

碳纳米管/磁性氧化物涂料的制备及电磁特性研究进展

陈明东^{1,2}, 揭晓华^{1*}

(1. 广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510006;

2. 华南理工大学大学城校区物理教学实验中心, 广东 广州 510006)

摘要:从磁性氧化物包覆碳纳米管和磁性氧化物填充碳纳米管2个方面综述了国内外相关涂料的制备方法,以及复合涂料的电磁性能和微波吸收特性,并对其发展趋势进行了展望。

关键词:碳纳米管;磁性氧化物;电磁参数;微波吸收性能

中图分类号:TB33;O482.54

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)02-0018-05

Research progress in preparation and electromagnetic properties of carbon nanotubes and metal oxides coating

CHEN Ming-dong^{1,2}, JIE Xiao-hua^{1*}

(1. School of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. Physics Teaching & Experiment Center of Campus of High Education Mega Center, South China

University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The preparation method, the electromagnetic characters and microwave absorbing properties of carbon nanotubes/metal oxides coatings are introduced from the following two aspects: metal-oxides-coated carbon nanotubes and metal-oxides-filled carbon nanotubes. The development trends are also proposed.

Key words: carbon nanotubes; magnetic oxides; electromagnetic parameter; microwave absorbing properties

碳纳米管具有良好的热、力、电、磁性能,是研究和应用相当广泛的材料^[1-2],也是良好的吸波剂之一。研究表明,碳纳米管具有吸波频谱范围广、吸收强度大等优点,碳纳米管在可见光到红外频段都有较好的吸波性能^[3-4]。但是单纯碳纳米管的复介电常数的实部和虚部都很大^[5],难于与空气的阻抗匹配,所以在碳纳米管材料中添加磁性材料,使其形成复合吸波剂,从而使复合吸波剂的阻抗能更好地与空气的阻抗匹配,同时也能增加吸波剂对电磁波的磁损耗,更有利于微波在该吸波介质中的衰减。在碳纳米管中添加磁性材料的方法通常有磁性金属材料填充碳纳米管法,或碳纳米管表面镀铁、钴、镍等磁性金属^[6-8],或者在碳纳米管中填充或包裹磁性氧化物等方法。但由于铁、钴、镍金属具有较强的活性,易被空气中的氧气氧化变质而形成不稳定的化合物,从而影响吸波涂层的微波吸收性能和涂层的结合力,因此在实际应用中,碳纳米管填充或包裹磁性氧化物有更重要的意义。本文中针对近年来国内

外磁性氧化物填充或包裹碳纳米管的制备及该复合材料的电磁特性和微波吸收性能进行讨论。

1 磁性氧化物包覆碳纳米管

国内外科研工作者对磁性氧化物包覆碳纳米管的制备进行了深入的研究,得到了很多有益的研究成果^[9-10]。按磁性氧化物制备的方法分类主要有化学液相沉积法、溶胶凝胶法等。

1.1 化学液相沉积法

该方法的一般工艺流程为:将纯化、改性处理过的碳纳米管用超声分散的方法,把碳纳米管分散到含有活性组分的金属盐溶液中,再加入沉淀剂,然后在液相中反应生成或析出沉淀,并沉积在碳纳米管上,制得产物前驱体,再将前驱体煅烧处理,即得碳纳米管/磁性氧化物的复合涂料^[11]。

钴铁氧体微粉具独特的磁性能,如高频磁导率较高,矫顽力较大等特点^[12]。所以研究钴铁氧体与碳纳米管的复合材料具有较大的意义。如 Unal

收稿日期:2014-08-18

基金项目:广东省科技计划项目(2009B090300017);广东省国际合作项目(2011B050300017)

作者简介:陈明东(1975-),男,博士生,实验师;揭晓华(1959-),男,教授,博士生导师,研究方向为金属材料表面处理,通讯联系人,020-39322570, Jiehx@scnu.edu.cn。

等^[13]用化学共沉淀法合成了钴铁氧化物修饰的多壁碳纳米管。所得复合材料用 XRD、TEM、傅里叶变换红外光谱等方法表征了样品的微结构,并用振动样品测磁法测定了样品的电磁性能,同时研究了样品的电导率和复介电常数等。在钴铁氧体中掺入镍、锌、锰或稀有金属能有效地提高钴铁氧体的磁性^[14],因此这些铁氧体与碳纳米管的复合涂料能有效提高或改善材料的吸波性能。如刘晓霞等^[15]用沸腾回流法制备了 $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.35}\text{Co}_{0.25}\text{La}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ /碳纳米管复合吸波材料,考察了镧的掺杂量对复合材料磁性及吸波性能的影响。研究表明,沸腾回流法制备的铁氧体为单相尖晶石结构,纳米铁氧体粒子成功包覆在碳纳米管表面,当 La^{3+} 掺杂量为 $x = 0.07$ 时,复合材料的矫顽力最大,且吸波性能最佳;张月青^[16]将处理后的碳纳米管分散在硝酸锌、硝酸铁和硝酸钴溶液中,然后用氢氧化钠滴定至 $\text{pH} = 11$,再用油浴反应和沸腾回流等方法处理,最后得到 $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{CNTs}$ ($x = 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$) 的复合材料。通过衍射研究发现,锌钴比例对相结构没有明显的影响,但对衍射峰和峰形有影响;通过磁分析发现饱和磁化强度随锌含量的增加先增加后减小,但是矫顽力随钴增加而增加;实验还表明,当 $x = 0.2$ 时,复合材料的矫顽力最大,达 539.66 Oe ;在复合材料中增加碳纳米管含量,饱和磁化强度和矫顽力分别减小和增大;当 $x = 0.5$ 时,饱和磁化强度最大,达 38.86 emu/g ,而且样品对 5.5 GHz 的微波有最大损耗,此时反射率约为 -32 dB 。

四氧化三铁是成分较为简单的磁性氧化物,研究发现四氧化三铁颗粒具有良好的磁性^[17],因此,纳米四氧化三铁与碳纳米管的复合材料能有效地改善碳纳米管的磁性。四氧化三铁的制备方法很多,其中化学沉积法制备纳米四氧化三铁粒子是一种较为简便、快捷的方法。如 Fan 等^[18]将处理后的碳纳米管用超声分散的方法,把碳纳米管分散在氯化亚铁和氯化铁溶液中,然后用氨水调节 pH ,再将沉淀灼烧得到四氧化三铁/碳纳米管复合吸波材料。通过实验测试发现,四氧化三铁纳米粒子平均粒径为 $6 \sim 10 \text{ nm}$;通过实验测试还发现,当四氧化三铁的质量分数为 26.6% 和 29.3% 时,复合材料的磁性参数分别为 $16.5, 7.5 \text{ emu/g}$ 。

锰锌铁氧体是研究较早的一类磁性材料,具有起始磁导率高的特点,但锰锌铁氧体的高频磁性能不佳,限制了其在吸波材料方面的应用,将锰锌铁氧体与碳纳米管复合形成的吸波剂能有效地改善材料

的电磁性能。如张欣鹏等^[19]将碳纳米管分散在硫酸锰、硝酸锌、硝酸铁溶液中,用 NaOH 滴定至 $\text{pH} > 11$,移去清液后,处理滤渣得到锰锌铁氧体纳米球包覆碳纳米管的复合材料。然后通过电镜、XRD 分析样品的形貌和结构,并用振动样品磁强计表征了磁性能。通过磁滞回线研究表明,复合材料粒子的饱和磁化强度为 10.92 emu/g ,剩磁为 425 emu/g ,矫顽力为 381.43 Oe 。

钡铁氧体磁粉是高密度磁记录材料,该材料具有易磁化和较高的矫顽力,但钡铁氧体的密度较大,微波吸收性能较差,所以限制了该类材料在吸波领域中的应用。将钡铁氧体与碳纳米管复合能很好地改善钡铁氧体作为微波吸收剂的缺点。如李永军^[20]发展了 Shan Che 水热合成纳米 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的方法,在起始原料中引入经过水热氧化的多壁碳纳米管 (MWNTs),一步合成了一种新型的钡铁氧体 ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) 包覆 MWNTs 的纳米复合材料。并利用 XRD 和 TEM 对此复合材料进行了物相和结构表征以及电磁参数的测试。通过研究发现, MWNTs - $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 纳米复合材料有较为均衡的复介电常数与复磁导率,复合材料与空气阻抗的匹配得到了很大改善。 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 包覆 MWNTs 的复合材料能有效降低 MWNTs 的介电常数,并提高了 MWNTs 的复磁导率虚部,因此增加了复合材料对电磁波的磁损耗。通过调节 MWNTs - $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 纳米复合材料中 MWNTs 相与 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 相的相对含量,能够有效地调节复合材料的电磁参数。

化学液相沉积法通常用来制备锌、铁、锰、锡等金属氧化物包覆碳纳米管复合材料。这种工艺具有操作简单,制备过程不需要热处理,不需要对碳纳米管进行预处理或处理要求较低,而且所得产物具有成分分布均匀、比表面积大和良好的热稳定性能等特点。因此,化学液相沉积法是磁性金属氧化物/碳纳米管复合吸波涂料制备最常用的方法。

1.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法^[21]的工艺流程为:将碳纳米管分散在溶剂中,以易于水解的金属化合物(无机盐或金属醇盐)为原料,使之在该溶剂中与水发生水解反应,经过水解和缩聚过程形成溶胶,一定条件下形成凝胶,再经过干燥和煅烧得到复合纳米粒子的涂料。

锶铁氧体具有较高的矫顽力、饱和磁化强度较大和单轴各向异性等磁性能,将锶铁氧体和碳纳米管复合,能优势互补,使电损耗、磁损耗和介电损耗

有机结合,有效地提高材料的吸波性能,具有宽频、高效吸波材料应用的前景。研究表明,镱离子和铁离子在 pH 达到 6 左右时,就能使这些离子较完全沉淀,因此可采用溶胶-凝胶法制备该类材料。如王文婷等^[22]将处理后的碳纳米管加入到硝酸镱和硝酸铁混合溶液中,调节 pH,利用溶胶-凝胶法制备了镱铁氧体包覆碳纳米管的吸波材料,并考察了碳纳米管含量对样品磁性能及吸波性能的影响。TEM、XRD 测试表明,镱铁氧体成功地包覆在碳纳米管表面;从 VSM 图中可以看出质量分数 6% 的 CNTs-Sr-Fe_{11.5}O₁₉ 的磁性能最佳,矫顽力为 5 916.13 Oe。经网络分析仪测定,质量分数 6% 的 CNTs-Sr-Fe_{11.5}O₁₉ 的吸波性能最佳,最大反射率达 -19.7 dB。

软磁镍锌钴铁氧体具有较大的饱和磁化强度,以及在 GHz 频段具有较好的磁性能^[12],因此将镍锌钴铁氧体和碳纳米管复合能增强涂料的微波吸收性能。而且镍、锌、钴、铁离子在 pH 达 9.5 左右时能很好地沉淀,因此也可采用溶胶-凝胶法制备该类材料。如张鑫^[23]利用溶胶-凝胶法制备了尖晶石型铁氧体 Ni_{0.5}Zn_{0.45}Co_{0.05}Fe₂O₄/铁填充碳纳米管的复合吸波剂,随着复合吸波剂中铁填充碳管添加量的提高,吸收峰向高频移动。当铁填充碳纳米管的添加量为质量分数 3% 时,复合粉末的工作频段主要在较低频 2~6 GHz,吸收峰峰值达到 5 dB。复合粉末在石蜡中随添加量的增大,提高了材料的吸波性能,当添加量为质量分数 70% 时,吸收峰在 6 GHz 处,峰值达到 8 dB, >5 dB 的有效带宽约为 3.1 GHz。

溶胶-凝胶技术可在低温或较温和的条件下合成粒径达纳米级别的磁性金属氧化物,可在短时间实现分子水平的均匀性,容易定量掺杂有利于吸波性能提高的微量稀土或过渡金属元素,是提高和改进复合涂料吸波性能的一种重要技术。但采用溶胶-凝胶法所需的原料较为昂贵,溶胶-凝胶过程需要较长时间。

1.3 其他方法

另外用机械混合的方法,将气相沉积法或煅烧法得到的金属氧化物粉末与碳纳米管混合均匀,也是制备吸波涂料的一种途径。如王建等^[24]将碳纳米管和四针状纳米氧化锌用超声分散的方法,将复合物分散在无水乙醇和油酸中,然后加入用无水乙醇溶解的环氧树脂中,再将配制的涂料制成 15 mm 厚,含碳纳米管和纳米氧化锌质量分数不同的涂层。

最后用 HP875E 标量网络分析仪分析研究了复合材料的电磁参数和吸波性能。研究结果表明,在涂层厚度为 15 mm,碳纳米管的质量分数为 12%,纳米氧化锌质量分数为 8% 时,涂层的电磁波吸收性能较好, < -10 dB 的带宽达到 2.12 GHz,而且当采用三次刷涂时,涂层的吸波性能得到显著提高,最小反射率为 -23.07 dB, < -10 dB 的带宽达到 5 GHz。所得结论表明,该复合材料优化、调整了材料的阻抗匹配和衰减特性,并且通过界面极化、瑞利散射、多重共振等实现了涂层对电磁波的吸收。

2 磁性氧化物填充碳纳米管

磁性物质填充碳纳米管后,使其具有单轴磁畴各向异性的磁性能,能改善或增强材料的吸波性能。目前,磁性氧化物填充碳纳米管的制备方法主要有浸渍法。该方法的工艺流程为:首先把经过处理的碳纳米管(使碳纳米管开口)浸渍在含有活性组分的金属硝酸溶液中,并使之充分混合,然后蒸发过滤得到滤渣,加热处理滤渣后得到相应的金属氧化物和碳纳米管的复合吸波涂料^[25]。

铁离子和亚铁离子的半径一般小于碳纳米管的半径,因此在一定条件,可使铁离子和亚铁离子进入碳纳米管中形成铁氧体填充材料。这种材料使碳纳米管沿管长方向具有特殊的磁性能,从而形成特殊的电磁材料。如曹慧群等^[26]在室温下用混酸和硝酸铁饱和溶液处理碳纳米管,过滤后,加热处理滤渣,得到 Fe₃O₄/γ-Fe₂O₃ 填充的多壁碳纳米管,并研究了所得材料的磁性能。研究表明,填充 Fe₃O₄/γ-Fe₂O₃ 后碳纳米管的结构没有明显变化,但氧化铁填充后的复合材料的磁滞回线面积明显大于纯碳纳米管的面积,也即复合材料的磁性能有明显的提高。

稀土元素是磁性材料家族中重要成员,将稀土氧化物和碳纳米管复合形成的新材料,同样能使单一材料的电磁性能得到巨大的改善,而且稀土 Nd³⁺、Sr³⁺、Er³⁺ 等离子的半径小于一般多壁碳纳米管的管径,因此可采用该类氧化物填充碳纳米管来增强碳纳米管的磁损耗和介电损耗。如张拦等^[27]将碳纳米管浸渍在稀土氧化物 Nd₂O₃ 和质量分数 68% 的浓硝酸形成的溶液中,加热回流,处理过滤的滤渣,最后得到稀土氧化物 Nd₂O₃ 填充碳纳米管的复合材料。然后通过高分辨透射电镜观测了 Nd₂O₃ 纳米颗粒在碳纳米管中的存在形式。再采用 HP8722ES 矢量网络分析仪测量了样品在 2~

18 GHz 频率范围内的复介电常数和复磁导率。通过研究发现,充填碳纳米管的 Nd_2O_3 纳米颗粒提高了材料的磁损耗;与未填充碳纳米管相比, Nd_2O_3 填充碳纳米管的相对介电常数虚部 ϵ'' 减小,相对磁导率虚部 μ'' 和磁损耗正切 $\tan\delta$ 增大。当匹配厚度为 3.0 mm 时,在 3.0 GHz 处吸收最强,其反射率峰值为 -9.09 dB,低于 -5 dB 的频带宽度达 0.77 GHz。随着吸收层厚度的增加, Nd_2O_3 填充碳纳米管的吸收峰向低频移动。实验证明,该复合材料的涂层在 S 波段具有较好的吸收效果。林海燕等^[28]、Zhang 等^[29-30] 还通过相似的方法制备了 $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 纳米晶、 Er_2O_3 、 Sr_2O_3 填充多壁碳纳米管的复合材料,并研究了 2~18 GHz 频段的微波吸收性能,得到了有意义的研究成果。

目前,除了能向碳纳米管中填充较为简单的磁性金属氧化物外,在一定条件下,也能向碳纳米管中填充复杂的、具有良好磁性能的磁性氧化物,因此所得产物具有良好的电磁性能和微波吸收特性。如 Xiao 等^[31] 按 $\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.16}\text{Ni}_{0.24}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 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,并向溶液中加入开口的碳纳米管,再用超声波处理,过滤后,烘干、煅烧得到 $\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.16}\text{Ni}_{0.24}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{MWNTs}$ 复合材料;然后研究了复合材料的磁性能、电导率以及不同处理方式对电导率、电磁性能的影响,最后研究了复合材料的吸波性能。研究表明,复合物的电导率主要与其中 MWNTs 的含量有关,同时也受制备条件的影响,而磁性能则与其中铁氧体的含量相关联。实验证明,铁氧体的引入能够提高复合物的磁损耗性能。通过实验研究还发现,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 < -8 dB 的有效带宽达 2.2 GHz,即复合材料在该微波频段表现出良好的电磁波吸收性能。

虽然磁性氧化物填充碳纳米管材料具有较好的单轴磁畴各向异性等特点,但是磁性氧化物填充碳纳米管制备技术的要求较高,需要对碳纳米管做开口的预处理,而且要满足填充粒子的粒径小于碳纳米管管径等要求。因此,用填充的方法生产碳纳米管吸波涂料成本较高。

3 结语

目前,在磁性氧化物包覆(或填充)碳纳米管等制备方面已有较成熟的技术,但是所制备的材料在微波频段的磁导率仍较小,因此复合吸波涂

料与空气阻抗匹配的能力仍需进一步提高,即制备微波频段具有高磁导率的磁性氧化物的方法有待进一步探讨,而且碳纳米管/磁性氧化物复合涂料的吸波机理、吸波性能的优化,以及复合吸波涂层与金属结合力的研究鲜有报道。所以碳纳米管/磁性氧化物复合吸波涂料的研究仍有以下几个方面期待突破。

(1) 积极探索高磁导率的磁性氧化物的制备方法,提高磁性氧化物在微波频段的磁导率,从而增强碳纳米管/磁性氧化物复合涂料与空气的阻抗匹配,同时也增强微波在复合涂料中的磁损耗。

(2) 积极探索碳纳米管/磁性氧化物复合吸波涂料的吸波机制。通过吸波机制的研究,优化碳纳米管/磁性氧化物复合吸波涂料中各成分的配比,提高复合涂料的吸波性能,而且通过吸波机制的研究能有效地减少实验摸索过程。

(3) 系统地研究耐高温、耐海洋性气候、稳定性能好的磁性氧化物/碳纳米管吸波涂料。通过研究使吸波涂料适用范围更广,能耐更苛刻的气候条件;通过研究使涂层与金属的结合力更强,从而得到耐高温的复合吸波涂层。

参考文献

- [1] 田亚峻,谢克昌,樊友三.用煤合成碳纳米管新方法[J].高等学校化学学报,2001,22(9):1456-1458.
- [2] 林香萍,管萍,胡小玲,等.离子液体中制备碳纳米管复合材料的研究[J].现代化工,2011,31(9):14-16.
- [3] Li Jinzhu, Gao Yun, Ma Wenjun, *et al.* High performance, freestanding and superthin carbon nanotube/epoxy nanocomposite films[J]. *Nanoscale*, 2011, 3:3731-3736.
- [4] Bhattacharya P, Sahoo S, Das C K. Microwave absorption behaviour of MWCNT based nanocomposites in X-band region[J]. *eXPRESS Polymer Letters*, 2013, 7(3):212-223.
- [5] Wu Junhua, Kong Lingbing. High microwave permittivity of multi-walled carbon nanotube composites[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(24):4956-4959.
- [6] Xu Mei-hua, Qi Xiao-si, Zhong Wei, *et al.* Synthesis and properties of magnetic composites of carbon nanotubes/Fe nanoparticle[J]. *Chin Phys Lett*, 2009, 26(11):116103. DOI: 10.1088/0256-307X/26/11/116103.
- [7] Pheladi M Masipa, Takalani Magadzu, Bridget Mkhondo. Decoration of multi-walled carbonnanotubes by metal nanoparticles and metaloxides using chemical evaporation method[J]. *S Afr J Chem*, 2013, 66:173-178.
- [8] Cao Huiqun, Zhu Meifang, Li Yaogang. Decaration of carbon nano-

- tubes with iron oxide[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2006, 179:1208 - 1213.
- [9] Wang Xuzhen, Zhao Zongbin, Qu Jiangying, *et al.* Fabrication and characterization of magnetic Fe₃O₄-CNT composites[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2010, 71:673 - 676.
- [10] Pheladi M Masipa, Takalani Magadzu, Bridget Mkhondo. Decoration of multi-walled carbon nanotubes by metal nanoparticles and metal oxides using chemical evaporation method[J]. S Afr J Chem, 2013, 66:173 - 178.
- [11] 侯珂珂, 崔平. 碳纳米管负载纳米金属氧化物的研究进展[J]. 安徽化工, 2007, 33(3):7 - 11.
- [12] 张晏清, 邱琴, 张雄. 纳米钴、镍铁氧体的制备与吸波性能[J]. 磁性材料及器件, 2009, 40(5):30 - 36.
- [13] Unal B, Senel M, Baykal A, *et al.* Multiwall-carbon nanotube/cobalt ferrite hybrid: Synthesis, magnetic and conductivity characterization [J]. Current Applied Physics, 2013, 13(7):1401 - 1402.
- [14] 刘银, 丘泰, 沈春英, 等. 纳米晶 Co_{1-x}Ni_xFe₂O₄ 铁氧体的制备及 Ni²⁺ 对其磁性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(2):160 - 163.
- [15] 刘晓霞, 李巧玲, 武润平. 镍钴铁氧体/碳纳米管复合吸波材料的制备及表征[J]. 化工新型材料, 2013, 41(3):63 - 66.
- [16] 张月青. 碳纳米管基复合吸波材料的制备及性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2012:30 - 60.
- [17] 苏雅拉. 纳米四氧化三铁的制备及其性能研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古师范大学, 2011.
- [18] Fan Xiujian, Li Xin. Preparation and magnetic properties of multi-walled carbon nanotubes decorated by Fe₃O₄ nanoparticles [J]. New Carbon Materials, 2012, 27(2):111 - 115.
- [19] 张欣鹏, 曹慧群, 张安祥, 等. 水热法合成锰钴铁氧体纳米球包覆的碳纳米管磁性材料的研究[J]. 中国陶瓷工业, 2011, 18(2):1 - 4.
- [20] 李永军. 碳纳米管/钡铁氧体复合材料的制备、表征与电磁参数研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2008:25 - 52.
- [21] 邵桂妮, 张兴堂, 刘兵, 等. 溶胶凝胶-模板法制备一维金纳米材料[J]. 现代化工, 2006, 26(1):44 - 46.
- [22] 王文婷, 李巧玲, 常传波. 钡铁氧体包覆碳纳米管吸波材料的制备及表征[J]. 化工新型材料, 2011, 39(2):69 - 71.
- [23] 张鑫. 碳纳米管表面负载纳米磁性粒子吸波性能的研究[D]. 北京: 清华大学, 2009:18 - 50.
- [24] 王建, 李会峰, 黄运, 等. 碳纳米管/四针状纳米氧化锌复合涂层的电磁波吸收特性[J]. 物理学报, 2010, 59(3):1946 - 1951.
- [25] Tsang S C, Chen Y K, Harris P J F, *et al.* A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes[J]. Nature, 1994, 372:159 - 162.
- [26] 曹慧群, 魏波, 梁讯. Fe₃O₄/γ-Fe₂O₃ 填充多壁碳纳米管的合成及磁性能[J]. 中国西部科技, 2008, 7(13):37 - 38.
- [27] 张拦, 朱红, 宋渊, 等. 稀土氧化物 Nd₂O₃ 填充碳纳米管的微波吸收性能[J]. 北京交通大学学报, 2008, 32(6):4 - 8.
- [28] 林海燕, 朱红, 郭洪范, 等. La₂O₃:Eu³⁺ 纳米晶充填碳纳米管吸波性能的研究[J]. 功能材料, 2007, 38(2):305 - 307.
- [29] Zhang Lan, Zhu Hong, Song Yuan, *et al.* The electromagnetic characteristics and absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes filled with Er₂O₃ nanoparticles as microwave absorbers[J]. Materials Science and Engineering: B, 2008, 153:78 - 82.
- [30] Zhang Lan, Zhu Hong. Dielectric, magnetic, and microwave absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes filled with Sm₂O₃ nanoparticles [J]. Materials Letters, 2009, 63(2):272 - 274.
- [31] Xiao Q S, Hao B, Li L C, *et al.* Preparation and electrical-magnetic properties of Co_{0.6}Cu_{0.16}Ni_{0.24}Fe₂O₄/MWCNTs composites [J]. Sci China Tech Sci, 2013, 56(4):1038 - 1046. ■

霍尼韦尔量产低全球变暖潜值新材料

霍尼韦尔(HON)2015年1月12日宣布开始量产可用于气雾推进剂、发泡剂和制冷剂的低全球变暖潜值(GWP)材料。该材料的行业内名称为 HFO-1234ze, 是霍尼韦尔旗下 Solstice® 品牌低全球变暖潜值材料系列产品之一, 目前已在霍尼韦尔位于路易斯安那州巴吞鲁日的氟产品制造工厂生产。

作为新一代材料, HFO-1234ze 不破坏臭氧层且不可燃(按照 ASTM E681 和 ISO 10156:2010 标准进行测试), 并且具有超低的全球变暖潜值(小于 1)。它还被美国环境署(EPA)和加州空气资源委员会(CARB)认定为非挥发性有机化合物。在气雾剂应用和包括挤塑聚苯板及聚氨酯泡沫在内的隔热泡沫中, HFO-1234ze 是替代 HFC-134a(GWP 值为 1300)和 HFC-152a(可燃, GWP 值为 138)的理想材料。对于大型固定式和商用制冷应用, 它也是用来替代 HFC-134a 的绝佳选择。相较于其他低全球变暖潜值制冷剂, 霍尼韦尔 HFO-1234ze 还具有高效率的优点。

HFO-1234ze 是霍尼韦尔旗下 Solstice 品牌氢氟烯烃

(HFO)系列产品, 该系列的产品都具有超低的全球变暖潜值, 等于或小于二氧化碳类产品的全球变暖潜值。这一系列产品安全可靠, 目前已经问世应用, 并对环境产生重要且积极的影响。霍尼韦尔 Solstice 品牌 HFO 系列产品可替代具有高全球变暖潜值的氢氟烃(HFC)材料, 具有节能、安全、不破坏臭氧层及极低全球变暖潜值的特点。

霍尼韦尔以 Solstice 品牌命名的 HFO 系列产品包括用于车用空调的 Solstice yf 制冷剂, 用于气雾剂的 Solstice 气雾推进剂, 用于隔热保温泡沫材料的 Solstice 液体和气体发泡剂, 以及工业溶剂。产品均已获美国环保署《重要新替代品政策(SNAP)》项目批准。

除了一系列业界领先的低全球变暖潜值氢氟烯烃的开发, 霍尼韦尔氟化学品业务部同时生产和供应已被全球领先的空调及制冷厂商所广泛采用的不破坏臭氧层的制冷剂; 用于高效节能隔热泡沫材料的发泡剂; 以及用于汽油和钢铁生产的氢氟酸和核燃料前体。(Shirley Fan)