

Solvothermal Synthesis and Microwave Absorbing Properties of Fe₃O₄ Microspheres and MWCNT/Fe₃O₄ Heterostructures

Changfa Guo, Qingmei Su, Gaohui Du, Yong Hu*

Zhejiang Key Laboratory for Reactive Chemistry on Solid Surfaces and Institute of Physical Chemistry,

Zhejiang Normal University, Jinhua

Email: yonghu@zjnu.edu.cn; changfag@zjnu.net

Received: Mar. 29th, 2011; revised: Jun. 5th, 2011; accepted: Jun. 7th, 2011.

Abstract: Fe₃O₄ microspheres were prepared via a facile solvothermal method using hydrous ferric chloride and anhydrous sodium acetate as materials, and ethylene glycol as solvent. Furthermore, the tunable denseness carbon nanotubes (MWCNTs)/Fe₃O₄ heterostructures were obtained by adjusting the ratio of ferric chloride and MWCNTs in the reaction system. The morphology and phase of the products were characterized by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffractometer (XRD). The results show that Fe₃O₄ microspheres with hierarchical structure wrap discontinuously on MWCNTs in the hybrids, and wrapping density increase with reduction of the amount of MWCNTs. The Fe₃O₄ microspheres with an unchanged phase in the heterostructures are composed of smaller particles after addition of MWCNTs than before. In addition, microwave absorbing properties of Fe₃O₄ microspheres and MWCNT/Fe₃O₄ heterostructures were measured at a microwave frequency range of 2 - 18 GHz with an N5230A vector network analyzer, and the results indicated that Fe₃O₄ microspheres obviously possessed the ability of microwave absorption and the strongest absorbing peak shifted to lower frequency with the coating thickness increase. Compared to Fe₃O₄ microspheres, MWCNT/Fe₃O₄ heterostructures tend to absorb microwave at higher frequency and weaken absorption at lower frequency.

Keywords: Fe₃O₄; Carbon Nanotubes; Heterostructures; Microwave Absorbing

Fe₃O₄ 纳米微球、MWCNT/Fe₃O₄ 异质结构溶剂热制备和微波吸收性能

郭长发, 苏庆梅, 杜高辉, 胡 勇*

浙江师范大学物理化学研究所, 浙江省固体表面反应化学重点实验室, 金华

Email: yonghu@zjnu.edu.cn; changfag@zjnu.net

收稿日期: 2011年3月29日; 修回日期: 2011年6月5日; 录用日期: 2011年6月7日

摘 要: 以六水氯化铁、无水乙酸钠和乙二醇为原料, 采用溶剂热法制备了尺寸均一的 Fe₃O₄ 纳米微球。在反应体系中掺入多壁碳纳米管(MWCNTs)并通过改变其用量进而制备了一系列链状 MWCNT/Fe₃O₄ 异质结构。利用扫描电子显微镜(SEM)和 X-射线衍射仪(XRD)对 Fe₃O₄ 纳米微球和 MWCNT/Fe₃O₄ 异质结构进行形貌和晶相分析。结果表明 Fe₃O₄ 纳米微球有明显的层级结构, 在异质结构中不连续地镶嵌在 MWCNTs 表面, 且镶嵌密度随 MWCNTs 用量的减少而增大。MWCNTs 的掺入对 Fe₃O₄ 纳米微球的晶相没有影响, 但组成微球的颗粒变得更小。用 N5230A 型网络矢量分析仪测试两者在 2~18 GHz 的微波吸收性能。结果显示 Fe₃O₄ 纳米微球有明显的微波吸收性能, 且吸收频率区间和最大吸收峰随涂层厚度增加向低频移动。相比之下, MWCNT/Fe₃O₄ 异质结构的微波吸收能力在低频明显降低, 而在高频有所增强。

关键词: Fe₃O₄; 碳纳米管; 异质结构; 微波吸收

1. 引言

纳米磁性材料的磁畴尺寸、超顺磁性临界尺寸、

交换作用长度等都在 1~100 nm, 和传统磁性材料相比具有奇异的超顺磁性和较高的矫顽力, 在高密度磁

记录,磁流体,磁传感器和微波材料以及冶金环境等方面有着十分广泛应用^[1-2]。纳米磁性材料的性质明显依赖尺寸、形貌,使用各种方法控制纳米磁性材料的尺寸和形貌可以调节其物化特性^[3-4]。目前合成纳米磁性材料的方法主要有固相法和液相法。固相法主要包括直流电弧等离子体法^[5]、热分解方法^[6]和球磨方法^[7]。液相法主要包括沉淀法^[8]、水(溶剂)热法^[9]、有机物模板法^[10]和回流法^[11]等。水(溶剂)热法在高温高压条件下进行,具有反应时间短,产物为晶态,不易团聚等优点,因此常被采用制备质量较高的产品。Fan 等人用水热氧化法,以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 为原料, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 作氧化剂,水热得到了平均粒径为 50 nm 的准球形多面体 Fe_3O_4 纳米粒子^[12]。Wu 等人使用磁场辅助水热法,成功合成了链状纳米 Fe_3O_4 ,实现了对纳米磁性材料的形貌控制^[13]。与水热法相比,溶剂热法得到的 Fe_3O_4 纳米粒子的粒径更小,分布更均匀。Pinna 等人将乙酰基丙酮铁溶解于苯甲醇后,经过 175~200℃ 的溶剂热反应,得到了结晶良好、尺寸在 8~25 nm 的 Fe_3O_4 纳米粒子^[14]。

由于具有亚铁磁性和介电性能的纳米磁性材料,既能产生介电损耗又能产生磁致损耗,故具有优异的微波吸收性能^[15-16]。目前单一材料很难达到新型吸波材料要求的“薄、轻、宽、强”等综合性能,必须与其它材料进行复合才能获得最佳效果^[17]。碳类材料(石墨、MWCNTs 等)是电阻型吸波材料,电磁能主要衰减在其电阻上。纳米磁性材料与碳复合形成的吸波材料既有碳的电阻损耗,又有纳米磁性材料的介电损耗和磁致损耗,还可能存在碳与磁性材料之间由于纳米耦合效应引起的损耗,且具有比重轻、吸波频段低、电磁参数可调等特性^[18-19]。

本实验以氯化铁为前驱体,采用溶剂热法制备了 Fe_3O_4 纳米微球,在反应体系中掺入 MWCNTs 进而制备出球镶嵌的链状 MWCNT/ Fe_3O_4 异质结构。并对这两种纳米磁性材料做了微波吸收性能测试和分析。

2. 实验部分

2.1. Fe_3O_4 纳米微球的制备

实验中使用的化学试剂均为分析纯,来自上海化学试剂有限公司,使用前没有经过进一步提纯。实验用水为去离子水。

将 20 mmol 氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)加到 40 mL 乙二醇(EG)中超声溶解,加入 40 mmol 无水乙酸钠(NaAc)继续超声形成透明溶液,转移至 50 mL 聚四氟乙烯不锈钢反应釜中,加热至 200℃ 反应 10 h,自然冷却至室温,用磁铁分离产物,并用去离子水和无水乙醇各洗三次,于 60℃ 烘干即得到 Fe_3O_4 纳米微球。

2.2. MWCNT/ Fe_3O_4 异质结构的制备

根据先前的报道^[20]首先制备出直径在 40~60 nm 的 MWCNTs,取一定量的 MWCNTs 超声分散在 EG 中,加入 1 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 2 mmol NaAc 超声分散形成均质混合物,转移至 50 mL 聚四氟乙烯不锈钢反应釜中,加热至 200℃ 反应 10 h。为了控制 Fe_3O_4 纳米微球在 MWCNTs 表面镶嵌的疏密, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的用量保持不变,MWCNTs 的用量分别设定为 40, 20, 10 mg,其余条件不变,得到的样品依次标记为 Sa, Sb, Sc。

2.3. 表征

用 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜研究 Fe_3O_4 纳米微球和 MWCNT/ Fe_3O_4 异质结构的微观形貌,工作电压 5 kV,工作电流 10 μA 。用荷兰飞利浦公司生产的 PW3040/60 X 射线衍射仪做 XRD 分析,扫描速度: 0.06 $^\circ/\text{s}^{-1}$ 。将样品按质量分数 20% 和石蜡混合均匀,涂在一个外径 7 mm,内径 3 mm,厚度 1 mm 的环形块体上。用 N5230A 型矢量网络分析仪和同轴线法分别测量上述两种微波吸收材料在微波频率 2~18 GHz 不同涂层厚度(2, 3, 4 mm)的吸波性能。

3. 结果和讨论

3.1. XRD 和 SEM 分析

制备的 Fe_3O_4 纳米微球和链状 MWCNT/ Fe_3O_4 异质结构的 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1a 中可以看出纳米微球的 XRD 谱图与 Fe_3O_4 标准图谱(JCPDS No. 85-1436)中一致,说明样品为纯净的反尖晶石结构 Fe_3O_4 ,衍射峰形尖锐说明结晶完整。从 MWCNT/ Fe_3O_4 异质结构的 XRD 谱图(图 1b)中可以看出主要的衍射峰仍为反尖晶石结构 Fe_3O_4 的衍射峰,但峰形略有宽化,说明在异质结构中组成 Fe_3O_4 纳米微球的颗粒变小了。在 $2\theta = 26^\circ$ 处有 MWCNTs 的衍射峰,表明异质结构中 MWCNTs 的掺入不影响 Fe_3O_4 纳米微球的晶相。

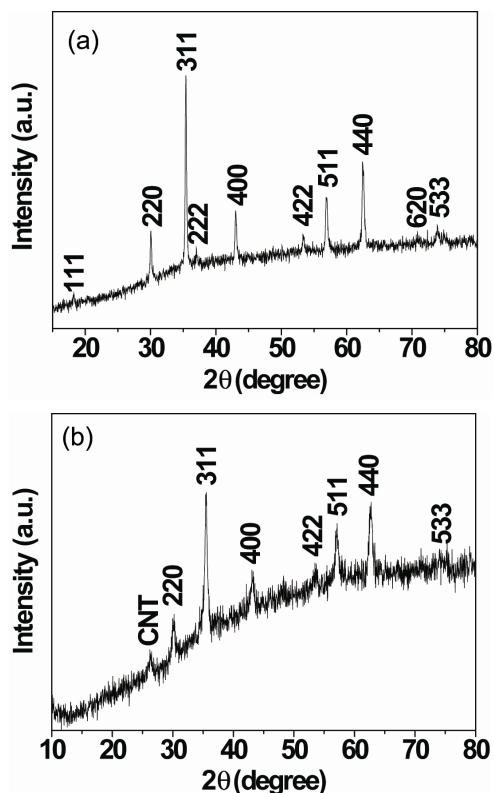


Figure 1. XRD patterns of Fe_3O_4 microspheres (a) and MWCNT/ Fe_3O_4 (Sa) heterostructures (b)

图 1. Fe_3O_4 纳米微球(a)和 MWCNT/ Fe_3O_4 (Sa)异质结构(b)的 XRD 谱图

图 2 是制备的 Fe_3O_4 纳米微球和 MWCNT/ Fe_3O_4 异质结构的 SEM 照片。由图 2a 可以看出,合成的 Fe_3O_4 纳米微球尺寸较均一,直径大约为 150 nm,且具有明显的层级结构:每个球是由若干个直径较小的纳米颗粒组成。形成机理是 Fe^{3+} 首先在弱碱性环境 NaAc 中水解形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 随后在水热条件下被 EG 还原成 Fe_3O_4 晶种, 经过 Ostwald ripening 过程生长成为初级的纳米颗粒, 这些较小的纳米颗粒按照导向附着机制聚集组装成 Fe_3O_4 纳米微球^[21]。从图 2b 中可以明显看出 Fe_3O_4 纳米微球在链状 MWCNT/ Fe_3O_4 异质结构中不连续地镶嵌在 MWCNTs 表面, 这种不连续性可能与 MWCNTs 表面的缺陷密度不均有关^[22], 缺陷密度较大的位置活性较高, 优先吸附 Fe^{3+} 并随后被原位还原为 Fe_3O_4 , 进而生长聚集成 Fe_3O_4 纳米微球镶嵌在 MWCNTs 表面。异质结构中纳米微球的平均尺寸和不掺入 MWCNTs 得到的没有太大的变化, 大约为 150 nm, 但组成纳米微球的颗粒变得更小, 堆积的更加密实, 而且出现了一些纳米线缠绕在其中。这和异质结

构的 XRD 分析结果相吻合, 由于产物中没有杂质相, 因此这些纳米线为 Fe_3O_4 。这表明 MWCNTs 在反应中不仅扮演了为 Fe_3O_4 纳米小颗粒生长和聚集组装提供活性位的作用, 而且对 Fe_3O_4 小颗粒及其生长起到了分散和阻碍作用, 导致 Fe_3O_4 以更小的颗粒密实地堆积成纳米微球^[23]。部分来不及在 MWCNTs 表面富集堆积的形成了缠绕的 Fe_3O_4 纳米线。图 2c(样品 Sb)和 d(样品 Sc)是通过调节 MWCNTs 的用量制备的链状 MWCNT/ Fe_3O_4 异质结构的 SEM 照片。在样品 Sa 中 MWCNTs 表面的球与球之间的距离较为明显。降低 MWCNTs 用量(样品 Sb), 球与球之间的距离会有所变短(图 2c)。继续减少 MWCNTs 的用量(样品 Sc), 球与球之间已几乎是紧挨着, 距离明显变短, 好似 MWCNTs 将 Fe_3O_4 纳米微球逐一串起来, 形成了类似项链的形貌。原因是 MWCNTs 用量的减小, 意味着 MWCNTs 周围的 Fe^{3+} 的相对用量变大, 在溶剂热条件下, Fe^{3+} 在 MWCNTs 表面水解成核和沉积的速度高于其对 MWCNTs 表面缺陷密度大小的选择速率, 导致较低缺陷密度的位置也会有 Fe_3O_4 颗粒沉积, 随后, Fe_3O_4 颗粒的生长和堆积主要受体相浓度 Fe^{3+} 浓度的控制, 因此, 所得异质结构中 MWCNT 表面 Fe_3O_4 微球的数量将增加, 球与球之间的距离相应变小, 而球尺寸差别不大。由此可见, 这种可控形貌的形成和改变主要由 MWCNTs 表面的缺陷密度大小及其与 Fe^{3+} 的相对用量来决定。

3.2. 微波吸收性能及分析

用 Fe_3O_4 纳米微球和 MWCNT/ Fe_3O_4 异质结构(样品 Sc)制备的两种吸波材料在不同涂层厚度时的理论反射损耗曲线如图 3 所示, a, b, c 分别代表涂层厚度为 2, 3, 4 mm。

由图 3a 可以看出, Fe_3O_4 纳米微球在微波频率 11.7~15.7 GHz 理论反射损耗都大于 -5 dB, 频宽为 4 GHz。且在 13.0 GHz 和 14.4 GHz 处出现两个明显的强吸收峰, 最大吸收分别为 -10.4 dB 和 -11.1 dB。和 Fe_3O_4 纳米微球相比, MWCNT/ Fe_3O_4 异质结构的吸波频率在低频有所降低, 但在 13.9 GHz 到至少大于 18 GHz 的范围吸波效果较好。这说明 MWCNTs 的加入提高了 Fe_3O_4 纳米微球在高频的吸收能力, 但降低了对低频的吸收能力。

涂层厚度为 3 mm(图 3b)的 Fe_3O_4 纳米微球在微波

频率 4.1~9.8 GHz 的理论反射损耗都大于-5 dB，带宽化到 5.7 GHz，最大吸收为-8.2 dB。与涂层为 2 mm 时相比最强吸收频率明显向低频移动。与 Fe₃O₄ 纳米微球相比，MWCNT/Fe₃O₄ 异质结构的吸波能力在低频明显降低，但在 9.9 GHz 到至少大于 18 GHz 范围的吸波效果有所提高。

由图 3c 可以看出，涂层厚度为 4 mm 的 Fe₃O₄ 纳米微球在微波频率 2.5~8.5 GHz 的理论反射损耗都大于-5 dB，带宽高达 6 GHz，最大吸收更是高达-19.1 dB。与涂层为 3 mm 时相比最强吸波频率进一步向低频移动且吸收能力明显增强。而 MWCNT/Fe₃O₄ 异质结构的吸波能力在低频依然明显降低，但从 8.5 GHz 到 18 GHz 范围的吸波效果有一定提高。

综上，Fe₃O₄ 纳米微球有明显的吸波效果。MWCNT/Fe₃O₄ 异质结构的理论反射损耗曲线形状和 Fe₃O₄ 纳米微球相近，表明 MWCNTs 的掺入对 Fe₃O₄ 纳米微球吸波频率的选择性影响不大，即对微波吸收峰的位置影响较小。值得注意的是，掺入 MWCNTs 使得 Fe₃O₄ 纳米微球对高频微波的吸收能力增强，而对低频微波的吸收明显降低。这是因为 MWCNTs 的掺入改变了复合材料的介电常数(ε)和介磁常数(μ) (图 4 及分析)。Fe₃O₄ 纳米微球和 MWCNT/Fe₃O₄ 两种吸波材料的最大吸收峰在涂层厚度为 2 mm, 3 mm, 4 mm 时分别为 14.4 GHz, 9.1 GHz, 7.6 GHz。明显都随涂层厚度的增加向低频方向移动。这对制备低频吸波材料有一定意义。

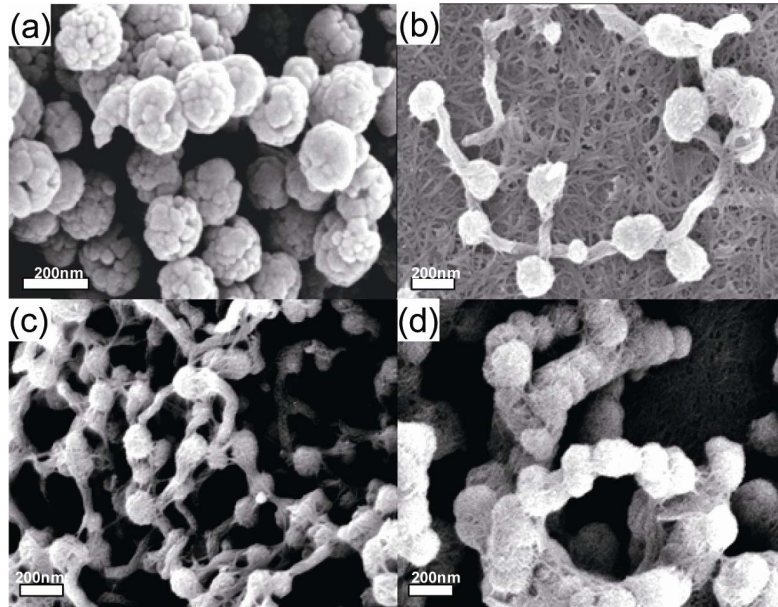


Figure 2. SEM images of Fe₃O₄ microspheres (a) and MWCNT/Fe₃O₄ heterostructures (b: Sa, c: Sb, d: Sc)
图 2. Fe₃O₄ 纳米微球(a)和 MWCNT/Fe₃O₄ 异质结构(b: Sa, c: Sb, d: Sc)的 SEM 照片

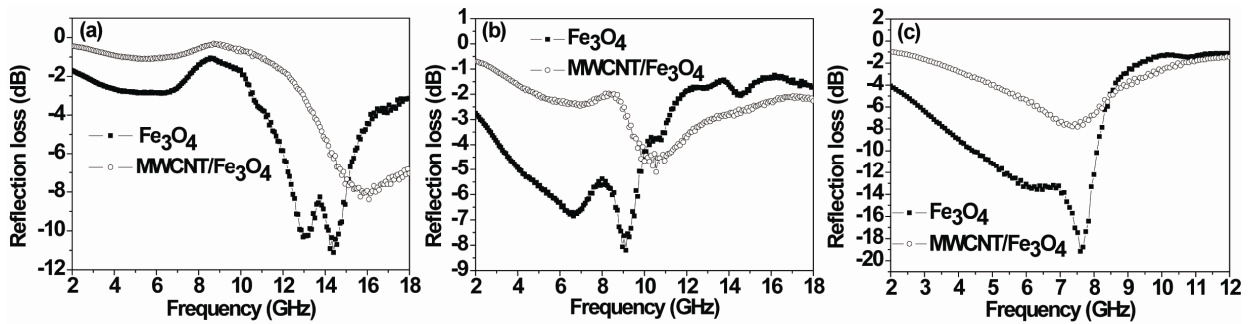


Figure 3. Microwave reflection loss of Fe₃O₄ microspheres and MWCNT/Fe₃O₄ heterostructures with different layer thicknesses: (a) 2mm, (b) 3mm, (c) 4mm

图 3. Fe₃O₄ 纳米微球和 MWCNT/Fe₃O₄ 异质结构在不同涂层厚度的理论反射损耗曲线: (a) 2 mm, (b) 3 mm, (c) 4 mm

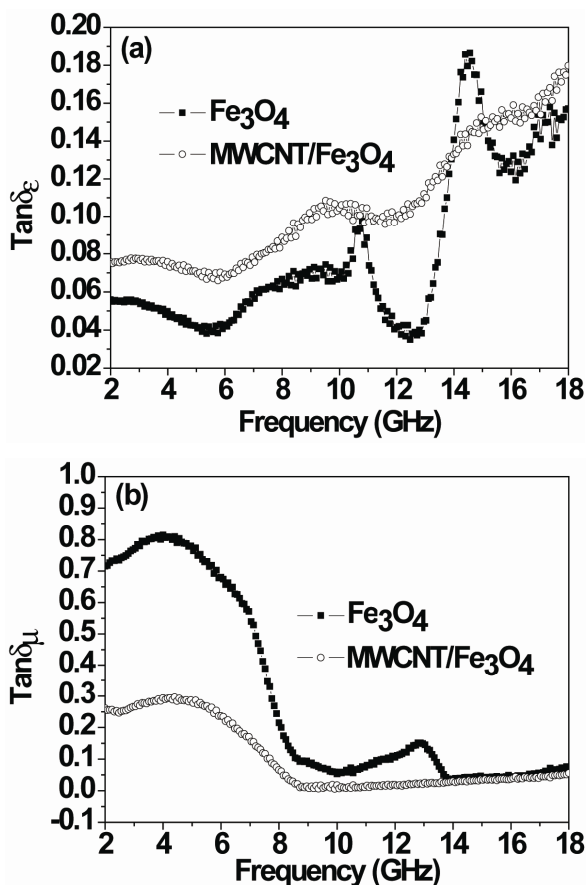


Figure 4. Dielectric (a) and magnetic (b) loss tangent spectra of Fe_3O_4 microspheres and MWCNT/ Fe_3O_4 heterostructures
图 4. Fe_3O_4 纳米微球和 MWCNT/ Fe_3O_4 异质结构的(a)介电损耗角正切曲线和(b)介磁损耗角正切曲线

图 4 是制备的 Fe_3O_4 和 MWCNT/ Fe_3O_4 两种吸波材料的介电损耗角正切(a)和介磁损耗角正切(b)曲线。由图 4a 可以看出, Fe_3O_4 纳米微球在微波频率 2~14 GHz 和 15~18 GHz 介电损耗角正切都明显低于 MWCNT/ Fe_3O_4 异质结构, 表明 MWCNTs 的掺入提高了复合材料通过介电损耗吸收大部分微波的能力。只在 14~15 GHz 较窄的范围内降低了材料的吸波作用。两种材料的介磁损耗角正切对比(图 4b)可以看出, 在 2~14 GHz Fe_3O_4 纳米微球的介磁损耗角正切都大于 MWCNT/ Fe_3O_4 , 特别是在 2~8 GHz, 在 14~18 GHz 两者基本持平。这说明 MWCNT/ Fe_3O_4 异质结构对微波的磁损耗能力在低频大大衰减, 而在高频没有明显影响。由于 MWCNTs 是电阻型吸波材料, 本身对复合材料的介磁损耗能力没有明显贡献, 可能是因为异质结构的结构导致了在低频介磁损耗能力的降低^[24-25]。

将介电损耗和介磁损耗两种影响因素结合起来考

虑, 在低频(2~14 GHz)介电损耗能力的提高不及介磁损耗能力的剧烈降低, 整体吸波效果呈下降趋势, 这与 MWCNT/ Fe_3O_4 在低频的吸收能力明显降低相符合。在高频(14~18 GHz), 由于介磁损耗能力几乎不变, 而介电损耗能力有一定的提高, 所以 MWCNT/ Fe_3O_4 异质结构的综合吸波效果也有所提高, 这正是 MWCNTs 的掺入使 Fe_3O_4 纳米微球的吸波能力在高频增强的原因。

4. 结论

采用溶剂热法制备了尺寸均一的 Fe_3O_4 纳米微球, 在反应体系中加入一定量的 MWCNTs 制备了 Fe_3O_4 纳米微球镶嵌在 MWCNTs 表面的链状 MWCNT/ Fe_3O_4 异质结构, 并且通过调节 MWCNTs 的用量可以控制 Fe_3O_4 纳米微球在碳管表面镶嵌的疏密。XRD 和 SEM 结果证明 MWCNTs 的掺入没有影响 Fe_3O_4 纳米微球的晶相, 而使得组成 Fe_3O_4 纳米微球的颗粒尺寸变得更小。对以上两种材料在 2~18 GHz 的微波吸收性能测试结果表明 Fe_3O_4 纳米微球有明显的吸波效果, 且吸收频率区间和最大吸收峰随涂层厚度增加向低频移动。与 Fe_3O_4 纳米微球相比, MWCNT/ Fe_3O_4 异质结构的微波吸收能力在低频明显降低, 而在高频有所提高。实验研究结果对于此类复合材料的微波吸收性能具有一定的参考价值。

5. 致谢

感谢浙江省自然科学基金(Y4110304, Y4090594)、浙江省钱江人才计划基金(2010R10025)、浙江省科技厅科研项目(2009C31068)和国家自然科学基金(10904129)的支持。

参考文献 (References)

- [1] 付佳, 徐启明, 李宁. 纳米四氧化三铁化学法制备及其应用[J]. 无机盐工业, 2007, 39(10): 5-7.
- [2] 张修华, 王升. 氮化铁的制备及其在磁记录和磁流体中的应用进展[J]. 湖北大学学报, 2003, 25(3): 229-231.
- [3] 于文广, 张同来, 张建国等. 纳米四氧化三铁(Fe_3O_4)的制备和形貌[J]. 化学进展, 2007, 19(6): 884-892.
- [4] 胡大为, 王燕民. 合成四氧化三铁纳米粒子形貌的调控机理和方法[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(10): 1488-1493.
- [5] C. Balasubramallian, Y. B. Khollam, and I. Baneljee. DC thermal arc-plasma preparation of nanometric and stoichiometric spherical magnetite (Fe_3O_4) powders. Materials Letters, 2004, 58(30): 3958-3962.
- [6] 郑兰香, 彭国新. 超细四氧化三铁微粒的制备[J]. 精细化工,

- 1995, 12(6): 11-13.
- [7] G. F. Goya. Handling the particle size and distribution of Fe_3O_4 nanoparticles through ball milling. *Solid State Communications*, 2004, 130(12): 783-787.
- [8] H. Aono, H. Hirazawa, T. Naohara, et al. Synthesis of fine magnetite powder using reverse coprecipitation method and its heating properties by applying AC magnetic field. *Materials Research Bulletin*, 2005, 40(7): 1126-1135.
- [9] Y. B. Kholama, S. R. Dhage, H. S. Potdar, et al. Microwave hydrothermal preparation of submicron-sized spherical magnetite (Fe_3O_4) powders. *Materials Letters*, 2002, 56(4): 571-577.
- [10] P. C. Morais, R. B. Azevedo, D. Rabelo, et al. Synthesis of magnetite nanoparticles in mesoporous copolymer template: A model system for mass-loading control. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(13): 2485-2487.
- [11] Z. Li, Q. Sun, and M. Y. Gao. Preparation of water-soluble magnetite nanocrystals from hydrated ferric salts in 2-pyrrolidone: mechanism leading to Fe_3O_4 . *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(1): 123-126.
- [12] R. Fana, X. H. Chen, Z. Gui, et al. A new simple hydrothermal preparation of nanocrystalline magnetite Fe_3O_4 . *Materials Research Bulletin*, 2001, 36(3-4): 497-502.
- [13] M. Z. Wu, Y. Xiong, Y. S. Jia, et al. Magnetic field-assisted hydrothermal growth of chain-like nanostructure of magnetite. *Chemical Physics Letters*, 2005, 401(4): 374-379.
- [14] N. Pinna, S. Grancharow, P. Beato, et al. Magnetite nanocrystals: Nonaqueous synthesis, characterization, and solubility. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(11): 3044-3049.
- [15] 胡传妍. 隐身涂层技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [16] 王毓鹏, 李筱濛, 曹全喜等. M型铁氧体 BaFeCoTiMnO 微波吸收性能研究[J]. *电子元件与材料*, 2007, 26(8): 35-38.
- [17] 康青. 新型微波吸收材料[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [18] 夏新仁. 隐身技术发展现状与趋势[J]. *中国航天*, 2002, 1: 40-44.
- [19] 邹艳红. 氧化石墨及其纳米复合材料的制备与应用研究[D]. 湖南大学, 2006.
- [20] Y. Hu, T. Mei, L. B. Wang, et al. A facile and generic strategy to synthesize large-scale carbon nanotubes. *Journal of Nanomaterials*, 2010, 2010: Article ID 415940.
- [21] S. H. Liu, R. M. Xing, F. Lu, et al. One-pot template-free fabrication of hollow magnetite nanospheres and their application as potential drug carriers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(50): 21042-21047.
- [22] B. P. Jia, L. Gao, and J. Sun. Self-assembly of magnetite beads along multiwalled carbon nanotubes via a simple hydrothermal process. *Carbon*, 2007, 45(7): 1476-1481.
- [23] B. P. Jia, L. Gao. Fabrication of "tadpole"-like magnetite/multiwalled carbon nanotube heterojunctions and their self-assembly under external magnetic field. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(19): 5337-5343.
- [24] 赵东林, 沈曾民. 含碳纳米管微波吸收材料的制备及其微波吸收性能研究[J]. *无机材料学报*, 2005, 20(3): 608-612.
- [25] Y. Q. Zhan, R. Zhao, Y. J. Lei, et al. A novel carbon nanotubes/ Fe_3O_4 inorganic hybrid material: Synthesis, characterization and microwave electromagnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2011, 323(7): 1006-1010.