

碳纳米管包覆空心羟基铁粉的制备及其磁性能

赵廷凯, 张红燕, 朱若星, 王军高, 折胜飞, 郭争光, 赵 星, 李铁虎

(西北工业大学, 陕西 西安 710072)

摘 要: 采用点蚀法处理羟基铁粉(hydroxy-iron, HI), 制备出具有空心结构的羟基铁粉(h-HI), 以对氨基苯甲酸(PABA)作为活性嫁接剂连接空心羟基铁粉与碳纳米管, 制备出碳纳米管包覆的空心羟基铁粉(MWCNTs@h-HI)。使用 XRD、SEM、TEM 及 Lakeshore 7307 型振动磁强计对样品进行表征和分析。结果表明, 通过点蚀处理可制得空心羟基铁粉, 当点蚀时间为 15 min 时, 空心羟基铁粉产率最大, 粒径约为 2 μm 的空心羟基铁粉的壁厚范围为 200 nm, 包覆层厚度约为 150 nm。碳纳米管包覆空心羟基铁粉的饱和磁化强度(M_s)为 140.88 (A m^2) kg^{-1} , 剩磁(M_r)为 1.4808(A m^2) kg^{-1} , 矫顽力(H_c)为 4.742×10^{-3} T。

关键词: 碳纳米管; 羟基铁粉; 点蚀处理; 磁性能

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)08-2165-04

吸波材料是国防科技中重大前沿和热点问题,理想的吸波材料应同时具有介电损耗和磁损耗,并具有能够使电磁波发生多次反射和干涉的微观结构。

碳纳米管(CNTs)由于具有高比表面积、长径比、高导电和导热性能,是一种新兴的纳米吸波材料^[1-5]。根据其直径和螺旋角不同,碳纳米管表现出金属和半导体特性,具有特殊的电磁效应和高频宽电磁波吸收特性^[6-8],碳纳米管也具有一定的高温红外隐身特性。如王志锋^[9]研究了多壁碳纳米管由于其独特的微观结构和优异的电性能,可对电磁波产生较强的介电损耗;同时碳纳米管还具有质量轻、导电性可调、高温抗氧化性和稳定性好等特点^[7],是一种理想电磁波吸收材料。但碳纳米管作为吸波材料还存在一些不足之处,如碳纳米管对电磁波的磁损耗很低,这在很大程度上限制了其吸波能力,而且较大的长径比,使得碳纳米管作为吸波剂在复合材料基体中容易团聚,分散性差,这样使碳纳米管的介电损耗较差^[10]。为了解决存在的问题,目前常用的方法是通过改性碳纳米管,使其磁损耗有所提高,改善碳纳米管在基体中的分散性能^[10,11]。通过设计材料微观结构,使得碳纳米管与尺度相对较大的物质结合作为吸波剂材料,这样可提高材料的分散性能,如使用金属颗粒上修饰碳纳米管形成核-壳结构^[12,13],核-壳结构可以使入射电磁波发生多次反射,增加了电磁波在材料中的行进距离,以致增加实际损耗。单纯使用碳纳米管作为吸波剂,可以

达到较为理想的介电损耗,但对电磁波的磁损耗很小。羟基铁粉具有铁磁性,以羟基铁粉或羟基铁粉和碳纳米管的复合材料作为吸波剂,可以在保持材料介电损耗的同时,提高其磁损耗。目前尚未报道空心羟基铁粉与碳纳米管复合制作吸波剂的研究。

本研究以羟基铁粉(Hydroxy-iron powder, HI)作为原料,制备了空心羟基铁粉(hollow HI, h-HI),并通过化学键结合法,在空心羟基铁粉的表面包覆上一层碳纳米管,空心羟基铁粉的内部也填充或包覆有一定的碳纳米管,制成了包覆有碳纳米管的空心羟基铁粉(MWCNTs@h-HI)。这种材料不但兼具良好的介电损耗和磁损耗,同时也具有核-壳结构,预期具有良好的电性能;不仅可降低复合材料的密度,更能使其满足航空航天的要求。

1 实 验

多壁碳纳米管(MWCNTs): 直径 20~30 nm, 长度 0.5~200 μm , 纯度 $\geq 95\%$, 清华大学南风粉体中心; 羟基铁粉(HI, 实心结构): 直径 1~5 μm , 上海久利磨料磨具有限公司; 氯化铁(FeCl_3): 天津市福晨化学试剂厂; 对氨基苯甲酸(PABA): 天津市科密欧化学试剂有限公司; 浓硝酸(HNO_3): 浓度 65%~68%, 西安三浦精细化工厂; 浓硫酸(H_2SO_4): 浓度 95%~98%, 北京化工厂。

称取 0.4 g 原始 HI, 加入到 FeCl_3 溶液(0.18 mol/L,

收稿日期: 2015-08-02

基金项目: 教育部博士学科点专项科研基金 (20096102120016); 国家自然科学基金 (51172184); 中国航天科技创新基金 (CASC200906); 中国航天科技支撑基金 (CASC201209); 陕西省科技攻关项目 (2013K09-03); 西北工业大学研究生创业种子基金 (Z2014093); “111” 引智计划 (B08040)

作者简介: 赵廷凯, 男, 1970 年生, 博士, 副教授, 西北工业大学材料学院, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88460337, E-mail: ztk-xjtu@163.com

40 mL)中, 室温搅拌 15 min 后过滤, 并用去离子水洗涤 3~5 遍; 用 2% 的稀硝酸洗涤, 再用去离子水和无水乙醇洗涤数遍后过滤, 室温真空干燥 24 h, 得到空心羟基铁粉 h-HI。

将一定量的对氨基苯甲酸(PABA)加入到去离子水中, 50 °C 超声分散 2 h, 再将空心羟基铁粉加入到完全分散的 PABA 溶液中, 超声搅拌 15 min, 使空心羟基铁粉与 PABA 充分结合, 用去离子水洗涤除去溶液中多余的 PABA, 得到修饰有 PABA 的 h-HI; 按与 HI 的质量比 0.2%, 称取浓硫酸和浓硝酸($v_{\text{浓硫酸}}:v_{\text{浓硝酸}}=3:1$)酸化碳纳米管, 并将其分散到去离子水中, 将 PABA 修饰的 h-HI 加入到分散有碳纳米管的去离子水中, 40 °C 下超声 6 h, 超声的过程中平均每 5 min 快速搅拌 1 次(约 1 min), 反应完成后, 过滤、洗涤、真空干燥, 得到包覆碳纳米管的空心羟基铁粉(记为 MWCNTs@h-HI)。

使用 JSM-6460 型场发射扫描电镜(SEM)对制备材料进行形貌观察。采用 JEM-100CXII 型(日本电子公司)透射电镜(TEM)对所制备吸波剂的微观形貌和结构进行观察分析。运用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射(XRD)仪(荷兰飞利浦公司)对所制备的吸波剂的晶体结构和成分进行分析。采用美国 Lakeshore7307 型振动磁强计对羟基铁粉以及碳纳米管包覆羟基铁粉进行磁性能测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是 HI、h-HI、MWCNTs@HI 和 MWCNTs@h-HI 的 XRD 图谱。从图 1 中可以看出, 4 个线谱线型一致, 都有 3 个明显的衍射峰, 对应的衍射角分别为 46.867°、68.445° 和 86.788°, 刚好对应于体心立方 Fe 的衍射角 44.765°、65.166° 和 82.531°。

图 1 中 a 谱线为原始 HI 的 XRD 谱线, 除了 3 个衍射峰外, 线型平稳, 波动较小, 说明原始 HI 结晶度较好, 且杂质较少。图 1 中 b 谱线除了 3 个明显衍射峰外, 基线部分产生了一定的波动, 但没有其它衍射峰, 说明 h-HI 中含有少量的杂质。图 1 中 c 谱线中除了 Fe 的衍射峰外, 基线部分存在较大波动, 还出现了其它几处衍射峰, 但并不明显, 这些衍射峰是 C 的衍射峰, 但因为其在 MWCNTs@HI 中的含量很少, 所以并不明显。图 1 中 d 谱线中基线部分波动更为突出, 其它几处衍射峰已较为明显, 说明 MWCNTs 的含量较 MWCNTs@HI 中的多, 这是因为 MWCNTs@h-HI 中空结构的 h-HI 比表面积更大, 不仅外表面可以修饰 MWCNTs, 内表面也可能修饰有 MWCNTs, 所以可以结合更多的 MWCNTs。

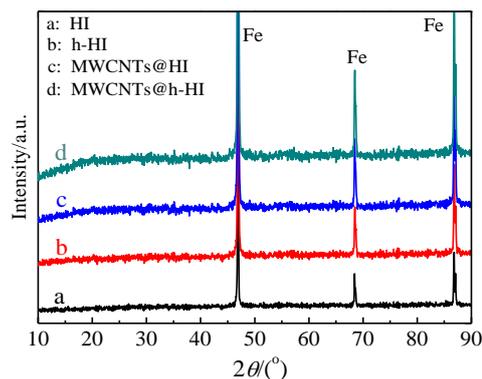


图 1 HI、h-HI、MWCNTs@HI 和 MWCNTs@h-HI 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of HI, h-HI, MWCNTs@HI and MWCNTs@h-HI

2.2 SEM 分析

图 2 为 HI、h-HI、MWCNTs@HI 和 MWCNTs@h-HI 的 SEM 照片。从图 2a 可以看出颗粒形状为球形, 球型度非常好, 粒径分布范围为 1~6 μm, 粒径较大的颗粒表面都会吸附一些较小颗粒, 这种现象会使 HI 整体分布均匀, 大小颗粒都较为均匀地分散在一起。HI 颗粒的表面光滑, 其中一些颗粒的表面有阴影, 这是 HI 颗粒表面的凹陷。这些凹陷是 HI 制备过程中形成的, 这种凹陷会在后期点蚀处理中, 使离子浓度聚集, 从而促使点蚀过程持续发生。

从图 2b 中可以看出, 经过点蚀处理后, 大部分 HI 颗粒都发生了点蚀反应, 得到空心的 h-HI。图中几颗较大的颗粒并未看到点蚀现象, 而一些较小颗粒则呈现出“网壳状”。产生这种现象的原因可能是点蚀反应不充分。点蚀反应的速度与颗粒的表面光滑度和颗粒的大小有关, 表面缺陷(凹陷)越多, 点蚀反应的启动点越多, 点蚀反应越快。颗粒越小, 点蚀孔内曲率越大, 离子聚集程度越大, 点蚀反应越快。原始 HI 粒径有大有小, 表面光滑度也不同, 这就导致了表面缺陷多的颗粒和粒径较小的颗粒先发生点蚀, 表面缺陷少的和粒径比较大的颗粒后发生点蚀。点蚀时间过短, 表面光滑和粒径较大的颗粒点蚀效果差, 甚至还没有发生点蚀。点蚀时间过长, 又会造成表面缺陷较多和粒径较小的颗粒点蚀过度, 呈现“网壳状”, 或是成为琐碎的片状。为了得到较为均匀完整的空心结构, 需要根据样品的实际情况, 合理选择点蚀时间, 本实验选用点蚀反应时间为 15 min。

从图 2c 可以看出, 绝大多数 MWCNTs 是分布在 HI 颗粒表面, 而不是分散在 HI 颗粒之间, 说明了

MWCNTs 与 HI 表面结合较为紧密，达到了包覆的效果。在 HI 边界处看到 MWCNTs 包覆层具有一定的厚度，图中显示的 HI 直径约为 3.5 μm ，其表面包覆的 MWCNTs 比较均匀，MWCNTs 层平均厚度约为 150 nm，形成了核-壳结构，表面的 MWCNTs 层能充分发挥自身对电磁波的介电损耗，HI 核则具有较强的磁损耗，核-壳结构也使得电磁波在吸波材料中要发生更多的反射和折射，增加了电磁波在材料中的行进距离，这些都有助于电磁波的吸收和损耗，提高了磁性能。

从图 2d 可以看到，空心 HI 表面包覆的 MWCNTs 较为均匀，数量较多，点蚀空洞里也有 MWCNTs 的存在。从 HI 边界可以看出 MWCNTs 包覆层均匀，且具有一定的厚度，整体上达到了预期的要求。

2.3 TEM 分析

图 3a 是 MWCNTs@h-HI 单颗微球的 TEM 照片。

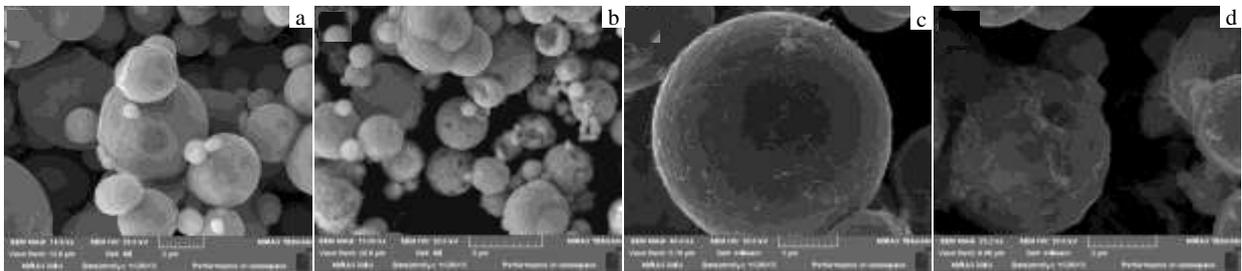


图 2 HI、h-HI、MWCNTs@HI and MWCNTs@h-HI 的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of HI (a), h-HI (b), MWCNTs@HI (c), and MWCNTs@h-HI (d)

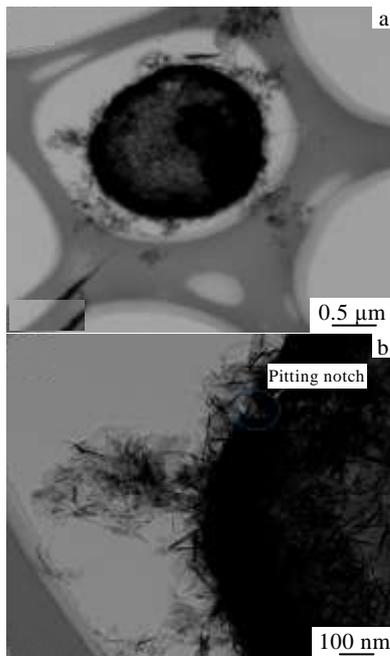


图 3 MWCNTs@h-HI 的 TEM 照片

Fig.3 TEM images of MWCNTs@h-HI

可以看出是一颗空心结构的羟基铁粉(h-HI)，直径约为 2 μm ，并且在 h-HI 的表面包覆有一层较为均匀的 MWCNTs，包覆层厚度约为 150 nm。从图 3b 可以看到颗粒表面上的点蚀缺口。空心 HI 不仅外表面可以修饰 MWCNTs，内表面也可能修饰有 MWCNTs，所以可以结合更多的 MWCNTs。在 MWCNTs 上也有一些小的阴影，这些阴影是嫁接剂 PABA，在 MWCNTs 与 HI 连接处有大量分布，表明 PABA 在 MWCNTs@h-HI 的制备过程中起到了连接剂的作用。

2.4 磁性能分析

图 4 是 HI、h-HI、MWCNTs@HI 和 MWCNTs@h-HI 4 种材料的磁滞回线。从图 4 中可以看出，4 种材料达到饱和磁化强度(M_s)时，所需的磁场强度变化不大，都在 1.4 T 附近，原始 HI 的饱和磁化强度最大，达到 178.81 (A m^2) kg^{-1} ，4 种材料的饱和磁化强度对比结果

显示：空心结构的饱和磁化强度小于实心，包覆 MWCNTs 的饱和磁化强度小于未包覆 MWCNTs。饱和磁化强度直接反应材料磁性能的强弱，空心结构因为点蚀作用，在反应过程中残余部分 Fe 的化合物等其他杂质，影响材料的磁性能。另外，点蚀产生的缺陷造成磁畴位移和磁场极化的增加，损耗增加，磁性能下降。MWCNTs 具有良好的导电性，对电磁波也具有优异的介电损耗，但其磁性能较差，几乎没有磁损耗，包覆在 HI 或 h-HI 上之后，相当于在强磁性体表面裹上了一层弱磁性体材料，使最终的材料磁性减弱。最弱的 MWCNTs@h-HI 的饱和磁化强度仍达到 140.88 (A m^2) kg^{-1} ，磁性能仍然较好，说明点蚀和包覆 MWCNTs 对材料的磁性能有一定的影响。

另外，从图 4 中还可以看出，空心结构材料的磁滞回线面积小，产生的磁滞损耗也相对较小，包覆 MWCNTs 比未包覆的磁滞回线面积要大，说明包覆 MWCNTs 有助于增加材料的磁损耗。空心结构材料的磁滞回线曲率小，说明它们的磁导率(μ)较小，没有实心结构的容易被磁化。

4 种材料的剩磁(M_r)和矫顽力(H_c)相对较小，表 1

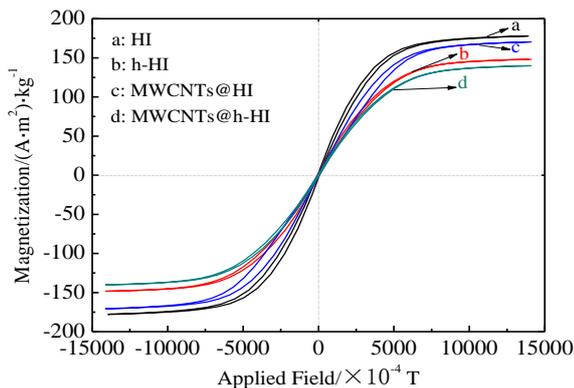


图 4 HI、h-HI、MWCNTs@HI 和 MWCNTs@h-HI 的磁滞回线
Fig.4 Hysteresis loops of HI, h-HI, MWCNTs@HI and MWCNTs@h-HI

表 1 HI、h-HI、MWCNTs@HI 和 MWCNTs@h-HI 磁性参数
Table 1 Magnetization data of HI, h-HI, MWCNTs@HI and MWCNTs@h-HI

Samples	Saturation magnetization, $M_s / (\text{A m}^2) \text{ kg}^{-1}$	Remanence, $M_r / (\text{A m}^2) \text{ kg}^{-1}$	Coercivity, $H_c / \times 10^{-3} \text{ T}$
HI	178.81	3.0732	6.3019
h-HI	149.04	1.6728	4.8431
MWCNTs@HI	171.44	1.5339	4.9050
MWCNTs@h-HI	140.88	1.4808	4.7420

是测量时给出的磁性能具体参数。从表 1 中可以看出，剩磁(M_r)和矫顽力(H_c)的变化规律也同饱和磁化强度的变化规律一致。MWCNTs@h-HI 核-壳结构材料的矫顽力达到 $4.742 \times 10^{-3} \text{ T}$ ，剩磁为 $1.4808 (\text{A m}^2) \text{ kg}^{-1}$ 。

3 结 论

1) 采用点蚀法，以对氨基苯甲酸(PABA)为活性嫁接剂，制备出碳纳米管包覆的空心羟基铁粉(MWCNTs@h-HI)。当点蚀时间为 15 min 时，空心羟

基铁粉产率最大，粒径为 $2 \mu\text{m}$ 的空心羟基铁粉的壁厚范围为 200 nm，包覆层的厚度约为 150 nm。

2) 碳纳米管包覆空心羟基铁粉的饱和磁化强度(M_s)为 $140.88 (\text{A m}^2) \text{ kg}^{-1}$ ，剩磁(M_r)为 $1.4808 (\text{A m}^2) \text{ kg}^{-1}$ ，矫顽力(H_c)为 $4.742 \times 10^{-3} \text{ T}$ 。具有核壳结构的碳纳米管包覆空心羟基铁粉将是理想的新型吸波剂材料。

参考文献 References

[1] Zhao C, Zhang A, Zheng Y *et al. Materials Research Bulletin*[J], 2012, 47: 217
 [2] Zhao T K, Liu Y N. *Carbon*[J], 2005, 43(14): 3909
 [3] Ting T H, Jau Y N, Yu R P. *Applied Surface Science*[J], 2012, 258: 3184
 [4] Liua G, Wang L, Chen G *et al. J Alloy Compd*[J], 2012, 514: 183
 [5] Xie S, Jin G Q, Meng S *et al. J Alloy Compd*[J], 2012, 520: 295
 [6] Baughman R H, Zakhidov A A, de Heer W A. *Science*[J], 2002, 297(5582): 787
 [7] Eder D. *Chemical Reviews*[J], 2010, 110(3): 1348
 [8] Zhan Y, Zhao R, Lei Y *et al. Applied Surface Science*[J], 2011, 257(9): 4524
 [9] Wang Zhifeng (王志锋), Shi Xiumei (史秀梅). *Ordnance Material Science and Engineering(兵器材料科学与工程)*[J], 2009, 32(1): 21
 [10] Che R, Peng L M, Duan X F *et al. Advanced Materials*[J], 2004, 16(5): 401
 [11] Liu X G, Li B, Geng D Y *et al. Carbon*[J], 2009, 47(2): 470
 [12] Zhang X F, Dong X L, Huang H *et al. Applied Physics Letters*[J], 2006, 89(5): 732
 [13] Zhao D L, Li X, Shen Z M. *J Alloy Compd*[J], 2009: 471(1-2): 457

Preparation and Magnetic Properties of MWCNTs Grafted Hollow-HI

Zhao Tingkai, Zhang Hongyan, Zhu Ruoxing, Wang Jungao, She Shengfei, Guo Zhengguang, Zhao Xing, Li Tiehu
(Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The hydroxy-iron powder with a hollow structure (h-hydroxy-iron, h-HI) was prepared using a pitting method, and then hollow-HI coated with MWCNTs (MWCNTs@h-HI) were prepared by connecting h-HI and MWCNTs with PABA as the active grafting agent. XRD, SEM, TEM and Lakeshore7307VSM were used to characterize the as-prepared products; hydroxy-iron powder, hollow HI and MWCNTs@HI were also characterized as comparisons. The results show that the hydroxy-iron powder can be prepared and grafted with MWCNTs. The best pitting time is 15 min, when the yield of h-HI is the largest, the wall thickness of h-HI particles with $2 \mu\text{m}$ in diameter is 200 nm, and the thickness of the grafting layer 150 nm. The saturation magnetization (M_s) of MWCNTs@h-HI is $140.88 (\text{A m}^2) \text{ kg}^{-1}$, the remanence (M_r) $1.4808 (\text{A m}^2) \text{ kg}^{-1}$ and the coercivity (H_c) $4.742 \times 10^{-3} \text{ T}$.

Key words: carbon nanotubes; hydroxy-iron (HI); pitting method; magnetic performance

Corresponding author: Zhao Tingkai, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science & Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88460337, E-mail: ztk-xjtu@163.com