

doi: 10.11830/ISSN.1000-5013.201606001



# 双螺旋碳纤维的性能与应用研究进展

罗妍钰, 李才亮, 陈国华

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

**摘要:** 综述双螺旋碳纤维(CMCs)的力学性能、电学性能、热性能,以及其在导电手性吸波材料、传感器元件、复合材料、储氢材料、储气材料、超级电容器的电极材料、生物医疗材料、作为模板制备螺旋结构或中空结构化合物等方面应用的研究现状,并对双螺旋碳纤维今后的发展进行展望。

**关键词:** 双螺旋碳纤维; 力学性能; 电学性能; 吸波材料; 传感器; 生物医疗材料; 超级电容器

**中图分类号:** TB 383; TQ 324.8      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1000-5013(2016)06-0659-08

## Research Progress on Properties and Applications of Carbon Microcoils

LUO Yanyu, LI Cailiang, CHEN Guohua

(College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** In this paper, the mechanical electrical and thermal properties of carbon microcoils (CMCs) are discussed. The research progress of eight application fields of CMCs, including chiral conductive absorbing material, sensor element, composite material, hydrogen storage material, gas storage material, electrode material in supercapacitor, biomedical material and template of helical or hollow structure compound are summarized and the future prospects are elaborated.

**Keywords:** carbon microcoils; mechanical property; electrical property; absorbing material; sensor; biomedical material; supercapacitor

1953 年, Davis 等<sup>[1]</sup>首次报道了两根相互缠绕的碳纤维, 这一发现引起各国科学家和研究学者的关注, 成为碳材料研究的热点。Baker 等<sup>[2]</sup>以纳米 Ni 颗粒作为催化剂裂解乙炔气体获得螺旋结构的碳纤维。Motojima 等<sup>[3]</sup>在 800 ℃ 左右条件下, 以 Ni 粉作为催化剂, 采用催化热解乙炔气体方法制备得到类似于 DNA 双螺旋结构的碳纤维, 该方法重现性好, 可大量制备, 获得的双螺旋碳纤维直径为 0.1~0.3 μm, 螺旋直径为 2~8 μm, 螺旋长度为 0.1~5.0 mm。此后, Motojima 等<sup>[4-5]</sup>在采用化学气相沉积法(CVD)制备的过程中分别通入少量含硫化合物(H<sub>2</sub>S 和噻吩), 得到了形貌规整的双螺旋结构碳纤维。采用气相沉积法制备得到的双螺旋碳纤维(CMCs)具有类似于 DNA 的双螺旋结构, 由两根纤维成对、共轴同向同速度、边生长边旋卷而得到, 存在不同的旋转生长方向, 产物因此具有手性结构, 左旋和右旋的比例一般为 1:1。双螺旋碳纤维因其特殊的三维双螺旋结构而具有高比模量、高强度、超弹性, 有望用作新型电磁波吸收及电磁屏蔽材料、微弹簧、接触传感器的检测元件; 其长径比大、螺旋直径小而具有高比表面积, 在作为储氢材料、吸附剂和催化剂等方面具有相当大的潜能; 其相对较高的导电性可作为

**收稿日期:** 2016-09-08

**通信作者:** 陈国华(1964-), 男, 教授, 博士, 主要从事石墨烯制备及其聚合物基的研究。E-mail: hdcgh@hqu.edu.cn.

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(51373059); 福建省厦门市科技计划项目(3502Z20150046); 华侨大学科技创新领军人才支持计划(Z14X0046)

复合材料的填充相改善复合材料的导电性. 本文就双螺旋碳纤维的性能、应用及发展趋势等进行综述.

1 双螺旋碳纤维的性能

1.1 力学性能

双螺旋碳纤维具有高强度、高模量比的力学特点,其强度高于普通长直碳纤维. Chang 等<sup>[6]</sup>以 Si 为基底,在甲醇溶剂中使 Si 表面沉积 Fe/Mo 及纳米氧化铝作为催化剂,高温裂解乙醇蒸汽,制备得到纤维直径 100~250 nm、螺旋直径 2~7 μm 的双螺旋结构碳纤维. 借助原子力显微镜的探针,测量基体边缘单个双螺旋碳纤维的剪切模量为(3.0±0.2) GPa. Motojima 等<sup>[7]</sup>采用自己设计的测量仪器将单根螺旋碳纤维的两端以碳纤维固定,其中一端固定在载玻片上来测量其力学性能. 结果发现:双螺旋碳纤维环与环之间有少量碳沉积,因此纤维自身的作用力很微弱,在连续外力作用下,双螺旋碳纤维被拉开,当外力撤除之后,双螺旋碳纤维立即回复到原始状态;圆形截面的和平直截面的双螺旋碳纤维分别能够伸长 10 倍和 1.5~3.0 倍,弹性模量分别为 9.3,4.4 GPa,具有良好的力学性能. Chen 等<sup>[8]</sup>进一步研究发现螺旋碳纤维在连续外力作用下伸长率与外力成线性关系,若螺旋碳纤维几乎拉伸成为长直碳纤维后不能恢复到起始的状态. Yang 等<sup>[9]</sup>测量了不同温度下处理后的双螺旋碳纤维的拉伸性能,发现随着热处理温度的升高,在相同的外力作用下,伸长率变小,这是因为高温条件下双螺旋碳纤维的无定形微观结构逐渐向石墨晶体结构转变.

Hayashida 等<sup>[10]</sup>采用 Fe 表面负载铟锡氧化物 (ITO)作为催化剂制备得到单螺旋碳纤维,通过使用硅质悬梁臂固定单螺旋碳纤维的自由端并进行拉伸测试,测试了不同螺旋直径的(144~830 nm)的单螺旋碳纤维的杨氏模量. 结果表明:单个螺旋碳纤维的杨氏模量约为 0.1 TPa,且与螺旋直径的大小无关. Chen 等<sup>[11]</sup>利用原子力显微镜(AFM)的两个悬臂将单个螺旋碳纤维两端固定进行测试,测量结果得到单个螺旋碳纤维的剪切模量在 1.8~2.9 GPa 之间,具体的大小依赖于螺旋直径的大小.

1.2 电学性能

双螺旋碳纤维具有较高的导电性,可以用于改善聚合物表面的静电现象及作为超级电容器的电极材料. Motojima 等<sup>[7]</sup>测量了单根螺旋碳纤维未伸长和伸长状态下的螺旋碳纤维电流-电压曲线,得到电阻值分别是 84.9,208.4 kΩ. 进一步考察了电阻随温度的变化,可以发现随着温度逐渐增加,电阻逐渐减小. Kaneto 等<sup>[12]</sup>研究发现双螺旋碳纤维电导率估计在 30~50 S·cm<sup>-1</sup>之间,相对于碳纳米管(10<sup>-2</sup> S·cm<sup>-1</sup>)来说,导电性还是较差的,若进行短时间的氧化处理,电导率会增加 1%~2%. Tang 等<sup>[13]</sup>对双螺旋碳纤维通以高密度电流时,发现形成的高温 and 强磁场能够使双螺旋碳纤维部分结构发生重组,生成中空的石墨球、双壁碳纳米管及富勒烯等碳材料.

1.3 热性能

双螺旋碳纤维具有优异的热性能,在较高温度或其他特殊条件下仍然能够保持良好的弹性和拉伸强度. Hwang 等<sup>[14]</sup>对制备得到的双螺旋碳纤维通过热重分析(TG/DTA)发现:双螺旋碳纤维从 450 ℃开始被氧化,出现明显失重,随着温度的进一步增加,在 700 ℃彻底燃烧完全. Chen 等<sup>[15]</sup>进一步观察发现,双螺旋碳纤维在 700 ℃空气中氧化几分钟,即可见其已被均匀氧化,内部结构已不存在,只剩下一层薄薄的“外衣”,推测这是因为表面短程有序、结晶比较完善和氧化较慢. Chen 等<sup>[15]</sup>将制备得到的双螺旋碳纤维在 3 000 ℃的 CO+CO<sub>2</sub> 气氛中处理 6 h,并通过扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)和拉曼光谱分析. 结果表明:双螺旋碳纤维经过高温处理后变脆易断裂,但仍能保持其双螺旋结构,在其表面能够观察到“鱼脊形”结构<sup>[15]</sup>,即所有的石墨层(*d*=0.339 nm)与中间轴线成一定角度取向;在断裂面分别观察到锥形末端和相对应的空穴,这也支持了多根碳丝融合成为一根碳纤维的生长机理;高温处理之后的双螺旋碳纤维的电导率为 10~0.1 S·cm<sup>-1</sup>,比表面积为 6~8 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,密度(2.208~2.087 g·cm<sup>-3</sup>)大于未经氧化处理的双螺旋碳纤维(1.79~1.83 g·cm<sup>-3</sup>).

Shibagaki 等<sup>[16-17]</sup>在 450~820 ℃用低浓度的氧气对制备得到的双螺旋碳纤维进行氧化处理,引入含氧官能团,用能谱分析(XPS)和热重分析研究其氧化温度、氧化时间、氧气流量对 O 和 C 峰比值、比表面积(SSA)、热失重起始温度(STWL)的变化. 结果表明:在一定的氧气流量、氧化时间下,随着温度的增加,O 和 C 峰比值会出现先增加后下降的趋势,存在一个最大值(约 600 ℃),最大值约为未处理双

螺旋碳纤维 O 和 C 峰比值的 3.5 倍；SSA 值在氧气流量为  $7.5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ， $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  时达到最大值  $1\,050\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，约为未处理双螺旋碳纤维的 10 倍。这表明，氧化处理是提高其比表面积的有效手段。

此外，氧化时间与氧气浓度都会影响 SSA 的值。要达到相同的 SSA 值，可通过增加氧气流量、减小氧化时间，或者减少氧气流量、增加氧化时间来实现。通过氧化处理，STWL 在一定的氧气流量和氧化时间下，随着温度的增加，出现先下降后上升的趋势，且存在一个最小值。增大氧气流量和延长氧化时间，均会使 STWL 出现减小的趋势。进一步用拉曼(Raman)和红外(FTIR)分析经过高温处理的双螺旋碳纤维的表面特性，发现在  $1\,579\text{ cm}^{-1}$  处的 G 峰的强度增加，R 值( $I_D/I_G$ )减小，C=C 的伸缩振动也增强，这表面热处理有利于双螺旋碳纤维表面的石墨化，能够提高其抗氧化能力<sup>[18]</sup>。

Bi 等<sup>[19]</sup>在 Ar 气氛保护下，于  $2\,500\text{ }^{\circ}\text{C}$  对双螺旋碳纤维处理 2 h，然后，利用扫描电子显微镜和拉曼等对其微观形貌进行分析。结果表明：石墨化处理对双螺旋碳纤维具有显著的纯化作用，其微观结构更加规整，石墨化程度增强。吴法宇等<sup>[20-21]</sup>研究了长直碳纤维和双螺旋碳纤维的失重曲线，结果表明：与长直碳纤维相比，双螺旋碳纤维的氧化失重曲线明显向高温侧偏移，且具有更高的开始氧化温度。这说明双螺旋碳纤维的石墨片层结构较长直碳纤维更加完整，有更高的抗氧化性能。此外，采用  $\pi$  电子双带模型分析了双螺旋碳纤维经高温石墨化处理电导行为，其明显改善是因为高温使晶格趋于完美，电子能带结构由费米能级压低的 P 型转变为反映有序结构的 n 型，载流子浓度和移动度增大。

## 2 双螺旋碳纤维的应用

### 2.1 电磁波吸收屏蔽

DNA 形状的双螺旋碳纤维具有良好的吸波性能。关于这种手性材料的吸波机理存在两种说法：一种是手性物质通过其旋光色散性吸收电磁波能量，当电磁波通过手性材料时，电磁波的偏振将沿传播方向旋转，其椭圆偏振率将会随着传播距离不断变化；另一说法是在于其独特的螺旋几何结构，对于手性材料来说，入射电磁波的电场不但能引起电极化，还能引起磁极化；同样磁场也能同时引起磁极化和电极化。这种电磁场的交叉极化是由于螺旋结构引起的，电磁波交叉极化而产生电与磁的耦合，因而手性聚合物具有更好的吸收性能<sup>[22]</sup>。双螺旋碳纤维的物质方程中在介电常数和磁导率以外引入了手性参数，增加了材料设计的灵活性，降低了实现空间阻抗匹配的难度，是吸波性能优异、最有发展前景的导电手性吸波材料。

Motojima 等<sup>[23]</sup>采用自由空间法测量双螺旋碳纤维/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)及双螺旋碳纤维/聚酯复合材料在 G 波段的吸波特性。研究发现：将双螺旋碳纤维与聚酯或 PMMA 进行复合， $1\% \sim 2\%$  的双螺旋碳纤维/PMMA 复合材料在  $75 \sim 100\text{ GHz}$  范围内能够吸收大于  $99\%$  的电磁波， $1\% \sim 3\%$  的双螺旋碳纤维/PMMA 泡沫对于在  $60 \sim 100\text{ GHz}$  范围内的电磁波的吸收高达  $99\%$ 。Chen<sup>[24]</sup>等为了进一步扩大双螺旋碳纤维/环氧树脂(EP)复合材料的吸波频段( $850 \sim 920\text{ MHz}$ )，高温裂解甲烷沉积在双螺旋碳纤维的表面，将吸波频段拓宽到  $500 \sim 1\,000\text{ MHz}$ 。Kang 等<sup>[25-26]</sup>测定一系列 CMCs/CNT/CNCs 与聚氨酯(PU)的复合材料的吸波性能，结果发现：CMCs/PU 复合材料的吸波性能在  $0.25 \sim 15.00\text{ GHz}$  波段内，随着 CMCs 的含量和复合材料的厚度增加而增加；在  $0.25 \sim 3.50\text{ GHz}$  波段内，CNT 的加入导致吸波性能降低，但在  $2.0 \sim 3.5\text{ GHz}$  波段内，增加测量频率可以增强复合材料的吸波性能；在  $0.25 \sim 4.0\text{ GHz}$  波段内，CNCs 的加入会降低 CMCs/PU 的吸波性能，在  $0.5 \sim 3.0\text{ GHz}$  波段能够提高 CNT/PU 的吸波性能。

Shen 等<sup>[27]</sup>将采用 CVD 法制备得到的双螺旋碳纤维填充到 Nomex 蜂窝夹芯环氧玻璃板复合材料中，用网络分析仪测试其在  $2 \sim 18\text{ GHz}$  波段内的吸波性能。结果发现：在没有添加双螺旋碳纤维的情况下，没有吸波现象。为了更好地观察到不同尺寸的双螺旋碳纤维对吸波性能的影响，实验所用的双螺旋碳纤维分为 A、B 二组，螺径分别为  $4, 20\text{ }\mu\text{m}$ ，螺距分别为  $0.5 \sim 0.8, 1.0 \sim 4.0\text{ }\mu\text{m}$ 。以 A 和 B 两组材料作为掺杂体制得吸波材料的夹芯蜂窝板进行试验，结果发现：A 组的吸波性能较好，在  $10 \sim 5\text{ GHz}$  内，衰减大于  $10\text{ dB}$ ，在  $4.6 \sim 18\text{ GHz}$  大于  $5\text{ dB}$ ，在  $12.4\text{ GHz}$  时，衰减有最大值  $18\text{ dB}$ ；而 B 组在  $11 \sim 14\text{ GHz}$  内，衰减大于  $10\text{ dB}$ ，在  $12.2\text{ GHz}$  时，衰减达到最大值  $13\text{ dB}$ 。因此，Shen 等<sup>[27]</sup>认为出现这种现象

与双螺旋碳纤维的手性参数有关,手性参数定义为螺距/螺旋半径.杜金红等<sup>[28]</sup>通过双螺旋碳纤维(含量为4%)和石蜡基体混合物在Ku(12.4~18.0 GHz)的研究证明,微螺旋碳纤维在Ku段以电导损耗为主,磁损耗很小,并且呈现出反磁性.

2.2 接近/接触传感器

双螺旋碳纤维因为其独特的3D双螺旋结构,能够灵敏地感知和检测外界电磁场及作用力的变化,是制备传感器元件的优选材料.Motojima等<sup>[29]</sup>将制备得到的双螺旋碳纤维制成片状,通过测量发现其体积电阻与拉伸的长度成线性关系,这有利于双螺旋碳纤维在力学传感器中的实际应用.Motojima等<sup>[29]</sup>进一步将1%~2%的CMCs与SR混合制备片状复合材料,测量复合材料的电感系数(L)、电容(C)和电阻率(R)随负载的变化.结果表明:复合材料的电学参数随负载的变化而同步变化.Yang等<sup>[30]</sup>将5%的超弹性双螺旋碳纤维与硅胶采用离心机混合后,分别测量复合材料 $\Delta L$ 、 $\Delta R$ 、 $\Delta C$ 随外界压力的变化,复合材料检测灵敏度达到1 Pa.Katsuno等<sup>[31]</sup>进一步测量了这种传感器阻抗值 $|Z|$ 和辐角 $\theta$ 分别随着CMCs拉伸长度和负载大小在40~200 kHz交流电流频率范围内的变化.结果发现:阻抗在一定频率内稳定,而后突然降低,伸长长度对阻抗影响不大;辐角在 $10^4$ 频率以下几乎为 $0^\circ$ ,大于 $10^4$ 频率后突然下降;在负载情况下,阻抗在 $40\sim 10^3$  kHz范围内呈直线下降;当负载为3.7 N时,40~200 kHz频率范围内的相位角几乎始终为 $-90^\circ$ .

Nessa等<sup>[32]</sup>研究了螺旋碳纤维含量对电学参数的影响,发现单螺旋碳纤维与双螺旋碳纤维的含量变化对电学参数的作用是类似的,螺旋碳纤维的含量增加有利于提高检测的灵敏度.Park等<sup>[33]</sup>将双螺旋碳纤维与硅橡胶(SR)复合,得到可拉伸、高灵敏度、能测量压力的变化,能通过测量磁场的变化测量距离的接近/接触传感器.此外,SR因为其可作为仿生材料在人体内部使用,是作为传感器研究的首选材料,但也有将CMCs分散到多孔橡胶、聚二甲基硅氧烷等中制备得到性能优异传感器的研究<sup>[34-35]</sup>.

2.3 CMCs 复合材料

双螺旋碳纤维具有良好的导电性、高杨氏模量及良好的拉伸性能等特点,是一种综合性能优异的高分子改性材料.Shown等<sup>[36]</sup>通过微乳液聚合的方法制备了聚苯胺(PANI)和双螺旋碳纤维的复合材料,并对复合材料进行了形貌分析和电化学性能测试.结果发现:在CMCs的表面均一分布了200 nm左右厚度的聚苯胺;热失重曲线分析表明复合材料具有良好的热稳定性;循环伏安法测试结果对比表明复合材料的比电容值均大于单一材料的比电容值,可以作为电容器的电极材料使用.

Wu等<sup>[37]</sup>将以催化剂Ni/S制备的双螺旋碳纤维作为导电填料,添加到双马来酰亚胺三嗪树脂中得到导电性能优良的导电胶粘剂,且当CMCs含量为2%时,效果最佳.Jiang等<sup>[38]</sup>将CMCs和高密度聚乙烯(HDPE)以1,2-二氯苯为溶剂进行机械混合,测量CMCs含量对复合材料导电行为的影响,发现CMCs/HDPE复合材料表现出明显的渗流行为,其渗流阈值为6.28%(CMCs的体积分数)或9.77%(CMCs的质量分数).Yoshimura等<sup>[39]</sup>将用浓硝酸处理过的双螺旋碳纤维和丙烯腈基碳纤维(CF)作为增强相与环氧树脂进行复合,研究复合材料的应力-应变曲线.根据其断裂伸长率发现:双螺旋碳纤维比CF的增强效果好.这是因为双螺旋碳纤维结构使其在拉伸过程不易被从基体中拔出,有更好的“锚定”效果.An等<sup>[40]</sup>将表面氧化过的双螺旋碳纤维超声分散到聚乙烯醇(PVA)中,能有效改善聚乙烯醇的拉伸性能,当加入0.4%的螺旋纳米碳纤维时,复合材料的抗拉强度从18.5 MPa增加到24.33 MPa.

Motojima等<sup>[41-42]</sup>在900~1 200℃范围内,将NbCl<sub>5</sub>通过气相渗碳技术制备得到NbC/C/NbC的复合材料(C是碳纤维).Nb不仅能渗入双螺旋碳纤维的外表面,还能进入其内表面,延长反应时间,且能增加NbC层的厚度,电阻率和比表面积均随着NbC层厚度的增加而降低;若在反应气体中加入NH<sub>3</sub>则可以制备得到NbN/C/NbN复合材料.Yang等<sup>[43]</sup>采用TaCl<sub>5</sub>和N<sub>2</sub>作反应原料,在1 000~1 200℃条件下制备得到Ta<sub>2</sub>N/C/Ta<sub>2</sub>N复合材料.

通常情况下制备得到的双螺旋碳纤维的水溶性较差,容易在水中出现团聚现象.Haruo等<sup>[44]</sup>将双螺旋碳纤维在一定温度下使用浓硝酸进行氧化,在其表面引入-COOH含氧官能团后,并分别接枝聚乙二醇(PEG)和聚乙烯基异丁醚(IBVE),有效地改善双螺旋碳纤维在水中和硅橡胶中的分散性.

Hikita等<sup>[45]</sup>将氧化处理的双螺旋碳纤维与硬脂胺(ODA)以异丙醇溶剂微波混合回流,制备得到ODA官能化的双螺旋碳纤维,在350 nm激光光源下测量荧光发射光谱.结果发现:ODA官能化的双螺

旋碳纤维在光源波长为 423 nm 时,出现荧光效应,这是因为双螺旋碳纤维表面的乱层结构经过 ODA 钝化处理的原因。

Bi 等<sup>[46]</sup>将经过氧化处理的双螺旋碳纤维采用化学镀的方法在其表面沉积得到均匀的 Ni/P 复合镀层,由于镀层增强了双螺旋碳纤维的介电损耗和磁损耗,复合材料显示出更加优良的吸波性能。此外,镀液的 pH 值强烈影响镀层中 P 的含量和化学镀的速度,pH 值增加能够增加化学镀的速度并降低镀层中 P 的含量。Shima 等<sup>[47]</sup>在双螺旋碳纤维表面共沉积纳米尖晶石铁氧体( $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ )发现,当两者含量为 1:1 时,复合材料同时具有最大的结晶度和磁化饱和强度。

## 2.4 储气材料

陈秀琴等<sup>[48]</sup>研究 4~7 mm 的双螺旋碳纤维螺的一些表面特性,其平均密度为  $1.783\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,表面积为  $90\sim145\text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,存在于双螺旋碳纤维螺中的细孔表面积为  $70\sim90\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,容积为  $0.06\sim0.09\text{ m}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ,细孔直径为 3~4 nm。通过研究微细孔体积的分布,得出 337 nm 的细孔比例最大,比较各种碳材料的表面积可知,双螺旋碳纤维螺的比表面积远比其他碳纤维的高得多。这表明双螺旋碳纤维是性能优异的储氢材料,也可作为高效吸附剂和催化剂载体使用。Horikoshi 等<sup>[49]</sup>发现在微波条件下,CMCs 作为催化剂载体负载 Pd,在甲苯溶剂中能够有效催化 Suzuki-Miyaura 偶联反应;CMCs 作为催化剂载体负载 Pt 可以实现无溶剂脱氢,将四氢化萘转化为萘;虽然 CMCs 的比表面积较活性炭(AC)小,但 CMCs 的微波吸收效率高,且反应过程中不会产生影响产率的微等离子体。这表明,双螺旋碳纤维是一种具有发展前景的催化剂载体。

Furuya 等<sup>[50]</sup>分别将双螺旋碳纤维、碳纳米管和活性炭在液氮温度和 10 MPa 的氢气中进行吸附实验,通过测定室温下平衡压力来比较吸氢量。结果发现:双螺旋碳纤维的比表面积虽然远小于活性炭,但是其吸氢性能(0.12%~0.16%)较活性炭和碳纳米管优异;在 700~1 000 °C 热处理除去未分解而沉积的乙炔,吸氢量能够提高 20%;经 2 500~3 000 °C 的高温处理后,吸氢性能明显下降。这是由于双螺旋碳纤维在高温石墨化的过程中,边缘形成 10~20 单层石墨组成的胶囊结构所致。吴法宇等<sup>[20]</sup>通过对双螺旋碳纤维与长直碳纤维的低温氮吸附等温线进行解析,发现长直碳纤维的中孔孔容量小,而且孔径分布广,而双螺旋碳纤维不仅孔容量较大,且孔分布集中在 3~4 nm 处。进一步通过对分子直径更小的氢分子进行吸附实验表征更细小的孔结构,发现双螺旋碳纤维的储氢容量为 1.90%,明显高于长直碳纤维的储氢容量的 1.24%。

## 2.5 CMCs 作为模板制备螺旋结构或中空结构化合物

Motojima 等<sup>[51]</sup>将双螺旋碳纤维作为生长模板,采用溶胶-凝胶法在溶剂作用下超声分散,将样品进一步干燥后在空气中 500 °C 处理 2 h 除去双螺旋碳纤维,得到螺旋结构的  $\text{TiO}_2$ 。Qin 等<sup>[52]</sup>采用碳纳米线圈作为模板,利用原子层沉积技术在其表面沉积一定碳层制备得到  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  和  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  的纳米管,碳纳米线圈的去除是通过在 500 °C 空气中处理 1 h 实现的。此外,也可直接利用气相渗碳技术高温裂解  $\text{TiCl}_4$  等金属化合物,直接在双螺旋碳纤维表面进行渗透制备得到 TiC 中空管状纤维,不需要除去作为模板的双螺旋碳纤维<sup>[53]</sup>。

## 2.6 超级电容器电极材料

Wang 等<sup>[54]</sup>将经过浓硝酸回流氧化处理的双螺旋碳纤维引入  $\text{Mn}^{3+}$  组成 CMCs/MOOH 的复合材料作为电容器电极材料。通过电化学性能测试,发现当扫描速度为  $2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  时,比电容值达到最大值  $396\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ;在  $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下进行 10 000 次恒电流充放电循环测试,比电容只从  $150\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  减小到  $137.6\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ,这表明 CMCs/MOOH 的复合材料是优异稳定的电极材料。

Rakhi 等<sup>[55-56]</sup>将金属氧化物( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ )的纳米晶粒分散到单螺旋碳纤维(CNCs)中得到  $\text{RuO}_2/\text{CNCs}$ ,  $\text{MnO}_2/\text{CNCs}$  和  $\text{SnO}_2/\text{CNCs}$  的复合材料。电化学测试表明:这三种复合材料作为电极使用时的比电容分别为 311, 212 和  $134\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ,电化学性能较金属氧化物纳米晶粒与多层碳纳米管(MWCNT)的复合材料更为优异。进一步研究单螺旋碳纤维与聚苯胺(PANI)、单螺旋碳纤维与聚吡咯(PPY)的复合材料的电化学性能,发现 PANI/CNCs 和 PPY/CNCs 的比电容分别为  $360, 202\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

## 2.7 生物医疗材料

双螺旋碳纤维独特的 3D 螺旋手性结构赋予其独特的性能,在生物医疗材料方面也可以得到应用。

Motojima 等<sup>[57-60]</sup>对此做了大量的研究,如作为添加剂添加到护肤中能够防止皮肤老化;和碳水化合物、糖类一起封装到胶囊内,服用后能够用于抗癌及癌症预防;在水存在的条件下,超声作用能够产生活性氧,可用于非入侵性癌症治疗;添加到硅橡胶中制成的复合材料有减缓疼痛程度的作用. Tsuji 等<sup>[61]</sup>研究了双螺旋碳纤维/硅橡胶复合材料减缓疼痛程度的作用,并对病人进行测试,证明确实能够吸收疼痛传递的神经脉冲,减轻病人的疼痛程度.

双螺旋碳纤维还可以作为加热元件和场发射源等,但因为有关的报道不多,不再一一陈述.

3 研究展望

双螺旋碳纤维类似于 DNA 的双螺旋结构及其独特的电学性能、力学性能,在吸波材料、储氢材料、传感器和生物医学材料等方面具有十分广阔的应用前景. 因此,对其进行广泛而深入的基础与应用研究,具有重要的科学意义. 目前,能够通过不同的催化剂和反应条件制备能够得到形貌规整、结构均一的双螺旋碳纤维,也对其在各个领域的应用进行了一定的探索,获得了丰硕的成果.

然而,仍有一些关键性问题需要各国的研究者共同努力解决. 首先,双螺旋碳纤维的长度和螺旋直径的可控合成及不同手性双螺旋碳纤维的拆分,这对于双螺旋碳纤维作为吸波材料的使用具有极为重要的意义;其次,现阶段对于螺旋碳纤维的应用研究相对于基础研究尚有不足. 主要问题是由于其产量太低、大批量制备困难、价格高昂,这成为双螺旋碳纤维进一步应用的一大阻碍. 双螺旋碳纤维的连续化、低成本、大规模的生产是其广泛应用的基础. 因此,对于双螺旋碳纤维的合成工艺还需进一步开发,真正运用到工业生产当中,这是将双螺旋碳纤维广泛应用必须解决的关键性问题之一.

参考文献:

[1] DAVIS W R,SLAWSON R J,RIGBY G R. An unusual form of carbon[J]. Nature,1953,171:756.

[2] BAKER R T K,BARBER M A,HARRIS P S,et al. Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene[J]. J Catal,1972,26(1):51-62.

[3] MOTOJIMA S,KAWAGUCHI M,NOZAKI K,et al. Preparation of coiled carbon fibers by catalytic pyrolysis of acetylene, and its morphology and extension characteristics[J]. Carbon,1991,29(3):379-385.

[4] MOTOJIMA S,ASAKURA S,HIRATA M,et al. Effect of metal impurities on the growth of micro-coiled carbon fibres by pyrolysis of acetylene[J]. J Mater Sci Eng B,1995,34(1):L9-L11.

[5] MOTOJIMA S,ITOH Y,ASAKURA S,et al. Preparation of micro-coiled carbon fibres by metal powder-activated pyrolysis of acetylene containing a small amount of sulphur compounds[J]. J Mater Sci,1995,30(20):5049-5055.

[6] CHANG Nengkai,CHANG Shuohung. Determining mechanical properties of carbon microcoils using lateral force microscopy[J]. IEEE Trans Nanotechnol,2008,7(2):197-201.

[7] MOTOJIMA S,IWANAGA H,HASHISHIN T,et al. Preparation of carbon microcoilshanocoils and ceramic micro-coils, and their properties[C]//International Symposium on Micromechatronics and Human Science. [S. l.]:IEEE Press,2002:1-8.

[8] CHEN X,MOTOJIMA S,IWANGAH. Vapor phase preparation of super-elastic carbon micro-coils[J]. J Cryst Growth,2002,237(1):1931-1936.

[9] YANG S,CHEN X,HASEGAWA M,et al. Conformations of super-elastic carbon micro/nano-springs and their properties[C]//International Conference on Mems, Nano and Smart Systems. Washington D C:IEEE Press,2004:32-35.

[10] HAYASHIDA T,PAN L,NAKAYAMA Y. Mechanical and electrical properties of carbon tubule nanocoils[J]. Physica B Condensed Matter,2002,323(1):352-353.

[11] CHEN Xinqi,ZHANG Sulin,DIKIN D A,et al. Mechanics of a carbon nanocoil[J]. Nano Lett,2003,3(9):1299-1304.

[12] KANETO K,TSURUTA M,MOTOJIMA S. Electrical properties of carbon micro coils[J]. Synthetic Met,1999,103(1/2/3):2578-2579.

[13] TANG Daiming,LIU Chang,LI Feng,et al. Structural evolution of carbon microcoils induced by a direct current [J]. Carbon,2009,47(3):670-674.

- [14] IN-HWANG W, KUZUYA T, IWANAGA H, et al. Oxidation characteristics of the graphite micro-coils, and growth mechanism of the carbon coils[J]. *J Mater Sci*, 2001, 36(4): 971-978.
- [15] CHEN Xiuqin, IN-HWANG W, SHIMADA S, et al. High-temperature heat treatment of carbon microcoils obtained by chemical vapor deposition process and their properties[J]. *J Mater Res*, 2000, 15(3): 808-814.
- [16] SHIBAGAKI K, MOTOJIMA S. Thermal behavior and effect of heat treatment in an inert gas on oxidized carbon microcoils[J]. *Carbon*, 2001, 39(3): 411-417.
- [17] SHIBAGAKI K, MOTOJIMA S. Surface properties of carbon micro-coils oxidized by a low concentration of oxygen gas[J]. *Carbon*, 2000, 38(15): 2087-2093.
- [18] SHIBAGAKI K, MOTOJIMA S, UMEMOTO Y, et al. Outermost surface microstructure of as-grown, heat-treated and partially oxidized carbon microcoils[J]. *Carbon*, 2001, 39(9): 1337-1342.
- [19] BI H, KOU K C, OSTRIKOV K, et al. Graphitization of nanocrystalline carbon microcoils synthesized by catalytic chemical vapor deposition[J]. *J Appl Phys*, 2008, 104(3): 033510(1-6).
- [20] 吴法宇, 杜金红, 刘辰光, 等. 螺旋碳纤维的微观结构与储能特性[J]. *新型炭材料*, 2004, 19(2): 81-85.
- [21] 吴法宇, 张峻巍, 周艳文, 等. 基于双带模型的螺旋碳纤维电导特性[J]. *材料研究学报*, 2011, 25(2): 187-192.
- [22] 赵静, 林艺, 徐荣臻, 等. 手性吸波材料研究进展[J]. *功能材料*, 2013, 44(增刊1): 1-4.
- [23] MOTOJIMA S, HOSHIYA S, HISHIKAWA Y. Electromagnetic wave absorption properties of carbon microcoils / PMMA composite beads in W bands[J]. *Carbon*, 2003, 41(13): 2658-2660.
- [24] CHEN Xiuqin, MOTOJIMA S, IWANAGA H. Carbon coatings on carbon micro-coils by pyrolysis of methane and their properties[J]. *Carbon*, 1999, 37(11): 1825-1831.
- [25] KANG G H, KIM S H. Effect of incorporating carbon nanocoils on the efficiency of electromagnetic-wave shielding of carbon-nanomaterial composites[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 380: 114-118.
- [26] KANG G H, KIM S H. Electromagnetic wave shielding effectiveness based on carbon microcoil-polyurethane composites[J]. *J Nanomaterials*, 2014, 2014(11): 24-33.
- [27] SHEN Zengmin, MIN GE, ZHAO Donglin. The microwave absorbing properties of carbon microcoils[J]. *New Carbon Materials*, 2005, 20(9): 289-293.
- [28] 王召娣, 寇开昌, 毕辉, 等. 微螺旋碳纤维手性复合吸波材料的研究[J]. *炭素技术*, 2008, 27(1): 16-20.
- [29] MOTOJIMA S, CHEN X, YANG S, et al. Properties and potential applications of carbon microcoils/nanocoils[J]. *Diam Relat Mater*, 2004, 13(11/12): 1989-1992.
- [30] YANG Shaoming, CHEN Xiuqin, AOKI H, et al. Tactile microsensor elements prepared from aligned superelastic carbon microcoils and polysilicone matrix[J]. *Smart Mater Struct*, 2006, 15(3): 687-694.
- [31] KATSUNO T, CHEN X, YANG S, et al. Relationship of a carbon microcoil and carbon microcoil tactile sensor element in electrical properties[J]. *Diam Relat Mater*, 2007, 16(4): 1000-1003.
- [32] NESSA M, MOTOJIMA S. Effects of additional amount of carbon micro-coils on the electrical properties of carbon micro-coils composite sheet as a tactile sensor[J]. *J Bangladesh Academy Sciences*, 2012, 36(2): 177-186.
- [33] PARK J, NGUYEN T D, KIM U, et al. Design and fabrication of stretchable proximity-tactile sensor using carbon micro coils[J]. *Electroactive Polymer Actuators and Devices*, 2015, 9430: 1-9.
- [34] YOSHIMURA K, NAKANO K, HISHIKAWA Y. Flexible tactile sensor materials based on carbon microcoil/siliconerubber porous composites[J]. *Compos Sci Technol*, 2016, 123: 241-249.
- [35] SU Chihchung, LI Chenhung, CHANG Nengkai, et al. Fabrication of high sensitivity carbon microcoil pressure sensors[J]. *Sensors*, 2012, 12(8): 10034-10041.
- [36] SHOWN I, IMAE T, MOTOJIMA S. Fabrication of carbon microcoil/polyaniline composite by microemulsion polymerization for electrochemical functional enhancement[J]. *Chem Eng J*, 2012, 187(2): 380-384.
- [37] WU Guanglei, KOU Kaichang, LI Ning, et al. Electrically conductive adhesive based on bismaleimide-triazine resin filled with microcoiled carbon fibers[J]. *J Appl Polym Sci*, 2013, 128(2): 1164-1169.
- [38] 蒋迪波, 殷明志, 彭焕英. 微螺旋碳纤维/高密度聚乙烯复合材料电渗流行为及机制[J]. *中国胶粘剂*, 2011, 20(7): 20-23.
- [39] YOSHIMURA K, NAKANO K, MIYAKE T, et al. Effectiveness of carbon microcoils as a reinforcing material for a polymer matrix[J]. *Carbon*, 2006, 44(13): 2833-2838.
- [40] 安玉良, 刘艳秋, 袁霞, 等. 螺旋纳米碳纤维及聚乙烯醇复合材料的制备与性能表征[J]. *过程工程学报*, 2009, 9

- (2):413-416.
- [41] MOTOJIMA S, IN-HWANGA W, CHEN Xiuqin. Preparation and properties of microcoils and microtubes of NbC/C/NbC~NbC by vapor phase metallizing of the regular carbon microcoils[J]. Mater Res Bull, 2000, 35(9):1517-1524.
- [42] MOTOJIMA S, UESHIMA N. Vapor phase preparation and properties of NbN/C (carbon coils)/NbN-NbN micro-coils/micro-tubes[J]. J Alloy Compd, 2005, 393(1):307-310.
- [43] YANG S, UESHIMA N, MOTOJIMA S. Preparation of TaN/C (carbon microcoils)/TaN composite microtubes and TaN microtubes by vapor phase diffusion treatment of carbon microcoils[J]. Mater Sci Eng A, 2003, 346(1/2):29-33.
- [44] MOROHASHI H, TAKAHASHI Y, NISHIDA Y, et al. Grafting of polymers onto carbon microcoil by use of carboxyl groups on the surface and electric properties of conductive composite prepared from silicone rubber with the polymer-grafted carbon microcoil[J]. Polym J, 2007, 39(4):404-410.
- [45] HIKITA M, CAO Li, LAFDI K. Optical properties of carbon microcoils[J]. Appl Phys Lett, 2014, 104(4):041905(1-4).
- [46] BI H, KOU K C, RIDER A E, et al. Low-phosphorous nickel-coated carbon microcoils: Controlling microstructure through an electroless plating process[J]. App Surf Sci, 2009, 255(15):6888-6893.
- [47] SHIMA M, OGURI K, OHYA Y, et al. Synthesis and magnetic behavior of nickel zinc ferrite nanoparticles coated onto carbon microcoils[J]. IEEE Trans Magn, 2013, 49(8):4824-4826.
- [48] 陈秀琴, 元岛栖二. 微旋管状碳纤维的微细构造和表面特性[J]. 材料导报, 2000, 14(9):56-59.
- [49] HORIKOSHI S, SUTTISAWAT Y, OSAWA A, et al. Organic syntheses by microwave selective heating of novel metal/CMC catalysts: The Suzuki-Miyaura coupling reaction in toluene and the dehydrogenation of tetralin in solvent-free media[J]. J Catal, 2012, 289(5):266-271.
- [50] FURUYA Y, HASHISHIN T, IWANAGA H, et al. Interaction of hydrogen with carbon coils at low temperature [J]. Carbon, 2004, 42(2):331-335.
- [51] MOTOJIMA S, SUZUKI T, NODA Y, et al. Preparation of TiO<sub>2</sub> microcoils from carbon microcoil templates using a sol-gel process[J]. Chem Phys Lett, 2003, 378(1/2):111-116.
- [52] QIN Yong, KIM Y, ZHANG Lianbing, et al. Preparation and elastic properties of helical nanotubes obtained by atomic layer deposition with carbon nanocoils as templates[J]. Small, 2010, 6(8):910-914.
- [53] 元岛栖二. 中空微纤维及其制造方法: CN1098941[P]. 2000-06-14.
- [54] WANG Tao, ZHU Yabo, XING Zheng, et al. The specific capacitive performances of the manganese oxyhydroxide/carbon microcoil electrodes for supercapacitors[J]. Electrochim Acta, 2015, 151:134-139.
- [55] RAKHI R B, CHA D, CHEN Wei, et al. Electrochemical energy storage devices using electrodes incorporating carbon nanocoils and metal oxides nanoparticles alshareef[J]. J Phys Chem C, 2011, 115(29):14392-14399.
- [56] RAKHI R B, CHEN Wei, ALSHAREEF H N. Conducting polymer/carbon nanocoil composite electrodes for efficient supercapacitors[J]. J Mater Chem, 2012, 22(22):5177-5183.
- [57] HIROSHI T, MASAHISA O, SATORU Nakada, et al. Skin care preparation for external use: JP2002165913A [P]. 2004-01-15.
- [58] SEIJI M, HISAE O, CHIE O. Anticancer agent and cancer-preventing food: JP2009090151A[P]. 2010-10-08.
- [59] SEIJI M, KENJI K, SADA AKI Y. Method for preparing active oxygen species, method for purifying matter to be purified, and therapeutic agent for cancer: JP2004073250A[P]. 2005-09-22.
- [60] TOSHIHIKO Y, SEIJI M, RYOICHIRO Yamada, et al. Analgesic member and analgesic patching material having the analgesic member: JP2010171841A[P]. 2011-03-10.
- [61] TSUJI D H, AWADE R, POSSO I P. Cutaneous application of silicone wafers containing carbon microcoils: Efficacy in relieving chronic muscle tension and pain[J]. J Altern Complem Med, 2015, 21(7):439-443.

(责任编辑: 黄仲一 英文审校: 刘源岗)