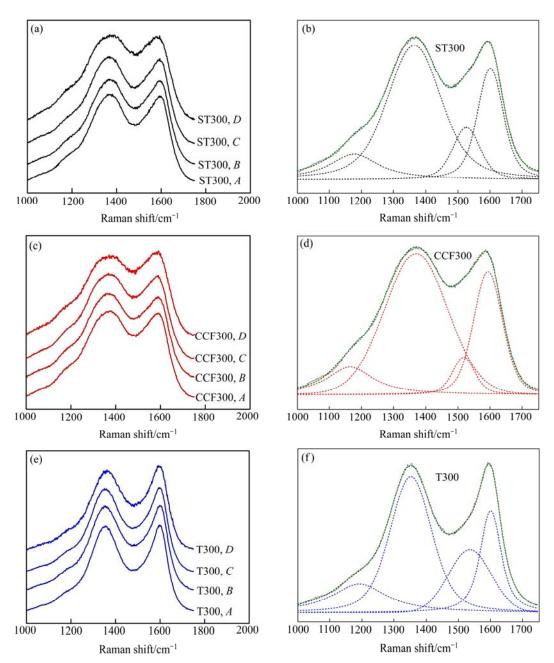


图 3 种 PAN 基炭纤维横截面和表面拉曼光谱及拟合分峰结果

**Fig. 3** Raman spectra and curve fitting results of three kinds of PAN-based carbon fiber cross sections and surfaces: (a) Raman spectra of ST300; (b) Curve fitting result of ST300; (c) Raman spectra of CCF300; (d) Curve fitting result of CCF300; (e) Raman spectra of T300; (f) Curve fitting result of T300

#### 表 2 炭纤维横截面和表面拉曼光谱的峰位

Table 2 Peak positions of PAN-carbon fiber cross sections and surfaces

Sample	Area —	Peak position/cm <sup>-1</sup>				Distance between D1 peak
		D4	D1	D3	G	and G peak/cm <sup>-1</sup>
ST300	Cross section	1183	1366	1532	1602	236
	Surface	1188	1374	1492	1588	214
CCF300	Cross section	1175	1366	1524	1600	234
	Surface	1166	1367	1524	1598	231
T300	Cross section	1195	1355	1533	1603	248
	Surface	1199	1362	1536	1602	240

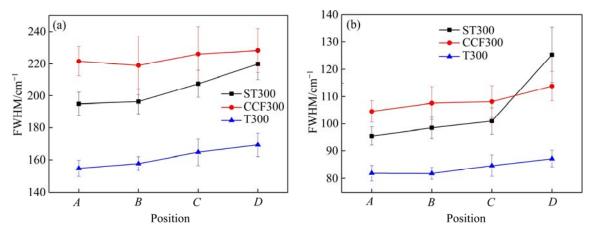


图 4 PAN 基炭纤维横截面和表面拉曼光谱的 D1 峰和 G 峰的半高宽

Fig. 4 FWHM of Raman spectra of different peaks of PAN-carbon fiber cross sections and surfaces: (a) D1 peak; (b) G peak

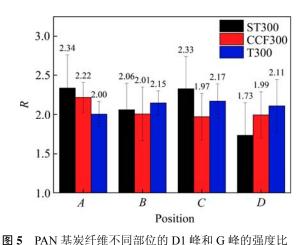


Fig. 5 Intensity ratios of D1 peak with G peak at different positions of PAN-carbon fibers

由图 5 可知,炭纤维ST300 芯部沿径向的R值均高于表面, $R_A > R_B > R_C > R_D$ ,说明芯部整体微晶排列的有序度低于表面的,微晶尺寸小于表面的;CCF300炭纤维的 $R_A$ 较高,而横截面 $R_B$ 、 $R_C$ 和表面 $R_D$ 接近, $R_A > R_B \approx R_C \approx R_D$ ,说明芯部微区A结构有序度较低,而其他区域有序度较高且均匀性较好,微晶尺寸稍大于芯部微区A;与国产炭纤维不同的是,T300炭纤维的横截面微区A的R值低于其他区域的, $R_A < R_B \approx R_C \approx R_D$ ,即芯部微区A有序度较高,微晶尺寸较大。

对比 3 种炭纤维不同微区的 R 值可知,横截面微区 A 的有序度: $C_{\text{ST300}} < C_{\text{CCF300}} < C_{\text{T300}}$ ,同时,其微晶尺寸: $L_{\text{ST300}} < L_{\text{CCF300}} < L_{\text{T300}}$ ,表面的有序度: $C_{\text{ST300}} > C_{\text{CCF300}} > C_{\text{T300}}$ ,表面的微晶尺寸: $L_{\text{ST300}} > L_{\text{CCF300}} > L_{\text{CCF300}}$ 

总之,从炭纤维的横截面到表面,ST300 的结构

均匀性相对较低,而 CCF300 和 T300 微晶尺寸则相对均匀;国产炭纤维 ST300 和 CCF300 的横截面中心有序度和微晶尺寸均低于东丽 T300 的,但表面有序度和微晶尺寸高于 T300 的。

#### 2.4 PAN 基炭纤维单丝拉伸强度

PAN 基炭纤维的单丝拉伸性能与生产工艺相关<sup>[16]</sup>,不同炭纤维的表面状态和显微结构并不一致<sup>[17]</sup>,存在较大的分散性。刘福杰等<sup>[9,18]</sup>和苏灿军等<sup>[1]</sup>的研究表明,皮芯结构是导致炭纤维抗拉强度较低的原因之一。实验对每种炭纤维选取 100 根单丝,参照ASTM-D3379 标准,测试其拉伸强度,结果如表 3 所列。

由表 3 可知,炭纤维 ST300 拉伸强度和断裂伸长率偏低,反映出其断裂过程的脆性特征。炭纤维 CCF300 拉伸强度和断裂伸长率接近东丽 T300 的。炭纤维 ST300 表面 R 值较低,其表面的碳层结构排列有序度较高,说明炭纤维在碳化过程后表面残存有较高有序度的碳薄层(见图 6),使得拉伸强度偏低。

表 3 PAN 基炭纤维的单丝拉伸强度和峰积分强度比值

 Table 3
 Tensile strength of PAN-carbon fibers and peak

 intensity ratios

Sample	Strain rate/	Tensile strength/ GPa	$R_{ m surface}$	Elasticity modulus/ GPa	$I_{\mathrm{D3}}/I_{\mathrm{G}}$ of cross section
ST300	1.41	2.70	1.73	197.3	0.60
CCF300	1.68	3.31	1.99	200.7	0.53
T300	1.74	3.35	2.11	192.6	0.70

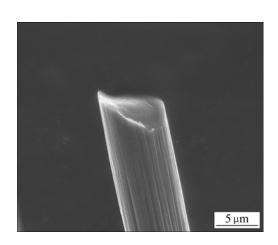


图 6 炭纤维 ST300 脆性断裂的断口 SEM 像

Fig. 6 Fracture SEM image of ST300 carbon fiber

由无定形碳引起的 D3 峰和 G 峰的积分强度比值  $I_{D3}/I_{G}$  反映了炭纤维中无定形碳结构的相对含量。 CCF300 炭纤维的无定形碳含量最低,其弹性模量为 3 种炭纤维中最高。在研究的 3 种 PAN 基炭纤维中,随

着炭纤维中无定形碳含量的升高,炭纤维的弹性模量 呈现降低的趋势。

结合横截面和表面 *R* 值分析可知, PAN 基炭纤维 芯部沿径向的不均匀性对其单丝拉伸强度和断裂伸长率有不利影响; 碳化过程残存在炭纤维表面的较高有序度碳层使得炭纤维表面有序度高于芯部的, 其断裂呈现脆性的特征, 造成拉伸强度的降低; 3 种炭纤维中无定形碳含量越低, 其弹性模量越高。

#### 2.5 炭纤维皮芯结构 HRTEM 分析

用 FIB 显微切割设备采集了国产 PAN 基炭纤维 ST300 的纵向切片,并在球差矫正 HRTEM 观察其高分辨形貌。图 7 所示为炭纤维 ST300 的皮芯结构的 TEM 像和 HRTEM 像。

由图 7 可知, ST300 表皮区域部分结晶, 石墨片层呈片段状,基本沿着纤维轴向排列; 而芯部区域结晶度较差,石墨片层取向杂乱,呈现出各向同性的无序状态。ST300 的表皮区域有序度高于芯部的,这与其表皮区域 *R* 值低于芯部的结果相一致,体现了

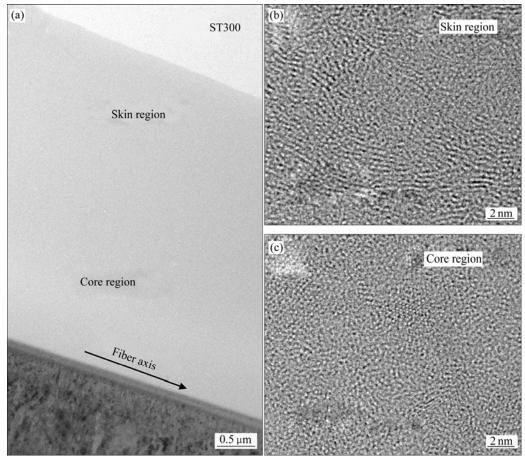


图 7 炭纤维 ST300 皮芯结构的 TEM 像和 HRTEM 像

**Fig. 7** TEM image and HRTEM images of PAN-based carbon fiber ST300: (a) TEM image of thin slice of ST300; (b) HRTEM image of skin region in ST300; (c) HRTEM image of core region in ST300

ST300 明显的皮芯结构特征。

## 3 结论

- 1) 采集拉曼光谱和对谱线拟合分峰的过程不可避免地存在一定误差,所以拉曼光谱的定量表征反映的是统计意义上的微区结构,结合 HRTEM 的分析可以更有效地表征炭纤维的显微组织。
- 2) 对于国产 PAN 基 T300-12K 炭纤维 ST300 和 CCF300, 其表面和横截面的拉曼光谱从峰形上看较为接近,与日本东丽同类型炭纤维 T300 的相比, D1 峰和 G 峰半高宽偏大,但 D1 峰和 G 峰的峰位差较小;国产炭纤维微晶结晶度比东丽 T300 炭纤维的稍低。
- 3) 国产炭纤维 ST300 芯部微晶尺寸小于表面的,微晶排列有序度芯部低于表面的,存在芯部和表面的结构差异,整体均匀性相对较差; CCF300 和 T300 炭纤维的微晶尺寸都比 ST300 的均匀; 国产炭纤维 ST300 和 CCF300 的横截面中心有序度低于东丽 T300的,但表面有序度高于 T300的。
- 4) 国产炭纤维 ST300 和 CCF300 的单丝拉伸强度 和断裂伸长率比东丽 T300 的低,脆性更大,但国产 炭纤维的弹性模量均高于东丽 T300 的。PAN 基炭纤 维芯部沿径向的不均匀性对其单丝拉伸强度和断裂伸 长率有不利影响;碳化过程残存在炭纤维表面的较高 有序度碳层使得炭纤维表面有序度高于芯部的,造成 拉伸强度偏低;3 种炭纤维中无定形碳含量越低,其 弹性模量越高。

#### **REFERENCES**

- [1] 苏灿军,高爱君,罗 莎,徐樑华. PAN 基炭纤维皮芯结构的高温演变规律[J]. 新型炭材料, 2012(4): 288-293.

  SU Can-jun, GAO Ai-jun, LUO Sha, XU Liang-hua. Evolution of the skin-core structure of PAN-based carbon fibers with high temperature treatment[J]. New Carbon Materials, 2012(4): 288-293.
- [2] BEYSSAC O, GOFFÉ B, PETITET J P, FROIGNEUX E, MOREAU M, ROUZAUD J N. On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2003, 59(10): 2267–2276.
- [3] MORITA K, MURATA Y, ISHITANI A, MURAYAMA K, ONO T, NAKAJIMA A. Characterization of commercially available PAN (polyacrylonitrile)-based carbon fibers[J]. Pure and Applied Chemistry, 1986, 58(3): 455–468.

- [4] BOGDANOV K, FEDOROV A, OSIPOV V, ENOKI T, TAKAI K, HAYASHI T, BARANOV A. Annealing-induced structural changes of carbon onions: High-resolution transmission electron microscopy and Raman studies[J]. Carbon, 2014, 73: 78–86.
- [5] SADEZKY A, MUCKENHUBER H, GROTHE H, NIESSNER R, PÖSCHL U. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information[J]. Carbon, 2005, 43(8): 1731–1742.
- [6] PARDANAUD C, MARTIN C, ROUBIN P. Multiwavelength Raman spectroscopy analysis of a large sampling of disordered carbons extracted from the Tore Supra tokamak[J]. Vibrational Spectroscopy, 2014, 70: 187–192.
- [7] LEI Bao-ling, YI Mao-zhong, XU Hui-Juan, RAN Li-ping, GE Yi-cheng, PENG Ke. Raman spectroscopy investigation of structural and textural change in C/C composites during braking[J]. Journal of Central South University of Technology, 2011, 18: 29–35.
- [8] 陈 师, 邓李慧, 吴琪琳, 蔡则田. 不同激发功率下碳纤维的 拉曼光谱研究[J]. 高科技纤维与应用, 2014, 39(3): 32-36. CHEN Shi, Deng Li-hui, WU Qi-lin, CAI Ze-tian. The research of raman spectra of carbon fibers under different excitation powers[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2014, 39(3): 32-36.
- [9] 刘福杰, 王浩静, 范立东, 朱珍平. MJ 系列碳纤维显微结构的 剖析[J]. 化工新型材料, 2009, 37(1): 41-43.

  LIU Fu-jie, WANG Hao-jing, FAN Li-dong, ZHU Zhen-ping.

  Analysis on the microstructure of MJ series carbon fibers[J].

  New Chemical Materials, 2009, 37(1): 41-43.
- [10] AKBAR D, GÜNGÖR Ü E. Study of high radio frequency plasma discharge effects on carbon fiber using Raman spectroscopy[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 240: 233–242.
- [11] ZHOU Hai-hui, PENG Qi-ling, HUANG Zhen-hua, YU Qiang, CHEN Jin-hua, KUANG Ya-fei. Catalytic graphitization of PAN-based carbon fibers with electrodeposited Ni-Fe alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(3): 581–587.
- [12] FERRALIS N. Probing mechanical properties of graphene with Raman spectroscopy[J]. Journal of materials science, 2010, 45(19): 5135–5149.
- [13] SHENG Chang-dong. Char structure characterised by Raman spectroscopy and its correlations with combustion reactivity[J]. Fuel, 2007, 86(15): 2316–2324.
- [14] 袁 华, 王成国, 卢文博, 张 珊, 陈 旸, 于美杰. PAN 基 碳纤维表面液相氧化改性研究[J]. 航空材料学报, 2012, 32(2): 65-68.
  - YUAN Hua, WANG Cheng-guo, LU Wen-bo, ZHANG Shan, CHEN Yang, YU Mei-jie. Liquid-phase oxidation modification of PAN-based carbon fiber surface[J]. Journal of Aeronautical

Materials, 2012, 32(2): 65-68.

2226-2230.

- [15] 韩 赞, 张学军, 田艳红, 杨延风, 沈曾民. PAN 基高模量碳 纤维显微结构研究[J]. 航天返回与遥感, 2010, 31(5): 65-71. HAN Zan, ZHANG Xue-jun, TIAN Yan-hong, YANG Yan-feng, SHEN Zeng-min. Microstructure of PAN-based high modulus carbon fibers[J]. Spacecraft Recovery & Remote Sensing, 2010, 31(5): 65-71.
- [16] 谭婷婷, 王成国, 井 敏, 冯志海, 杨云华, 陈 旸, 谢 奔. PAN 基碳纤维的显微组织结构与力学性能关系研究[J]. 功能 材料, 2012(16): 2226-2230.

  TAN Ting-ting, WANG Cheng-guo, JING Min, FENG Zhi-hai, YANG Yun-hua, CHEN Yang, XIE Ben. Study on relationship between microstructure and mechanical property of PAN-based carbon fiber[J]. Journal of Functional Materials, 2012(16):
- [17] 王海涛, 王 宇, 雷 帅, 徐樑华. 拉曼光谱法研究聚丙烯腈

- 基碳纤维石墨结构取向[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2014(4): 66-70.
- WANG Hai-tao, WANG Yu, LEI Shuai, XU Liang-hua. Characterization of the orientation of graphite structures of polyacrylonitrile(PAN)-based carbon fibers by Raman spectroscopy[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2014(4): 66–70.
- [18] 刘福杰,范立东,王浩静,朱珍平.用 RAMAN 光谱研究碳纤维皮芯结构随热处理温度的演变规律[J].光谱学与光谱分析,2008,28(8):1819-1822.
  - LIU Fu-jie, WANG Hao-jing, FAN Li-dong, ZHU Zhen-ping. Study on the skin-core evolvement of carbon fibers as a function of heat treatment temperature by Raman spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28(8): 1819–1822.

(编辑 王 超)