

不同结构 Fe_3O_4 纳米粒子的制备 及在电磁屏蔽领域的应用

鲍艳^{1,2} 李帅^{1,2} 刘超³ 董雨菲^{1,2}

(1.陕西科技大学轻工科学与工程学院,西安 710021;

2.陕西科技大学轻化工程国家级实验教学示范中心,西安 710021;

3.陕西轻化工助剂化学与技术协同创新中心,西安 710021)

摘要 磁性四氧化三铁(Fe_3O_4)纳米粒子具有优异的物理化学性能和独特的磁性能等特点。近年来,设计和合成不同结构的 Fe_3O_4 纳米粒子引起了广泛关注。 Fe_3O_4 纳米粒子结构主要包括实心结构、核壳结构、中空结构、蛋黄结构等,不同结构的 Fe_3O_4 纳米粒子具有不同的功能特性。综述了不同结构 Fe_3O_4 纳米粒子的研究进展及其在电磁屏蔽领域的应用,指出了 Fe_3O_4 纳米粒子未来的发展趋势。

关键词 四氧化三铁,不同结构,电磁屏蔽

Preparation of Fe_3O_4 nanoparticle with different structure and its application in electromagnetic shielding

Bao Yan^{1,2} Li Shuai^{1,2} Liu Chao³ Dong Yufei^{1,2}

(1.College of Bioresources Chemical and Materials Engineering,Shaanxi University of Science and Technology,Xi'an 710021;2.National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education,Shaanxi University of Science and Technology,Xi'an 710021;
3.Shaanxi Collaborative Innovation Center of Industrial Auxiliary Chemistry and Technology, Shaanxi University of Science and Technology,Xi'an 710021)

Abstract Magnetic Fe_3O_4 nanoparticles have excellent physical and chemical properties, especially its unique magnetic properties. In recent years, the controlled synthesis of magnetic Fe_3O_4 nanoparticles with different structures have attracted the attention of most researchers. Magnetic Fe_3O_4 nanoparticles with different structures have different functional characteristics for its unique structure. The research progress of Fe_3O_4 particles with different structures were reviewed. The different structures mainly included solid structure, core-shell structure, hollow structure and yolk-shell structure, etc. Its application in the field of electromagnetic shielding was reviewed. Finally, the development prospect of magnetic Fe_3O_4 nanoparticles was prospected.

Key words Fe_3O_4 , different structure, electromagnetic shielding

传统的吸波材料存在密度大、吸收频带窄、吸波能力弱等缺点,难以满足现代吸波材料的要求。四氧化三铁(Fe_3O_4)是一种呈反尖晶石结构的磁性铁氧化物,具有磁损耗和介电损耗的双重吸波能力,是一种常用的吸波材料^[1],尤其是纳米 Fe_3O_4 ,因其独特的表面效应等性能而被大量应用于吸波领域。随着吸波材料研究的深入, Fe_3O_4 更多的是作为基础吸波材料,与其他吸波材料进行组合,制备出不同结构的复合粒子,以增强粒子的吸波性能。研究表明,纳

米粒子的性能不仅取决于其化学成分,还与粒子的结构和形貌密切相关^[2]。目前,制备磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的方法多种多样,制备过程中也不仅仅局限于使用单一的方法,更多的是根据 Fe_3O_4 纳米粒子的应用需求,制备出不同结构的 Fe_3O_4 纳米粒子,以增强 Fe_3O_4 纳米粒子的性能^[3]。

1 不同结构 Fe_3O_4 纳米粒子制备方法

Fe_3O_4 纳米粒子的结构主要有实心、核壳、中空

基金项目:国家重点研发计划(2017YFB0308602);国家自然科学基金项目(21376145);陕西科技大学科研创新团队项目(TD12-03)

作者简介:鲍艳(1981-),女,博士,教授,研究方向为绿色皮革化学品的合成及与胶原纤维的作用、有机/无机纳米复合功能化学品的研究。

和蛋黄结构,不同结构的 Fe_3O_4 纳米粒子表现出不同的功能特性^[4]。

1.1 实心结构 Fe_3O_4 纳米粒子

实心 Fe_3O_4 纳米粒子因易于制备、价格低廉且尺寸可控的特点受到关注^[5]。实心 Fe_3O_4 纳米粒子的制备方法主要有两种:一是采用二价和三价铁盐共沉淀得到实心 Fe_3O_4 纳米粒子;二是将三价铁盐转变为三价的氢氧化物,通过烘干、煅烧等手段得到实心 Fe_3O_4 纳米粒子^[6]。

汪永丽等^[7]以六水合氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)为铁源,以氨水为 pH 调节剂,在氩气保护下,分别采用共沉淀法和水热法制备了实心 Fe_3O_4 纳米粒子。研究表明,共沉淀法操作简单、反应时间短,但共沉淀法制备 Fe_3O_4 纳米粒子的过程中,由于反应速度较快,导致 Fe_3O_4 纳米粒子间存在严重的团聚现象。相比于共沉淀法,水热法制备的 Fe_3O_4 纳米粒子具有较好的结晶形态,并可通过控制实验条件调控纳米粒子的形貌。但水热法反应是在温度和压力下相对较高的条件下进行的,物料在反应釜内受热不均匀,制备的实心 Fe_3O_4 纳米粒子粒径明显增大,产物粒径分布范围较宽。

为解决水热法制备过程中存在的问题,李冬梅等^[8]将传统的水热法与微波法相结合,先采用水热法,以九水合硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为铁源,以氨水为 pH 调节剂,在氩气保护下反应一段时间,再将反应液转移至微波消解仪进行反应,最后得到 Fe_3O_4 纳米粒子。研究表明,与传统的水热法相比,微波水热法具有加热速度快、反应灵敏、受热体系均匀等特点,能快速制备出粒径分布窄、形态均一的纳米粒子。

虽然实心 Fe_3O_4 纳米粒子易于制备,方法简单,但容易团聚的缺点使其应用受限^[9],故研究者尝试用较为稳定的材料包覆其表面,制备核壳结构的 Fe_3O_4 纳米粒子,一方面可以阻止 Fe_3O_4 纳米粒子的相互作用,改善 Fe_3O_4 纳米粒子的团聚现象;另一方面引入其他材料,赋予复合粒子其他性能。

1.2 核壳结构 Fe_3O_4 纳米粒子

核壳结构整合了内外 2 种材料的性质,是近几年形貌决定性质的一个重要研究方向^[10]。多数核壳结构选用性质较稳定的外壳,保护内核粒子不发生物理、化学变化,改进整个复合粒子的稳定性、分散性等,克服纳米粒子的团聚缺陷;另一方面可以引入其他吸波材料,使粒子具有良好的阻抗匹配,增强

吸波性能^[11]。

二氧化硅(SiO_2)可以屏蔽粒子之间的偶极相互作用,阻止粒子团聚。基于此,蒋琳等^[12]以过氧化氢(H_2O_2)为氧化剂,氧化氢氧化亚铁 $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$,得到 Fe_3O_4 纳米粒子,接着用 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560)对其进行表面修饰,以正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,制备核壳型 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 复合纳米粒子。研究表明,通过引入 SiO_2 ,复合粒子分散性及粒子尺寸的均匀性都得到明显提高,并且 SiO_2 作为介电材料可以增强粒子对电磁波的介电损耗,提升材料的吸波性能。

Xu 等^[13]通过在氯仿中还原氯金酸(HAuCl_4),在 Fe_3O_4 纳米粒子表面形成 Au 层。研究表明,得到的 Fe_3O_4 纳米粒子在水中具有更好的分散性,并且兼具 Au 的强稳定性。

Wu 等^[14]采用溶剂热法制备了 Fe_3O_4 粒子,然后通过酸刻蚀,使吡咯(Py)单体在 Fe_3O_4 粒子表面聚合,得到核壳 Fe_3O_4 @聚吡咯(PPy)复合材料。研究表明,由于增加了 PPy 的介电损耗机制,复合材料表现出优异的吸波性能,在 13.3GHz 处的吸波值为 -41.9dB,并且吸波覆盖了所有 Ku 波段。

虽然核壳材料解决了 Fe_3O_4 纳米粒子容易团聚的问题,但现代材料大多要求质量轻、密度小,故比表面积和质量是影响核壳结构材料应用的重要因素。而核壳结构的一个重要扩展就是中空结构,研究者通过物理或化学的方法刻蚀核壳材料核体产生中空结构,中空结构纳米材料具有比表面积更大以及质量轻、密度小的优势^[15]。

1.3 中空结构 Fe_3O_4 纳米粒子

中空结构粒子是一种特殊的核壳结构粒子,一般是以模板法制备相应的核壳结构粒子,通过去核处理得到中空结构粒子。中空部分能够容纳大量的客体分子^[16],产生一些基于微观“包裹”效应的特殊性质^[17],并且中空结构也能对电磁波造成多重反射和散射,使得中空粒子在生物、医药和吸波等领域有重要的应用。

Wu 等^[18]以聚苯乙烯(PS)微球为模板,将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 包覆在 PS 微球上,然后用四氢呋喃(THF)去除 PS 球,得到中空 Fe_3O_4 纳米粒子。除了以 PS 等聚合物为模板外,研究者也以无机粒子为模板制备中空 Fe_3O_4 纳米粒子。Zhang 等^[19]以 SiO_2 为模板,以二茂铁为铁源,以丙酮为溶剂,用氨水刻蚀 SiO_2 ,得到中空 Fe_3O_4 粒子。实验表明,模板法的优点在于制备过程简单,容易操

作,反应容易控制,但模板法的去核过程存在工艺复杂的缺点。

溶剂热法和水热法制备中空粒子时不需要模板且操作简单。溶剂热法的主要反应机理为奥斯特瓦尔德(Ostwald)熟化机理^[15],是制备小粒径中空结构纳米材料的重要方法之一。

Zhu 等^[20]采用溶剂热法,以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为铁源,以乙二醇为 pH 调节剂、以乙二醇为溶剂,制备中空 Fe_3O_4 纳米粒子。结果表明,此方法优点是无需模板,操作简单,得到的产品粒径均一、结构稳定,形貌规整。虽然水热法可以得到纳米结构的材料,但是单纯通过水热法制备中空 Fe_3O_4 纳米粒子,其粒径、壁厚不易控制。Goswami^[21]将水热法和软模板法结合,以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为铁源,以乙二醇为溶剂,以尿素为还原剂,以油胺(9-十八烯胺)为模板,制备中空 Fe_3O_4 纳米粒子。相比于单一的水热法,此方法的优点在于可以通过改变胶束的数量和浓度,进而改变粒子的粒径和壁厚,达到控制粒子大小的目的。

如何消除中空 Fe_3O_4 纳米粒子团聚现象一直是研究者关注的重点。Zhu 等^[22]通过溶剂热法,以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为铁源,以乙二醇为溶剂,以二苯胺(DPA)为 pH 调节剂,制备中空 Fe_3O_4 纳米粒子。DPA 不仅提供了弱碱环境,还可吸附在 Fe_3O_4 纳米粒子表面,提供羟基基团,对其进行表面改性后可有效解决粒子的团聚问题。

1.4 蛋黄 Fe_3O_4 纳米粒子

蛋黄纳米材料不但具有内外 2 种材料的性能,而且具有独特的空腔结构,比表面积大,表现出比常规核壳粒子、中空粒子更优异的性能。

Yu 等^[23]采用溶胶-凝胶法,以 TEOS 为硅源,以正丁醇锆(TBOZ)为锆源,利用羟丙基纤维素(HPC)作为表面活性剂,制备出氧化锆(ZrO_2)为壳, Fe_3O_4 为核的蛋黄结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{ZrO}_2$ 。研究表明,纳米粒子的壳直径为 500nm,蛋黄直径为 300nm, ZrO_2 壁厚为 25~30nm。由于锆具有高温稳定性,纳米粒子在 700℃ 下表现出高的稳定性,没有任何结构性破坏,为粒子用作高温下的微波吸收剂提供了可能。

Lu 等^[24]以 TEOS 为硅源,以多巴胺(PDA)为碳源,最后将 SiO_2 层刻蚀掉,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C}$ 蛋黄型纳米复合材料。研究表明,制备的复合纳米粒子不仅具有良好的稳定性,而且复合纳米粒子表现出一种类过氧化物酶的活性,可以快速催化 H_2O_2 并

且溶液变成蓝色,可用于检测 H_2O_2 和葡萄糖。

蛋黄型的空腔结构与中空粒子的空腔不同,其内部的核也能提供负载位置,这为负载催化剂提供了可能。Dai 等^[25]以 TEOS 为硅源,用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)包裹 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 纳米粒子,与苯甲酰酪氨酸乙酯(BTEE)混合后加入反应釜,通过水热反应得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @$ 周期性介孔有机硅(PMO);最后去除 CTAB,得到蛋黄型 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{PMO}(\text{Et})$ 纳米粒子。若在制备过程中加入巯基丙基三甲氧基硅烷(MPTMS),改性粒子能负载 Pd 催化剂,得到高效催化剂。研究表明,复合催化剂在应用时,Pd 催化剂在浸出极少的情况下能最大限度地与反应物接触,并且可利用 Fe_3O_4 的磁性进行回收,极大地降低了催化剂的消耗。

Wu 等^[26]以 FeCl_3 为铁源,采用水热法制备得到 β -羟基氧化铁($\beta\text{-FeOOH}$)纳米粒子,然后在其表面包覆一层 PDA,采用加热退火手段将 $\beta\text{-FeOOH}$ 转化为 Fe_3O_4 ,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-N}$ 纳米粒子。 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-N}$ 纳米粒子表现出优异的循环性能,并且增强了 Fe_3O_4 的电化学性能,主要原因为:(1)独特的蛋黄-蛋壳结构为 Fe_3O_4 膨胀提供了足够的缓冲空间;(2) Fe_3O_4 的体积膨胀伴随着纳米结晶并生成较小的 Fe_3O_4 纳米粒子,随着周期的延长而有效地提高了容量;(3)氮掺杂碳壳改善了 Fe_3O_4 的导电性。

2 Fe_3O_4 纳米粒子在电磁屏蔽领域的应用

研究表明, Fe_3O_4 纳米粒子是一种双复介质材料^[27],不但具有一般介质材料的欧姆损耗、极化损耗、离子和电子共振损耗,还具有铁氧体特有的畴壁共振损耗、磁矩自然共振损耗和粒子共振损耗,因此至今仍是电磁屏蔽材料的主要成分之一。用其制备的电磁屏蔽材料具有磁导率高^[6]、吸收频段高、吸收率高、匹配厚度薄等特点。近年来, Fe_3O_4 纳米粒子在电磁屏蔽领域占有重要的地位^[28],将 Fe_3O_4 纳米粒子与其他材料[如聚苯胺(PANI)、Co]复合,可以改善其电磁参数,拓宽吸收频带^[29]。

贾瑛等^[30]采用乳液聚合法合成了纳米核壳 $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{PANI}$ 复合材料,材料密度为 $0.12\text{g}/\text{cm}^3$,电导率为 $0.3\text{S}/\text{cm}$ 。研究表明,常温下该复合材料质量分数为 20% 时,理论计算吸波效果最好,吸收峰值为 -12dB,吸波性能小于 -5dB 的频宽为 6GHz,通过适当提高 Fe_3O_4 的比例可增强磁滞损耗。该复合材料有望成为一种轻质、强吸收、宽频带微波吸收材料。

Singh 等^[31]以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为铁源,采用共沉淀法,通过在石墨烯(G)片层间生长 Fe_3O_4 ,然后将其引入 PANI,制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{G}/\text{PANI}$ 复合材料。复合材料表现出较强的吸波性能,在 15GHz 处吸波值达到 -26dB。

Tao 等^[32]采用界面聚合和 Pickering 乳液聚合相结合的方法,制备了掺杂态 PANI/ Fe_3O_4 空心球。作为对比,还制备了本征态 PANI/ Fe_3O_4 空心球。结果表明,PANI/ Fe_3O_4 空心球直径约为 2.8 μm ,电导率和饱和磁化强度分别为 $2.75 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 和 $54.26 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 。掺杂态 PANI/ Fe_3O_4 空心球在 12.64GHz 处的吸波值为 -43.3dB,对应的匹配厚度为 2mm。随着掺杂态 PANI/ Fe_3O_4 空心球厚度从 1.5mm 增至 5mm 时,吸波值小于 -10dB 的频宽为 13GHz(4.16~18GHz),可以吸收 90% 以上的电磁波,具备频带宽、吸收率高的吸波性能。

Li 等^[33]以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为铁源,以氨水为 pH 调节剂,在氩气保护下,采用共沉淀法制备了 Fe_3O_4 纳米粒子,然后将其引入 PPy 和 PANI 中,制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{PANI}$ 吸波材料。研究表明,制备的吸波材料在 13.45GHz 处吸波值达到 -47.3dB,有效吸波频宽为 9.0GHz (9.0~18GHz),满足现代吸波材料宽频、高吸波的要求。

除了对 Fe_3O_4 纳米粒子进行掺杂复合外,复合材料的结构也对其电磁屏蔽性能有着重要的影响。Shen 等^[34]在 G 表面负载 Fe_3O_4 纳米粒子,制备出 G/ Fe_3O_4 复合粒子,并将其引入聚醚酰亚胺(PEI)中,得到 PEI/G/ Fe_3O_4 复合泡沫材料。PEI/G/ Fe_3O_4 复合材料密度在 $0.28 \sim 0.4 \text{ g/cm}^3$ 。G/ Fe_3O_4 复合粒子负载量为 10% (质量分数)时,复合材料表现出优异的电磁屏蔽性能,有效频宽为 8~12GHz,最小吸波值可达 -41.5dB。研究表明,大多数电磁波被吸收而不是被反射回来,故该复合材料在航天器和飞行领域方面应用潜力巨大。

3 结语

作为一种新型电磁屏蔽材料, Fe_3O_4 纳米粒子已成为电磁屏蔽领域研究与开发的热点。实心结构的 Fe_3O_4 纳米粒子已不能满足现代吸波材料“强、宽、轻、薄”的需求,研究高性能的核壳、中空、蛋黄型结构 Fe_3O_4 纳米粒子已成为必然趋势。不同结构的 Fe_3O_4 纳米粒子具有不同的功能和优势,其在电磁屏蔽领域已有广泛的应用。 Fe_3O_4 纳米粒子的稳定性以及满足“吸收频段高、吸收率高、匹配厚度薄”

的要求是其应用的关键,故而探寻其新的形貌以及与其他材料复合来实现宽频、高吸波性能将是研究者未来关注的重点。

参考文献

- [1] Jian X, Wu B, Wei Y, et al. Facile synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GCs}$ composites and their enhanced microwave absorption properties[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(9): 6101.
- [2] 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.
- [3] 王翔.四氧化三铁微球的制备和表征[D].南京:南京大学,2016.
- [4] 马千里,董相廷,王进贤,等.纳米四氧化三铁的化学制备方法研究进展[J].化工进展,2012,31(3):562-573.
- [5] 黄丹华,戚雪勇,戈延茹,等.磁性四氧化三铁纳米粒在磁共振/光热双模式成像中的应用[J].药学学报,2017,52(3):481-487.
- [6] 李成魁,祁红璋,严彪.磁性纳米四氧化三铁颗粒的化学制备及应用进展[J].上海金属,2009,31(4):54-58.
- [7] 汪永丽,张远欣.共沉淀法与水热法制备磁性四氧化三铁纳米颗粒的比较研究[J].山东化工,2016,45(21):47-48.
- [8] 李冬梅,徐光亮,熊坤,等.微波水热法制备超顺磁性 Fe_3O_4 纳米粒子[J].化工进展,2008,27(7):1056-1060.
- [9] 封余贤,乔磊磊,蓝平,等.磁性纳米四氧化三铁制备研究进展[J].化学世界,2014,55(1):50-54.
- [10] 成瑾.核壳及中空结构纳米材料的制备、微结构与性能研究[D].上海:复旦大学,2014.
- [11] Qi X, Hu Q, Xu J, et al. Enhanced microwave absorption properties and mechanism of core/shell structured magnetic nanoparticles/carbon-based nanohybrids[J]. Materials Science & Engineering B, 2016, 211:53-60.
- [12] 蒋琳,高峰,贺蓉,等.氧化硅包裹四氧化三铁微球的制备及表征[J].材料科学与工程学报,2009(3):352-355.
- [13] Xu Z, Hou Y, Sun S. Magnetic core/shell $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}/\text{Ag}$ nanoparticles with tunable plasmonic properties[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(28):8698-8699.
- [14] Wu Z, Tan D, Tian K, et al. Facile preparation of core-shell Fe_3O_4 @polypyrrole composites with superior electromagnetic wave absorption properties[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(29):15784-15792.
- [15] 鲍艳,杨永强,马建中.模板法制备中空结构材料的研究进展[J].无机材料学报,2013,28(5):459-468.
- [16] 鲍艳,王彤.中空 SiO_2 微球的制备及其在缓/控释应用中的新进展[J].无机材料学报,2016,31(12):1269-1278.
- [17] 陕洁.多孔/中空四氧化三铁基磁性聚合物微球的制备及性能研究[D].杭州:浙江大学,2015.
- [18] Wu T, Pan H, Chen R, et al. Preparation and properties of

- magnetic Fe_3O_4 hollow spheres based magnetic-fluorescent nanoparticles[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 689:107-113.
- [19] Zhang Y, Xu S, Xia H, et al. Facile synthesis of Fe_3O_4 @C hollow nanospheres and their application in polluted water treatment[J]. *Solid State Sciences*, 2016, 61:16-23.
- [20] Zhu L P, Xiao H M, Zhang W D, et al. One-pot template-free synthesis of monodisperse and single-crystal magnetite hollow spheres by a simple solvothermal route[J]. *Crystal Growth and Design*, 2008, 8(3):957-963.
- [21] Goswami M M. Synthesis of micelles guided magnetite (Fe_3O_4) hollow spheres and their application for AC magnetic field responsive drug release[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6:35721.
- [22] Zhu Q, Zhang Y, Liu Z, et al. One-pot template-free synthesis of uniform-sized fullerene-like magnetite hollow spheres[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 356:875-880.
- [23] Yu M, Liang C, Liu M, et al. Yolk-shell Fe_3O_4 @ ZrO_2 prepared by a tunable polymer surfactant assisted sol-gel method for high temperature stable microwave absorption[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(35):7275-7283.
- [24] Lu N, Zhang M, Ding L, et al. Yolk-shell nanostructured Fe_3O_4 @C magnetic nanoparticles with enhanced peroxidase-like activity for label-free colorimetric detection of H_2O_2 and glucose[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(13):4508-4515.
- [25] Dai J, Zou H, Wang R, et al. Yolk-shell Fe_3O_4 @ SiO_2 @PMO: amphiphilic magnetic nanocomposites as an adsorbent and a catalyst with high efficiency and recyclability [J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(5):1336-1344.
- [26] Wu Q, Zhao R, Liu W, et al. In-depth nanocrystallization enhanced Li-ions batteries performance with nitrogen-doped carbon coated Fe_3O_4 , yolk-shell nanocapsules [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 344:74-84.
- [27] 邹建平. 磁性四氧化三铁纳米复合材料的制备及其微波吸收应用研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2014.
- [28] 李倩茜, 孟美娜, 王琼, 等. 铁氧体吸波材料的制备方法研究进展[J]. *武汉工程大学学报*, 2016(2):125-132.
- [29] 景红霞, 李巧玲, 叶云, 等. 纳米 Fe_3O_4 及 Fe_3O_4 - $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 吸波复合材料的制备及性能[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(1):130-134.
- [30] 贾瑛, 李志鹏, 张凌, 等. Fe_3O_4 /聚苯胺纳米复合材料的吸波性能研究[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2009, 7(5):33-37.
- [31] Singh K, Ohlan A, Pham V H, et al. Nanostructured graphene/ Fe_3O_4 incorporated polyaniline as a high performance shield against electromagnetic pollution[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(6):2411.
- [32] Tao L, Long Z, Ying C, et al. Preparation and electromagnetic wave-absorbing properties of micro-polyaniline/ Fe_3O_4 hollow spheres [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, 2015, 36(4):772-780.
- [33] Li B, Weng X, Wu G, et al. Synthesis of Fe_3O_4 /polypyrrole/polyaniline nanocomposites by in-situ method and their electromagnetic absorbing properties[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2017, 21(4):466-472.
- [34] Shen B, Zhai W, Tao M, et al. Lightweight, multifunctional polyetherimide/graphene@ Fe_3O_4 composite foams for shielding of electromagnetic pollution[J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(21):11383.

收稿日期:2018-03-06

修稿日期:2018-06-20

(上接第 43 页)

- [23] Montes-Mora'n M A, Hattum F W J, Nunes J P, et al. A study of the effect of plasma treatment on the interfacial properties of carbon fibre-thermoplastic composites[J]. *Carbon*, 2005, 43(8):1778-1814.
- [24] Yamamoto T, Uematsu K, Irisawa T, et al. Controlling of the interfacial shear strength between thermoplastic resin and carbon fiber by adsorbing polymer particles on carbon fiber using electrophoresis[J]. *Composites: Part A*, 2016, 88:75-78.
- [25] Wang B, Duan Y G, Zhang J J. A controllable interface performance through varying ZnO nanowires dimensions on the carbon fibers[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 389:96-102.
- [26] Li F, Liu Y, Qu C B, et al. Enhanced mechanical properties of short carbon fiber reinforced polyether sulfone composites by graphene oxide coating[J]. *Polym*, 2015, 59:155-165.
- [27] Ning H M, Li J H, Hu N, et al. Interlaminar mechanical properties of carbon fiber reinforced plastic laminates modified with graphene oxide interleaf[J]. *Carbon*, 2015, 91:224-233.
- [28] Seung J S, Song H H, Kwang U J, et al. Effect of crystal morphology transition of polypropylene on interfacial properties of carbon fiber-reinforced composites through ALOOH surface treatment[J]. *Composites: Part A*, 2015, 78:362-370.
- [29] Wu Z J, Meng L H, Liu L. Interfacial microstructure and properties of carbon fiber-reinforced unsaturated polyester composites modified with carbon nanotubes[J]. *J Adhes Sci Technol*, 2014, 28(5):444-453.
- [30] Zhang Q B, Wu G S, Xie F. Mechanical properties of carbon fiber composites modified with nano- SiO_2 in the interphase[J]. *J Adhes Sci Technol*, 2014, 28(21):2154-2166.
- [31] Yang X B, Jiang X, Huang Y D, et al. Building nanoporous metal-organic frameworks "armor" on fibers for high-performance composite materials [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(6):5590-5599.

收稿日期:2017-06-01