



# 钴铜镍铁氧体/碳纳米管复合物的制备及电磁性能

肖秋实<sup>①</sup>, 郝斌<sup>①②</sup>, 李良超<sup>①\*</sup>, 王炜祥<sup>①</sup>, 金叶<sup>①</sup>, 陈海峰<sup>①</sup>, 马歌<sup>①</sup>

① 浙江师范大学化学系, 先进催化材料教育部重点实验室, 金华 321004;

② 横店集团东磁有限公司, 东阳 322118

\* E-mail: sky52@zjnu.cn

收稿日期: 2012-05-21; 接受日期: 2013-01-04

国家自然科学基金(批准号: 21071125)、浙江省科技计划重大专项(批准号: 2010C11053)和浙江省磁性材料重点创新团队子项目(批准号: 2011R09006-06)资助

**摘要** 用溶液填充法制备了  $\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.16}\text{Ni}_{0.24}\text{Fe}_2\text{O}_4$  铁氧体/碳纳米管(CCNF/MWNTs)复合物. 通过现代测试技术表征了样品的结构、热稳定性、形貌和吸波性能. 探讨了铁离子浓度、反应时间、煅烧温度等对其电-磁性能的影响. 结果表明, 复合物的电导率主要与其中 MWNTs 的含量有关; 磁性与 MWNTs 中填充 CCNF 的量成正比. 当  $[\text{Fe}^{3+}] = 0.25 \text{ mol/L}$ , 填充时间为 18 h, 煅烧温度为  $350^\circ\text{C}$  时, 所制备的 CCNF/MWNTs 复合物具有最佳的介电损耗和磁损耗性能, 且复合物在 9.76 GHz 处的反射损耗极值为  $-22.47 \text{ dB}$ , 有效带宽大于 2.0 GHz. 由此推测, CCNF/MWNTs 复合物是一类具有较大潜在应用价值的电磁波吸收材料.

**关键词**

铁氧体  
碳纳米管  
纳米复合物  
电-磁性能  
吸波性能

## 1 引言

碳纳米管自被发现以来, 已引起人们的广泛关注<sup>[1, 2]</sup>. 研究发现, 通过对碳纳米管改性或在其一维空腔填充或表面包覆无机非金属材料, 均可有效地改变碳纳米管的结构和功能特性(如比表面积、力学性能、热传导性、电性能及磁性能<sup>[3, 4]</sup>等), 有望开发出有较大应用前景的功能复合材料. 据报道, 氧化铝/碳纳米管复合材料有着可观的断裂韧性和电导率<sup>[5]</sup>; 硝酸改性后的碳纳米管对废水中  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  表现出高效的吸附性能<sup>[6]</sup>;  $\text{TiO}_2$ /碳纳米管复合物能够有效促进有机污染物的光催化氧化<sup>[7]</sup>;  $\text{PtRu}/\text{SnO}_2$ /碳纳米管复合物可用于燃料电池中甲醇的催化氧化<sup>[8]</sup>等. 近年来, 研究者对磁性金属和金属氧化物包覆碳纳米管的复合物进行了探索<sup>[9-11]</sup>, 结果发现, 碳纳米管表面包覆金属或者合金后, 其微波吸收性能显著增

强<sup>[12]</sup>, 如镍包覆碳纳米管的微波吸收峰增强且带宽增加<sup>[13, 14]</sup>. 然而, 在电磁屏蔽与吸波材料领域, 有关磁性金属及其氧化物与碳纳米管复合的研究较少.

铁氧体, 一类磁性金属复合氧化物, 是人们研究最早且最成熟的电磁波吸收材料. 既是磁介质又是电介质, 它具有居里温度高、磁晶各向异性常数大、电磁波吸收能力强、体积小及成本低等优点<sup>[15-19]</sup>, 在国民经济的许多领域获得广泛的应用. 但因其密度大、吸波频带窄及高温特性差等缺陷, 已不能满足“薄、轻、宽、强”新型吸波材料的要求, 使其在电磁波屏蔽与吸收领域的应用受到了限制. 碳纳米管具有电导率高、高温抗氧化性强、稳定性好、质量轻以及机械强度大等优点, 受到了材料界和工程界的青睐. 如果将铁氧体纳米粒子填充到碳纳米管内部, 由于碳层的保护, 铁氧体的高温特性将得以改善, 并获得电-磁性能优异的铁氧体/碳纳米管复合物. 由于该

复合物兼具碳纳米管的电性能和铁氧化物的磁性能, 能够通过介电损耗与磁损耗衰减而吸收电磁波, 有望作为一种新型的吸波材料获得应用。

基于上述设想, 本文以多壁碳纳米管为基质, Co 铁氧化物为磁性组分, 用少量 Ni, Cu 替换 Co 调节铁氧化物的化学组成和磁导率; 通过填充的方法制备出  $\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.16}\text{Ni}_{0.24}\text{Fe}_2\text{O}_4$  铁氧化物 / 碳纳米管 (CCNF/MWNTs) 复合物, 即利用开口碳纳米管的毛细管吸附特性, 诱使钴、铜、镍的硝酸盐溶液填充到管内, 通过热分解使之转化为 CCNF 纳米颗粒。用现代测试技术表征了复合物的结构、形貌、导电性和磁性能, 并研究了复合物的介电损耗、磁损耗和吸波性能。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂和仪器

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 浓  $\text{HNO}_3$  等都是分析纯试剂, 均购于上海国药集团; 碳纳米管(工业级), 购于中国科学院成都有机化学研究所。

### 2.2 碳纳米管的开口

称取 2 g 碳纳米管放入三颈烧瓶中, 加入 100 mL 浓硝酸, 超声处理 10 min,  $90^\circ\text{C}$  回流 24 h; 过滤, 用去离子水洗涤至滤液呈中性,  $100^\circ\text{C}$  干燥至恒重, 即得开口碳纳米管(样品的表面被活化, 并形成了许多活性中心, 如  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}^{[20]}$ )。

### 2.3 CCNF/MWNTs 复合物的制备

按  $\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.16}\text{Ni}_{0.24}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (CCNF) 的化学计量比称取一定质量铁、钴、镍、铜的硝酸盐溶于 50 mL 蒸馏水, 配制成  $[\text{Fe}^{3+}]$  分别为 0.25, 0.5, 0.75 和 1.0 mol/L 的硝酸盐溶液 (其他金属离子浓度按物质的量比  $\text{Fe}:\text{Co}:\text{Ni}:\text{Cu} = 2:0.6:0.24:0.16$  随  $[\text{Fe}^{3+}]$  成比例变化)。分别向上述溶液中加入 1.0 g 开口碳纳米管, 超声处理 30 min; 恒温下搅拌数小时, 冷却至室温, 减压抽滤; 所得粉末  $50^\circ\text{C}$  下干燥 24 h, 然后  $300\sim 450^\circ\text{C}$  煅烧 2 h (升温速率  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ), 即得  $\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.16}\text{Ni}_{0.24}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{MWNTs}$  复合物。为了比较 CCNF 与复合物的磁性能, 用共沉淀法制备了  $\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.16}\text{Ni}_{0.24}\text{Fe}_2\text{O}_4$  铁氧化物 ( $450^\circ\text{C}$  煅烧 2 h)。

## 2.4 样品表征及性能测试

用 Philips-PW3040/60 X-射线粉末衍射仪(XRD) 测试所制样品的物相结构及晶胞参数, 工作条件: Cu  $\text{K}\alpha$  辐射( $\lambda=0.154$  nm), 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 扫描范围  $2\theta = 10^\circ\sim 90^\circ$ , 扫描速率  $4^\circ/\text{min}$ ; 用热分析仪(TG-DTA)于空气气氛中, 室温 $\sim 900^\circ\text{C}$  的温度范围内测试样品的热失重行为曲线( $10$  K/min 的升温速率); 用 JEOL-2010 透射电子显微镜(TEM) 观察样品的微结构, 操作电压 200 kV; 四探针电导率仪测量样品的室温电导率; 用 Lakeshore 7404 振动样品磁强计(VSM)在外磁场为  $\pm 15$  kOe 范围内测试样品的室温磁性能; 用 4991 A 阻抗/材料分析仪在  $1$  MHz $\sim 1$  GHz 频率范围内测量样品的介电常数、磁导率和电-磁损耗性能; 用 Agilent N5230 矢量网络分析仪测定试样在  $2\sim 18$  GHz 频段内的室温复磁导率、复介电常数, 并根据传输线原理模拟计算样品的微波吸收性能(被测试样的组成: 石蜡/样品=2/1(质量比))。

## 3 结果与讨论

### 3.1 X-射线分析

图 1 是尖晶石铁氧化物  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  和不同煅烧温度下的 MWNTs/CCNF 复合物 ( $[\text{Fe}^{3+}]=1.00$  mol/L) 的 XRD 图谱。图 1(a) 中,  $2\theta=30.17^\circ$ ,  $35.52^\circ$ ,  $37.08^\circ$ ,  $43.17^\circ$ ,  $53.53^\circ$ ,  $57.06^\circ$  和  $62.76^\circ$  处的衍射峰分别与

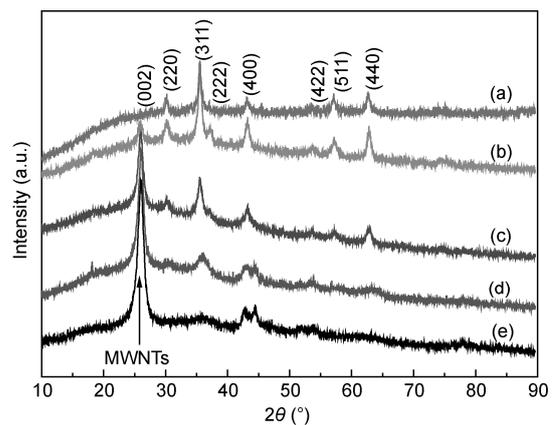


图 1  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (a) 和不同煅烧温度下 MWNTs/CCNF 复合物的 XRD; 图谱(b)  $450^\circ\text{C}$ ; (c)  $400^\circ\text{C}$ ; (d)  $350^\circ\text{C}$ ; (e)  $300^\circ\text{C}$

(220), (311), (222), (400), (422), (511)和(440)晶面对应, 说明是  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  样品具有尖晶石型晶体结构 (JCPDS-ICDD 22-1086). MWNTs/CCNF 复合物是由尖晶石型铁氧体 CCNF 和 MWNTs 复合而成. 其中  $2\theta=25.98^\circ$  处的衍射峰对应于碳纳米管的(002)晶面, 其余衍射峰与尖晶石型结构相吻合. 从图 1(e)~(b) 中可以观察到, 随着煅烧温度的升高, 钴铁氧体的衍射峰逐渐增强, 而碳纳米管的特征峰逐渐减弱. 这是由于随着煅烧温度的上升, 铁氧体晶形趋于完整, 晶粒尺寸逐渐增大; 与此同时, 碳纳米管被部分氧化, 故其特征峰逐渐减弱.

### 3.2 热稳定性分析

图 2 是 CCNF (a), MWNTs/CCNF 复合物( $[\text{Fe}^{3+}] = 1.00 \text{ mol/L}$ )(b) 和 MWNTs (c) 的热失重行为曲线. 由图 2 可知, CCNF 的失重接近 5 wt%, 对应于样品中少量吸附水的挥发和残留氢氧化物的分解; MWNTs 在  $660^\circ\text{C}$  时几乎被完全氧化, 余下约 5 wt% 的残留物可能是积碳(无定形碳、石墨或碳的其他变体). MWNTs/CCNF 复合物的热分解分为 2 个阶段, 第一阶段发生在  $400^\circ\text{C}$  以下, 主要对应于吸附水等小分子的脱附失重; 第二阶段发生在  $400\sim 545^\circ\text{C}$ , 其失重归属为碳纳米管的氧化, 至  $545^\circ\text{C}$  左右氧化基本完毕, 残留物约为 15.3 wt%(主要是钴铁氧体和积碳). 其中, MWNTs 的残留物不足 5 wt%, 可以粗略推断出复合物中 CCNF 的含量不低于 10 wt%. 同时, 也证实了复合物的主要成分是 MWNTs 和 CCNF. 从曲线上还可以获悉, 复合物和碳纳米管的最大失重速率分别出

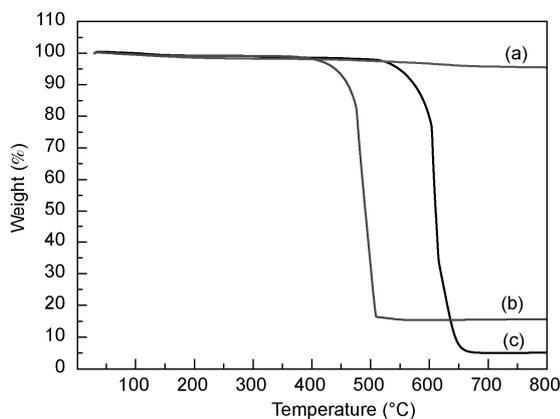


图 2 CCNF(a), MWNTs/CCNF(b)和 MWNTs(c)的热重行为曲线

现在  $490^\circ\text{C}$  和  $615^\circ\text{C}$ , 说明复合物的热稳定性比 MWNTs 弱. 这可能是由于填充的 CCNF 与 MWNTs 之间存在一定的相互作用, 减弱了 MWNTs 之间的相互作用; 此外, 少量包覆在 MWNTs 管外的 CCNF, 也会使该作用有所削弱.

### 3.3 形貌分析

图 3 是 MWNTs (a), 浓硝酸处理过的 MWNTs (b) 和 MWNTs/CCNF 复合物( $[\text{Fe}^{3+}] = 1.00 \text{ mol/L}$ )(c) 的 TEM 照片. 从图 3(a) 中可以看出, MWNTs 的外径为  $20\sim 50 \text{ nm}$ , 内径约为  $10\sim 40 \text{ nm}$ , 长数微米. 对比图 3(a) 与 (b) 发现, 经过浓硝酸处理后, 部分碳纳米管的端部被打开, 从图 3(c) 可以看出, 开口的碳纳米管内填充了少量的铁氧体, 这与 TG 的实验结果相吻合.

### 3.4 MWNTs/CCNF 复合物的磁性能

图 4 和 5 分别是 CCNF 和不同  $[\text{Fe}^{3+}]$  填充获得的 MWNTs/CCNF 复合物的磁滞回线. 从图中得到的一些磁性能参数, 如饱和磁化强度( $M_s$ )和矫顽力( $H_c$ )列于表 1 中. 由图 4 和 5 可知, CCNF 的饱和磁化强度( $M_s$ )比 MWNTs/CCNF 复合物的大的多, 这是因为复合物中磁性物质 CCNF 的质量分数仅 10 % 左右(见 3.2 节热稳定性分析). 从表 1 获悉, 随着  $[\text{Fe}^{3+}]$  的增大, 复合物的饱和磁化强度从  $0.86 \text{ emu/g}$  逐渐增大到  $2.32 \text{ emu/g}$ , 而矫顽力的变化不大(从  $96.51 \text{ Oe}$  减小到  $92.30 \text{ Oe}$  后又增大到  $165.27 \text{ Oe}$ ). 在相同制备条件下, 复合物的饱和磁化强度主要取决于其中磁性物质的含量( $M_s = \phi m_s^{[21]}$ ,  $\phi$  为磁性粒子的体积分数,  $m_s$  为单个磁性粒子的饱和磁矩). 当  $[\text{Fe}^{3+}]$  从  $0.25 \text{ mol/L}$  增加到  $1 \text{ mol/L}$  时, 复合物中铁氧体的含量逐渐增加, 其饱和磁化强度随之增大. 尽管 CCNF 与 MWNTs 之间的相互作用可能使 MWNTs 受到磁化产生附加磁场, 但这种微弱的顺磁性相比于 CCNF 的亚铁磁性几乎可忽略不计; 矫顽力受材料的各向异性常数、饱和磁化强度、晶粒尺寸、晶格应力、晶体表面和内部的缺陷等因素的综合影响, 故其变化并不十分明显.

### 3.5 MWNTs/CCNF 复合物的电导率及其影响因素

#### 3.5.1 填充时间对 MWNTs/CCNF 复合物电导率的影响

表 2 是不同填充时间获得的 MWNTs/CCNF 复合物的电导率( $[\text{Fe}^{3+}] = 0.25 \text{ mol/L}$ , 煅烧温度  $350^\circ\text{C}$ ).

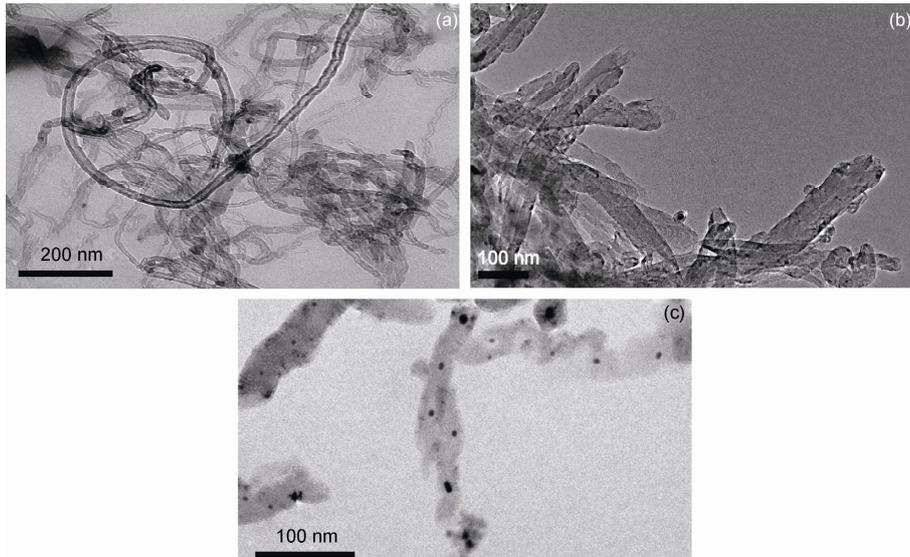


图3 MWNTs (a), 浓硝酸处理过的 MWNTs (b)和 MWNTs/CCNF 复合物(c)的 TEM 照片

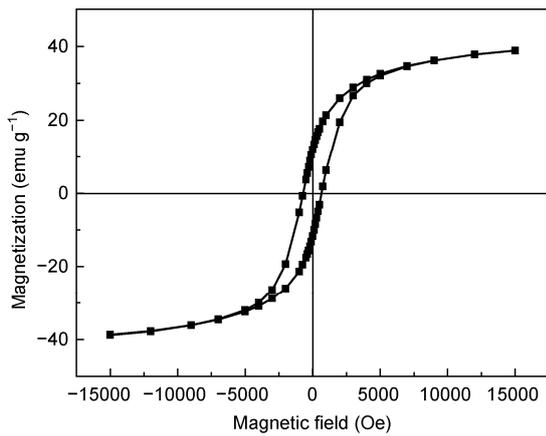


图4 CCNF 的磁滞回线

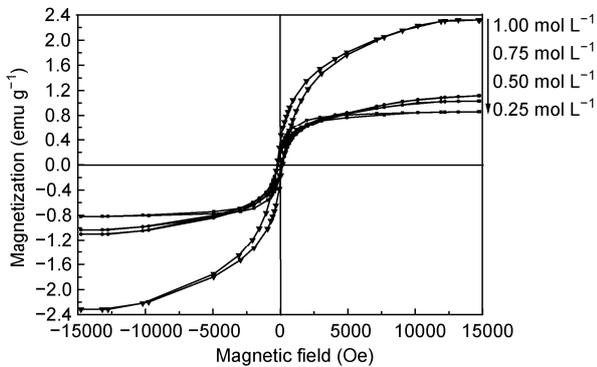


图5 [Fe<sup>3+</sup>]不同的 MWNTs/CCNF 复合物的磁滞回线

表1 [Fe<sup>3+</sup>] 对 MWNTs/CCNF 复合物的  $M_s$  和  $H_c$  的影响

[Fe <sup>3+</sup> ] (mol L <sup>-1</sup> )	$M_s$ (emu g <sup>-1</sup> )	$H_c$ (Oe)
0.25	0.86	96.51
0.50	1.03	94.70
0.75	1.13	92.30
1.00	2.32	165.27

表2 MWNTs/CCNF 复合物的室温电导率随填充时间的变化

Filling time (h)	Conductivity (S cm <sup>-1</sup> )
6	27.78
12	6.37
18	31.75
24	4.35

从表2中可以看出, 复合物的电导率总体上随着填充时间的增加而下降, 而填充时间为 18 h 的复合物电导率达到最大, 为 31.75 S/cm。众所周知, MWNTs 是导电性物质, 而 CCNF 近似于绝缘体(本实验测得 MWNTs 和 CCNF 的电导率分别为 55.60 和  $2.8 \times 10^{-7}$  S/cm), 复合物电导率主要来自于碳纳米管的贡献。填充时间越长, 复合物中铁氧体的含量越大, 其电导率就越小; 但填充时间为 18 h 的复合物电导率反常的大, 这可能与 MWNTs 和 CCNF 之间的相互作用有关(见 3.5.2 节)。

### 3.5.2 铁离子浓度对 MWNTs/CCNF 复合物电导率的影响

表 3 是不同 $[\text{Fe}^{3+}]$ 填充时获得的复合物的电导率(填充时间 18 h, 煅烧温度 350°C). 由表 3 可知, 复合物的电导率总体上随着 $[\text{Fe}^{3+}]$ 的增加而减小( $[\text{Fe}^{3+}]$ 为 0.75 mol/L 的例外). 其原因可能是: 其一, 复合物电导率主要取决于 MWNTs 的体积分数,  $[\text{Fe}^{3+}]$ 越大, 复合物中 CCNF 的含量越大, 其电导率越小, 故 $[\text{Fe}^{3+}]$ 较小时(0.25 mol/L)复合物的电导率最大. 其二, 随着 $[\text{Fe}^{3+}]$ 增加, 复合物中 CCNF 含量的增大, CCNF 和 MWNTs 之间的相互作用增强, 导致 MWNTs 的禁带减小, 其导带电子向空带跃迁变得容易, 其电导率会增大, 以致当 $[\text{Fe}^{3+}]$ 等于 0.75 mol/L 时, 两种因素导致复合物的电导率再次出现极值; 当铁离子浓度进一步增大时, 复合物中 CCNF 含量成为影响其电导率的主要因素, 其电导率呈单调下降.

### 3.5.3 煅烧温度对 MWNTs/CCNF 复合物电导率的影响

表 4 列出的是不同烧结温度获得的复合物的电导率( $[\text{Fe}^{3+}] = 0.75 \text{ mol/L}$ , 填充时间 18 h). 从表 4 中可以看出, 随着烧结温度的升高, 复合物的电导率逐渐降低; 烧结温度为 300°C 的复合物的电导率最大, 其值为 40.12 S/cm. 这是由于电导率主要来源于碳纳米管, 随着烧结温度的升高, 碳纳米管被氧化的程度增大(已被 XRD 和 TG 结果所证实), 故复合物的电导率降低.

表 3 MWNTs/CCNF 复合物的室温电导率随 $[\text{Fe}^{3+}]$ 的变化

$[\text{Fe}^{3+}] \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	Conductivity (S cm <sup>-1</sup> )
0.25	31.75
0.50	14.29
0.75	29.85
1.00	12.12
1.25	6.06

表 4 MWNTs/CCNF 复合物的室温电导率随煅烧温度的变化

Sintering temperature (°C)	Conductivity (S cm <sup>-1</sup> )
300	40.12
350	29.85
400	25.71

### 3.6 MWNTs/CCNF 复合物的电-磁损耗性能

介电常数实部  $\epsilon'$  和磁导率实部  $\mu'$  分别表示材料在电场或磁场作用下产生的极化和磁化强度的变量; 介电常数虚部  $\epsilon''$  表示在外加电场作用下, 材料的电偶极矩重排引起介电损耗的量度, 磁导率虚部  $\mu''$  则表示在外加磁场作用下, 材料磁偶极矩重排导致磁损耗的量度. 材料的介电损耗和磁损耗分别用介电损耗角正切  $\tan\delta_\epsilon = \epsilon''/\epsilon'$  和磁损耗角正切  $\tan\delta_\mu = \mu''/\mu'$  表示. 可见, 对于介质而言, 承担着对电磁波吸收和损耗功能的是介电常数虚部  $\epsilon''$  和磁导率虚部  $\mu''$ , 且介电损耗角正切  $\tan\delta_\epsilon$  和磁损耗角正切  $\tan\delta_\mu$  均随着  $\epsilon''$  和  $\mu''$  的增大而增大. 一种理想的吸波材料应该在有较大  $\epsilon'$  和  $\mu'$  的基础上,  $\epsilon''$  和  $\mu''$  尽可能的大.

#### 3.6.1 反应时间对 MWNTs/CCNF 复合物介电损耗和磁损耗性能的影响

图 6 是不同填充时间获得的 MWNTs/CCNF 复合物的  $\mu'$ ,  $\mu''$ ,  $\tan\delta_\mu$  和  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $\tan\delta_\epsilon$  随频率变化曲线 ( $[\text{Fe}^{3+}] = 0.25 \text{ mol/L}$ , 煅烧温度 350°C). 由图 6 可以看出, 在 0.4~1.0 GHz 频率范围内, 填充时间对复合物的  $\mu'$ ,  $\mu''$  和  $\tan\delta_\mu$  的影响较大, 且  $\mu'$  和  $\mu''$  随着频率的增大均逐渐减小. 总体来说, 随着填充时间的增加, 复合物的  $\mu'$  表现为先减小后增大的变化趋势;  $\mu''$  和  $\tan\delta_\mu$  则基本上随时间的增加而增大. 当填充时间为 24 h 时, 复合物  $\mu'$ ,  $\mu''$  和  $\tan\delta_\mu$  均达到最大. 这可能是由于 MWNTs 为非磁性物质, 复合物的磁导率主要来源于 CCNF, 且当填充时间为 24 h 时, 硝酸盐溶液填充的效果最好, 所制备的复合物中铁氧体的含量最高(表 2 电导率已证实), 故磁导率实部、虚部与磁损耗角正切值均达到最大.

复合物的  $\epsilon'$  与  $\epsilon''$  在 0.4~1.0 GHz 频率范围内均随着频率的增加而降低. 随着填充时间的增加,  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  和  $\tan\delta_\epsilon$  均呈现先增大后减小的变化趋势, 填充 18 h 的复合物的  $\epsilon'$  值最大, 与电导率的结果相吻合, 12 h 的复合物的  $\epsilon''$  和  $\tan\delta_\epsilon$  值最大. 此外, 填充时间为 12 h 的复合物的  $\tan\delta_\epsilon$  随着频率的增加而逐渐增大, 而其他填充时间的则相反. 复合物的  $\tan\delta_\epsilon$  主要来源于碳纳米管内的电偶极子极化以及 CCNF 和 MWNTs 之间的界面极化对电磁波的衰减, 是  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  共同作用的结果.

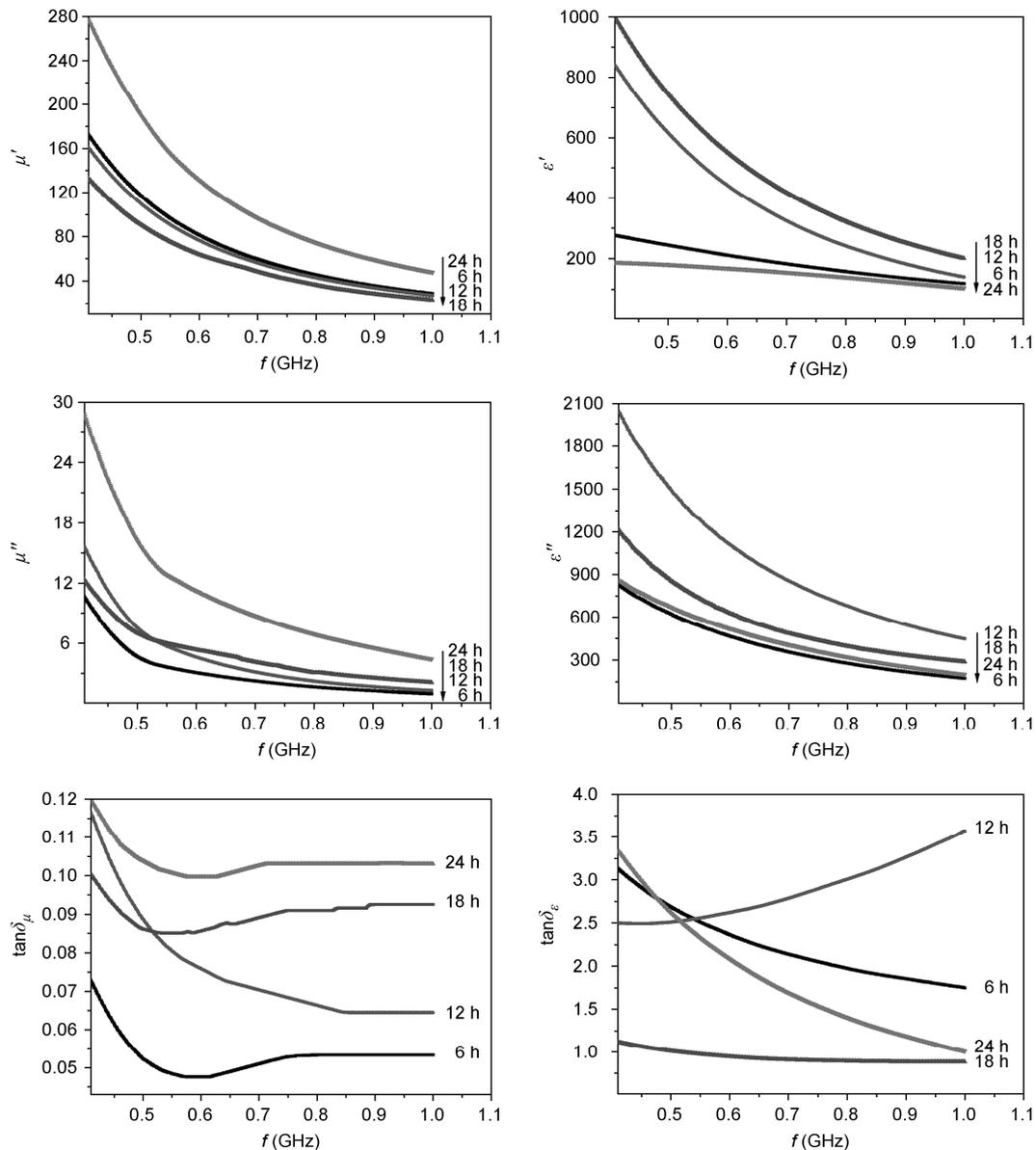


图 6 不同填充时间下 MWNTs/CCNF 复合物的  $\mu'$ ,  $\mu''$ ,  $\tan \delta_\mu$  和  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $\tan \delta_\epsilon$  随频率的变化曲线

### 3.6.2 铁离子浓度对 MWNTs/CCNF 复合物介电损耗和磁损耗性能的影响

图 7 是不同  $[\text{Fe}^{3+}]$  填充获得的 MWNTs/CCNF 复合物的  $\mu'$ ,  $\mu''$ ,  $\tan \delta_\mu$  和  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $\tan \delta_\epsilon$  随频率变化曲线(填充时间 18 h, 煅烧温度  $350^\circ\text{C}$ )。由图 7 可以看出, 在 0.4~1 GHz 频率范围内, 复合物的  $\mu'$ ,  $\mu''$ ,  $\tan \delta_\mu$  随  $[\text{Fe}^{3+}]$  的增大而逐渐减小 ( $[\text{Fe}^{3+}] = 1.25 \text{ mol/L}$  例外) 且随着频率的增加均逐渐减小 ( $\tan \delta_\mu$  的变化不大);  $[\text{Fe}^{3+}] =$

0.25 mol/L 的复合物的  $\mu'$ ,  $\mu''$  和  $\tan \delta_\mu$  最大。复合物的磁损耗主要源于铁氧体在高频段产生的自然共振、畴壁共振以及 CCNF 与 MWNTs 的界面相互作用, 取决于  $\mu''/\mu'$  的比值; 虽然该填充浓度下复合物中 CCNF 的含量相对较小, 但其中 CCNF 与 MWNTs 间的界面相互作用可能会比其他浓度的复合物大, 而这种作用又会增大畴壁振动的阻力, 进而增大对电磁波的衰减。因此,  $[\text{Fe}^{3+}]$  为 0.25 mol/L 时的复合物要吸收更多的电磁波能量维持畴壁的振动, 故其

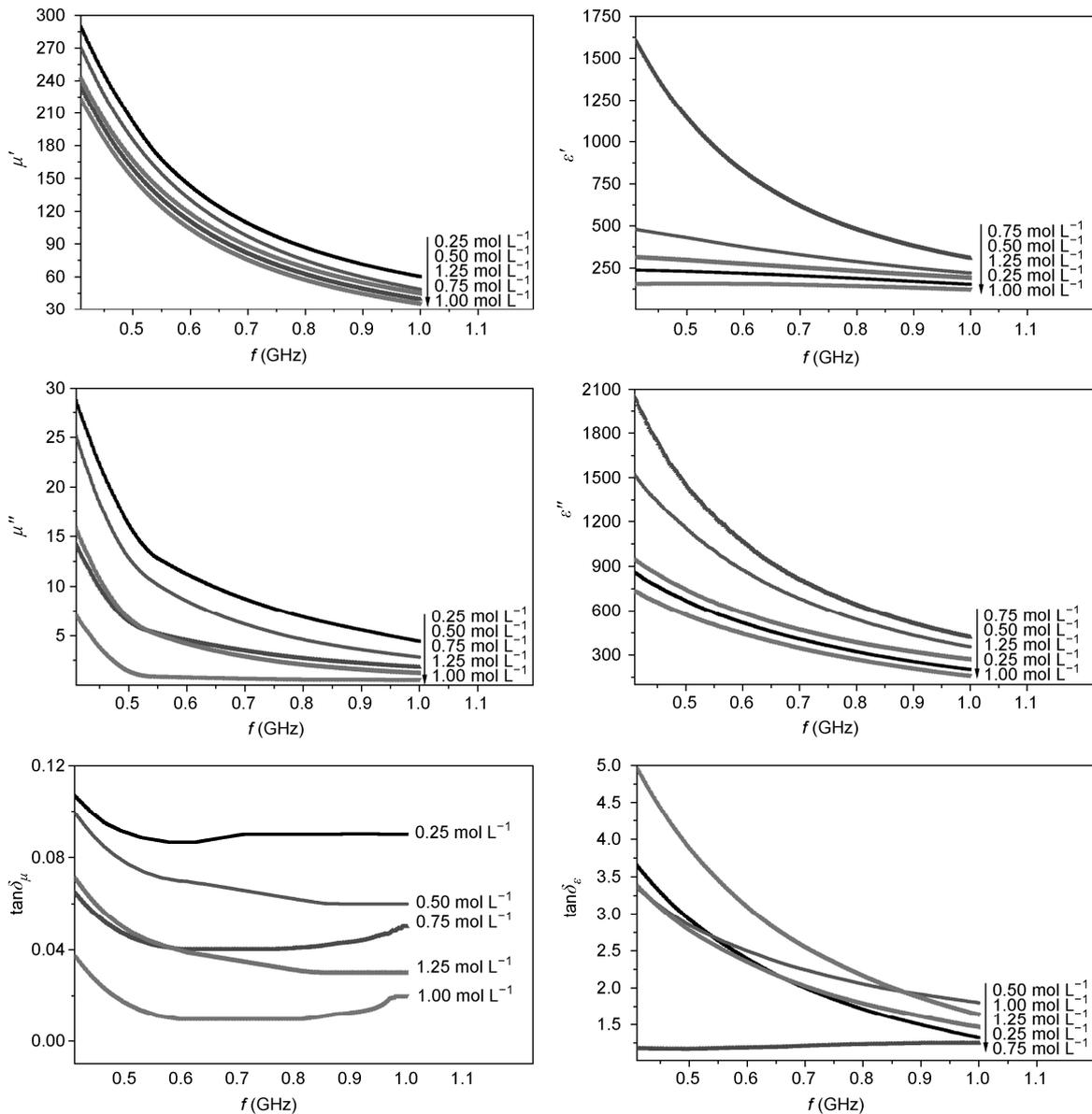


图7 不同铁离子浓度下 MWNTs/CCNF 复合物的  $\mu'$ ,  $\mu''$ ,  $\tan\delta_\mu$  和  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $\tan\delta_\epsilon$  随频率的变化曲线

$\tan\delta_\mu$  达到最大。

随着 $[\text{Fe}^{3+}]$ 的增大, 复合物的  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  和  $\tan\delta_\epsilon$  变化比较复杂, 除了受 MWNTs 内的电子极化和电偶极极化影响外, 还与 CCNF 和 MWNTs 之间的相互作用有关。

### 3.6.3 煅烧温度对 MWNTs/CCNF 复合物电磁损耗性能的影响

图8是不同烧结温度下 MWNTs/CCNF 复合物的

$\mu'$ ,  $\mu''$ ,  $\tan\delta_\mu$  和  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $\tan\delta_\epsilon$  随频率变化曲线( $[\text{Fe}^{3+}] = 0.25 \text{ mol/L}$ , 18 h)。由图8可以看出, 在 0.4 ~ 1.0 GHz 频段内, 烧结温度对复合物的磁导率和介电常数均有较大的影响。总的来说, 随着烧结温度的升高, 复合物的磁导率与介电常数均先增大后减小。

复合物的磁导率实部  $\mu'$ 、虚部  $\mu''$  以及磁损耗角正切  $\tan\delta_\mu$  都随着频率的增加而逐渐减小。当烧结温度为 350°C 时, 复合物的  $\mu''$  与  $\tan\delta_\mu$  最大。这是由于随着烧结温度的升高, 铁氧体的晶型趋向于完整,

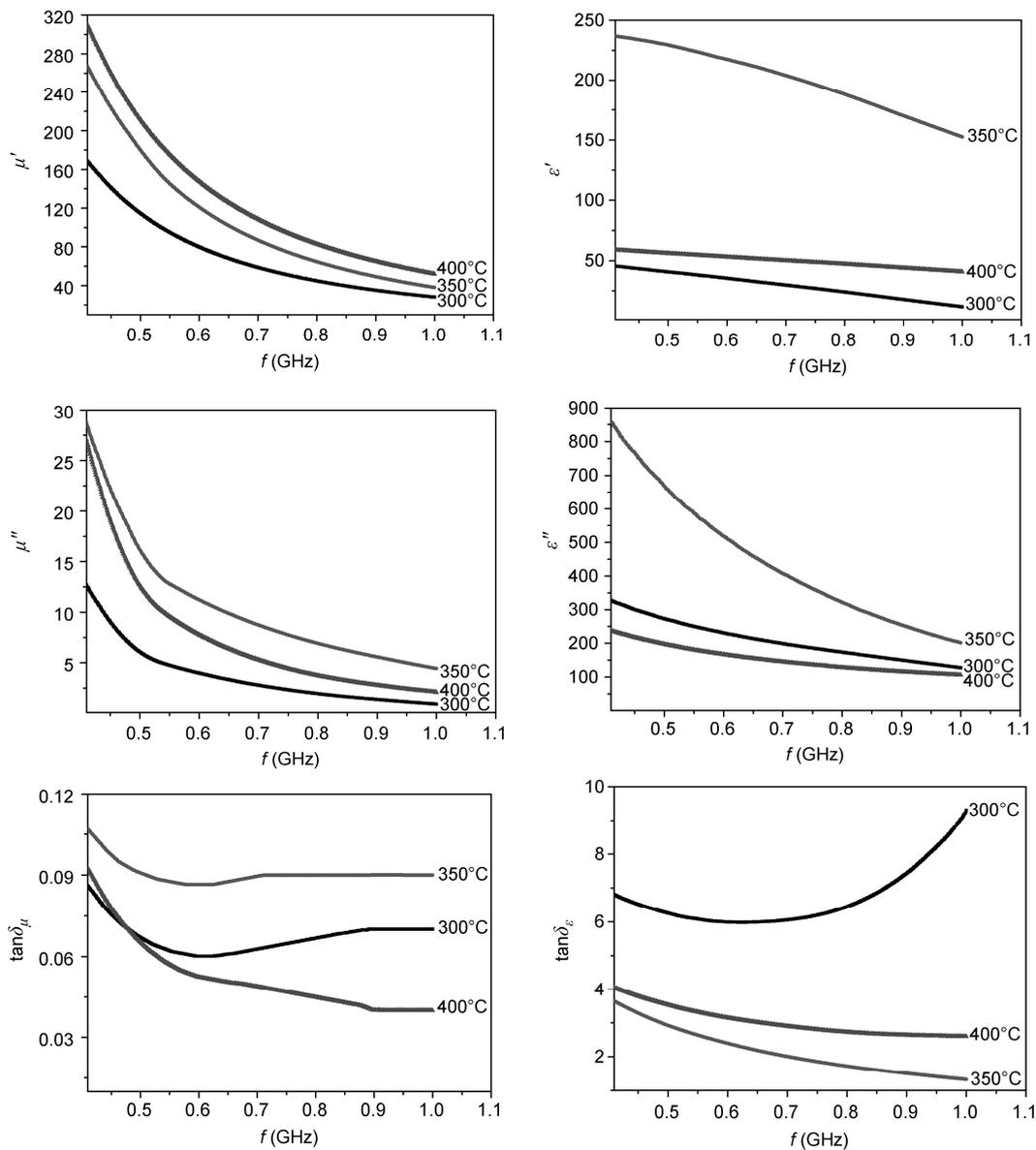


图 8 不同煅烧温度下 MWNTs/CCNF 复合物的  $\mu'$ ,  $\mu''$ ,  $\tan\delta_\mu$  和  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $\tan\delta_\epsilon$  随频率的变化曲线

磁性能增强, 故复合物的  $\mu''$  与  $\tan\delta_\mu$  增大; 而随着烧结温度进一步升高, 复合物中碳纳米管的氧化率增大, 碳纳米管与铁氧体间的界面作用逐渐减弱, 故其  $\mu''$  与  $\tan\delta_\mu$  反而降低。

复合物的  $\epsilon'$  与  $\epsilon''$  均随着频率的增加而逐渐减小; 且随着烧结温度的增大, 其  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  值均呈先增大后减小的变化趋势, 350°C 时, 复合物的  $\epsilon'$  与  $\epsilon''$  均达到最大, 而 300°C 时复合物  $\tan\delta_\epsilon$  值最大, 且随着频率的增加呈先减小后增大变化; 烧结温度高于 350°C 样品的  $\tan\delta_\epsilon$  值随着频率的增加而减小。  $\tan\delta_\epsilon$

的变化与复合物中碳纳米管的含量有关, 同时也与碳纳米管和铁氧体之间的界面弛豫和协同作用有关, 是  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  综合作用的结果。

综上所述, 综合考虑电导率、磁性能、介电损耗和磁损耗等因素可以发现, MWNTs/CCNF 复合物的最适宜制备条件为:  $[\text{Fe}^{3+}] = 0.25 \text{ mol/L}$ , 填充时间 18 h, 烧结温度 350°C。

### 3.7 MWNTs/CCNF 复合物的吸波性能

图 9 是 MWNTs (a), CCNF (b) 和最佳条件制备

下的 MWNTs/CCNF 复合物(c)的反射损耗(样品厚度为 2 mm; 石蜡:样品 = 2:1(质量比)). 由图 9 可知, 在 2~18 GHz 范围内, MWNTs 样品对电磁波有微弱的吸收, 其反射损耗在测试频率范围内基本保持不变, 约为-2 dB; CCNF 的最低反射损耗大约为-13.3 dB; 复合物的最低反射损耗在 9.76 GHz 处达到-22.47 dB, 且在测量频段内小于-8 dB 的有效带宽达 2.2 GHz, 表现出良好的电磁波吸收性能.

CCNF 的填充, 能够显著增大 MWNTs 的反射损耗以及有效带宽, 其可能的原因有: 1) 铁氧体的填充增强了复合物的磁损耗; 2) 根据 Kubo 理论<sup>[22, 23]</sup>, 由于 MWNTs 的量子局域效应(quantum confine effect), MWNTs/CCNF 复合物的能级是不连续的, 当能级位于微波能量范围内时, 电子会吸收电磁波的能量, 从低能级跃迁到高能级, 从而增大对电磁波的衰减; 3) 铁氧体纳米粒子尺寸小、表面原子比例高、比表面积大、悬挂键多且存在着一定的缺陷, 容易产生多重散射而吸收电磁波; 4) 复合物中 MWNTs 与 CCNF 间的界面相互作用也可能会增大介电损耗和磁损耗. 上述原因均会导致复合物吸波性能的增强, 由此可以预测, MWNTs/CCNF 复合物是一类有潜在应用价值的高频电磁波吸收材料.

值得提及的是, 测试样品中吸收剂的含量只占 1/3, 如果能提高吸收剂的含量, 其吸波性能会更好. 因此, 寻找合适的粘结剂以提高吸收剂的含量, 已成为现今重要的技术难题.

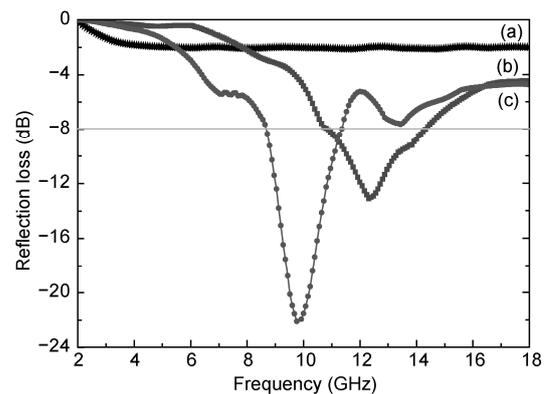


图 9 MWNTs(a), CCNF (b)和 MWNTs/CCNF (c) 复合物的反射损耗

#### 4 结论

通过溶液填充法制备了 MWNTs/CCNF 复合物, XRD 证明了复合物的生成, TEM 证实了铁氧体在碳纳米管内具有一定的填充度; 且复合物中两组分之间存在着一定的相互作用. 复合物的电导率主要与其中 MWNTs 的含量有关, 同时受制备条件的影响, 而磁性能则与其中铁氧体的含量相关联; 铁氧体的引入能够提高复合物的磁损耗性能. 在 1 MHz~18 GHz 范围内, MWNTs/CCNF 复合物含量仅占 1/3, 厚度为 2 mm 的被测试样在 9.76 GHz 处的反射损耗极值为-22.47 dB, 有效带宽达 2.2 GHz. 这表明, MWNTs/CCNF 复合物是一类有较大潜在应用价值的电磁波吸收材料.

#### 参考文献

- Chen L Q, Hu P P, Zhang L, et al. Toxicity of graphene oxide and multi-walled carbon nanotubes against human cells and zebrafish. *Sci China Tech Sci*, 2012, 55: 2209-2216
- Zhang Z M, Guo F S, Guo P H, et al. Di- and tetranuclear heterometallic Cu-II-Ln(III) complexes (Ln = Gd and Dy): Synthesis, structure and magnetic properties. *Sci China Chem*, 2012, 55(6): 934-941
- Itoh E, Suzuki I, Miyairi K. Field emission from carbon-nanotube- dispersed conducting polymer thin film and its application to photovoltaic devices. *Jpn J Appl Phys*, 2005, 44: 636-640
- Campidelli S, Klumpp C, Bianco A, et al. Functionalization of CNT: Synthesis and applications in photovoltaics and biology. *J Phys Org Chem*, 2006, 19: 531-539
- Zhan G D, Kuntz J D, Wan J L, et al. Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites. *Nat Mater*, 2003, 2: 38-62
- Li Y H, Ding J, Luan Z K, et al. Competitive adsorption of Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, 2003, 41: 2787-2792
- Wang W D, Serp P, Kalck P, et al. Preparation and characterization of nanostructured MWCNT-TiO<sub>2</sub> composite materials for photocatalytic water treatment applications. *Mater Res Bull*, 2008, 43: 958-967

- 8 Kakati N, Maiti J, Jee S H, et al. Hydrothermal synthesis of PtRu on CNT/SnO<sub>2</sub> composite as anode catalyst for methanol oxidation fuel cell. *J Alloys Compd*, 2011, 509: 5617–5622
- 9 Kim K H, Kim Y A, Yamaguchi M. Radio frequency characteristics of Fe-filled carbon nanotube film. *J Magn Magn Mater*, 2006, 302: 232–236
- 10 Ajayan P M, Ebbesen T W, Ichihashi T, et al. Opening carbon nanotubes with oxygen and implication for filling. *Nature*, 1993, 362: 522–525
- 11 Matsui K, Kyotani T, Tomita A. Hydrothermal synthesis of nano-sized iron oxide crystals in the cavity of carbon nanotubes. *Mol Cryst Liq Cryst*, 2002, 387: 225–229
- 12 Lin H Y, Zhu H, Guo H F, et al. Microwave-absorbing properties of Co-filled carbon nanotubes. *Mater Res Bull*, 2008, 43: 2697–2702
- 13 Shen X, Gong R Z, Nie Y, et al. Preparation and electromagnetic performance of coating of multiwall carbon nanotubes with iron nanogranule. *J Magn Magn Mater*, 2005, 288, 397–402
- 14 Shen Z M, Zhao D L. Study on the microwave absorbing property of composite material containing carbon nanotubes with Ni coating. *New Carbon Mater*, 2001, 16: 1–3
- 15 Chen B, Zhan T Z, Lian Z Y, et al. Magnetization of microorganism cells by sol-gel method. *Sci China Ser E-Tech Sci*, 2008, 51: 591–597
- 16 Wang H L, Wang K, Cao W, et al. Cyanide-bridged complexes based on dinuclear Cu(II)-M(II) [M = Pb and Cu] building blocks: Synthesis, crystal structures and magnetic properties. *Sci China Chem*, 2012, 55(6): 978–986
- 17 Chen L Q, Liu W P, Chen J L, et al. Facile shape and size-controlled growth of uniform magnetite and hematite nanocrystals with tunable properties. *Sci China Chem*, 2011, 54(6): 923–929
- 18 Chen K Y, Xu Q Q, Li L C, et al. Controlled fabrication and electrical-magnetic properties of poly(OT-co-AN)/Ba<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>A<sub>12</sub>Fe<sub>10</sub>O<sub>19</sub> composites. *Sci China Tech Sci*, 2012, 55: 6–15
- 19 Chen K Y, Xu Q Q, Li L C, et al. A novel microwave absorber— BaA<sub>12</sub>Fe<sub>10</sub>O<sub>19</sub>/poly(m-toluidine) composite: Preparation and electromagnetic properties. *Sci China Chem*, 2012, 55: 1220–1227
- 20 Ago H, Kugler T, Cacialli F, et al. Work functions and surface functional groups of multiwall carbon nanotubes. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 8116–8121
- 21 Sauzedde F, Elaissari A, Pichot C. Hydrophilic magnetic polymer latexes. I. Adsorption of magnetic iron oxide nanoparticles onto various cationic latexes. *Coll Polym Sci*, 1999, 277: 846–855
- 22 Kubo, Ryogo. Generalized cumulant expansion method. *J Phys Soc Jpn*, 1962, 17: 1100–1105
- 23 Kawabata A, Kubo R. Electronic properties of fine metallic particles. II. Plasma resonance absorption. *J Phys Soc Jpn*, 1966, 21: 1765–1772