

## 不同管径 CNTs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合吸波涂层的 拉曼光谱特征及吸波性能研究

汪刘应<sup>1,2</sup>, 徐卓<sup>1</sup>, 华绍春<sup>3</sup>, 刘安明<sup>4</sup>, 郭秦<sup>3</sup>, 刘顾<sup>2</sup>

(1. 西安交通大学 电信学院, 西安 710049; 2. 第二炮兵工程大学, 西安 710025; 3. 第二炮兵重庆军代室, 重庆 400039; 4. 二炮驻航天科技集团第一研究院, 北京 100076)

**摘要:** 采用超声共混法制备了不同管径的 CNTs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合粉末, 利用等离子喷涂技术制备了 CNTs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合涂层, 对不同管径的 CNTs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合粉末和喷涂后的复合吸波涂层进行了拉曼光谱分析, 等离子喷涂处理后, CNTs 的拉曼光谱特征 D 峰和 G 峰强度明显增大, 随 CNTs 管径的增大, 复合涂层中 CNTs 的 D 峰和 G 峰的强度比  $I_D/I_G$  值减小, 石墨化程度提高。吸波反射率结果显示: 涂层厚度为 1.0 mm 的 CNTs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合涂层的吸波效果不佳, 随着厚度的增加, 涂层的吸波性能提高。随管径的增大, 涂层厚度为 1.5 mm 的 CNTs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合涂层的反射率峰值先减小后增大, 小于-5 dB 频带宽逐渐减小, 小于-10 dB 频带宽不断增大, 谐振频率向高频移动。涂层厚度增加到 2.0 mm, CNTs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合涂层的反射率峰值向低频移动。

**关键词:** 微弧等离子喷涂; CNTs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>; 电磁特性; 拉曼光谱; 反射率

中图分类号: TB332 文献标识码: A

## Raman Spectroscopy and Microwave Absorbing Properties of CNTs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Composite Absorbing Coatings with Different Diameters

WANG Liu-Ying<sup>1,2</sup>, XU Zhuo<sup>1</sup>, HUA Shao-Chun<sup>3</sup>, LIU An-Min<sup>4</sup>, GUO Qin<sup>3</sup>, LIU Gu<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Electronic Ceramics and Devices of Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. The Second Artillery Engineering College, Xi'an 710025, China; 3. Military Representative Office of Second Artillery in Chongqing, Chongqing 400039, China; 4. The Second Artillery Office in the 1<sup>st</sup> Research Academy of Aerospace Science and Technology Corporation, Beijing 100076, China)

**Abstract:** CNTs/AT13 composites were prepared by mixing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> ceramics (AT13) and carbon nanotubes with different diameters in an ultrasonic bath. CNTs/AT13 coatings were prepared by micro-plasma spraying. Raman spectra of CNTs/AT13 composite powders and sprayed coatings with different CNTs diameters were studied. The values of D peak to G peak of the composite coatings increased compared with CNTs/AT13 composite powders. With increasing the diameter of CNTs, the ratio of D peak to G peak of the composite coatings is smaller and the graphitization degree of CNTs was higher. The microwave absorbing properties of the sprayed CNTs/AT13 coatings with different thicknesses were investigated in the frequency range of 2–18 GHz. when the coating thickness is 1.0 mm, the microwave absorbing ability is poor. With thicker coating, the microwave absorbing ability of the CNTs/AT13 coatings are enhanced. When the coating thickness increases to 1.5 mm, with increasing of the CNTs diameters, the experimental reflectivity peak first decrease and then increase while the resonant frequency moves to the high frequency. The reflection peak of 30–50 nm CNTs/AT13 composite coating is -23.98 dB, and the fre-

收稿日期: 2012-02-23; 收到修改稿日期: 2012-07-04

基金项目: 国家自然科学基金(50845039, 51102278); 新世纪优秀人才支持计划(NCET-11-0868)

National Natural Science Foundation of China (50845039, 51102278); Program for New Century Excellent Talents (NCET-11-0868)

作者简介: 汪刘应(1971-), 男, 博士, 教授. E-mail: wangliuying1971@163.com

quency bandwidth for less than -5 dB and -10 dB is 6.40 GHz and 3.36 GHz, respectively. With increasing diameters of CNTs, the frequency bandwidth for less than -5 dB decrease, the frequency bandwidth for less than -10 dB increase. When the coating thickness increases to 2.0 mm, the resonant frequency of the CNTs/AT13 composite coating moves to low frequency.

**Key words:** micro-plasma spraying; CNTs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>; electromagnetic properties; raman spectroscopy; reflection loss

自1991年日本科学家 Iijima 首次发现碳纳米管(简称 CNTs)后, 由于其特殊的电磁特性、优异的力学性能和稳定的物化性质等特点<sup>[1-4]</sup>, 同时具有比炭黑、碳纤维和石墨等碳材料更高的导电率和更低的逾渗阈值<sup>[5]</sup>, 是新一代最具发展潜力的吸波剂。碳纳米管不仅具有较高的介电损耗角正切, 依靠介质的电子极化或界面极化衰减吸收电磁波, 而且由于量子限域效应, 电子在碳纳米管中的运动是沿轴向的, 碳纳米管表现出金属或半导体特性, 有利于电磁波的衰减吸收<sup>[6]</sup>。

根据 CNTs 优异的电磁性能以及陶瓷材料耐高温、抗氧化、耐腐蚀等优点, 本课题组前期成功制备了陶瓷基 CNTs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合吸波涂层<sup>[7-8]</sup>。碳纳米管在喷涂后涂层中的存在状态对其最终的吸波性能有关键作用, 碳纳米管两端固融在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 陶瓷涂层中, 与陶瓷粘结剂之间具有良好的界面相容性。复合吸波涂层具有优异的吸波性能, 和较好的耐高温性能。Micheli<sup>[9]</sup>和 Kim<sup>[10]</sup>等研究表明碳材料的结构形态对其电磁特性以及吸波效果同样具有重要的影响, 单壁碳纳米管由于具有更小的管径和更大的长径比, 相同含量下比多壁碳纳米管导电性更大, 多数研究者将其用于电磁屏蔽<sup>[11-13]</sup>。同时多壁碳纳米管的管径等特性以及热喷涂过程对碳纳米管的结构状态变化对其电磁性能亦有重要的影响。本研究采用拉曼光谱对热喷涂前后 CNTs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合吸波材料的状态进行了分析, 测试了不同管径的碳纳米管的电磁特性, 并探讨了碳纳米管管径的变化对其吸波性能的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 实验材料

实验所用的碳纳米管是采用催化裂解法制备的(中科院成都有机化学研究所), 其主要技术指标如表1所示。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 复合纳米团聚粉末(美国 inframat 公司, 简称 AT13), 粉末粒度在 50~500 nm。

以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为分散剂, 将不同管径的碳纳米管分散在水溶液中并进行超声

表1 CNTs 主要技术指标

Table 1 Properties of three types of carbon nanotubes

CNTs	Outer diameters /nm	Length / $\mu$ m	Specific surface area /(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
1	20-30	~20	>110
2	30-50	~20	>60
3	50-80	~20	>40

波分散; 在高速搅拌下将 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 粉末加入到聚乙烯醇的水溶液中, 形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 悬浮液, 在磁力搅拌下, 将碳纳米管悬浮液滴入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 悬浮液进行进一步超声分散, 经干燥、研磨过筛后, 得到不同管径 CNTs/AT13 复合团聚粉末, CNTs 的质量分数为 7wt%。

### 1.2 涂层制备

采用自行研制开发的微弧等离子喷涂系统作为涂层制备设备, 试样基材为 45# 低碳钢。涂层制备工艺如下<sup>[8]</sup>: 喷涂工作气体为 Ar+N<sub>2</sub> 混合气, N<sub>2</sub> 含量为 10%, 其流量为 20 L/min; 送粉气为 N<sub>2</sub>, 流量为 5 L/min, 喷涂电流为 250 A, 喷涂距离为 100 mm。

### 1.3 性能测试

采用激光拉曼散射仪(英国 Renishaw inVia)对热喷涂前后 CNTs/AT13 复合吸波材料的状态进行分析。复合涂层的电磁波反射率采用弓形法进行测定, 吸波涂层试样尺寸为 180 mm×180 mm×1.0(1.5, 2.0) mm, 电磁波的发射源为惠普公司生产的 HP8360L 扫频仪, 发射频率范围为 10 MHz~20 GHz, 网络分析仪为 Agilent E8362B, 测试频率范围为 2~18 GHz。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 拉曼光谱分析

等离子喷涂工艺是以等离子喷枪产生的压缩电弧作为热源, 将送粉气载入的喷涂粉末加热至熔化或半熔化状态, 并高速喷射在零件表面形成致密的层状涂层<sup>[14]</sup>。CNTs/AT13 吸波粉末在等离子弧产生的高温高速条件下, 会产生一定的变化。图1是微弧等离子喷涂前后 CNTs/AT13 吸波粉末的 SEM 照片,

喷涂后 CNTs/AT13 复合粒子呈球形, 粒子表面光滑、致密, 且未见明显空隙。这是由于纳米结构复合粉末经高温等离子弧加热后, 低熔点的 AT13 粉末熔化呈熔融状态, 碳纳米管被包覆在熔融液滴中, 熔融液滴离开高温等离子弧后凝固而形成致密的球形复合粒子。图 1 可以观察到经喷涂后碳纳米管保留在 AT13 陶瓷粉末中。

AT13 是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  复合粉末。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  拉曼光谱的特征峰非常弱, 在大多数拉曼光谱研究工作中被用作载体, 不会造成本底干扰, 而  $\text{TiO}_2$  拉曼光谱的特征峰较强<sup>[15]</sup>。锐钛矿型和金红石型两种晶体结构的拉曼频移位于  $300\sim 900\text{ cm}^{-1}$  之间, 与碳纳米管的拉曼频移有显著的区别。图 2 是不同管径碳纳米管的拉曼光谱图。 $1342$ 、 $1345$ 、 $1347\text{ cm}^{-1}$  分别为三种碳纳米管的 D 峰,  $1568$ 、 $1571$ 、 $1575\text{ cm}^{-1}$  分别为碳纳米管的 G 峰。随着碳纳米管管径的增大, 碳纳米管的 D 峰和 G 峰均发生蓝移, 向高波数方向移动。D 峰被认为是非晶碳粒子、卷曲石墨片中的缺陷、管尖端的缺陷及有限小的管单晶等无序性诱发的, 其强度与碳纳米管中缺陷的浓度一致。G 峰由碳纳米管中石墨有序结构引起的, 其强度与碳纳米管中石墨有序结构相一致。以拉曼谱峰的比值反映样品的石墨化程度已被研究碳材料的学者广泛接受<sup>[16-17]</sup>。

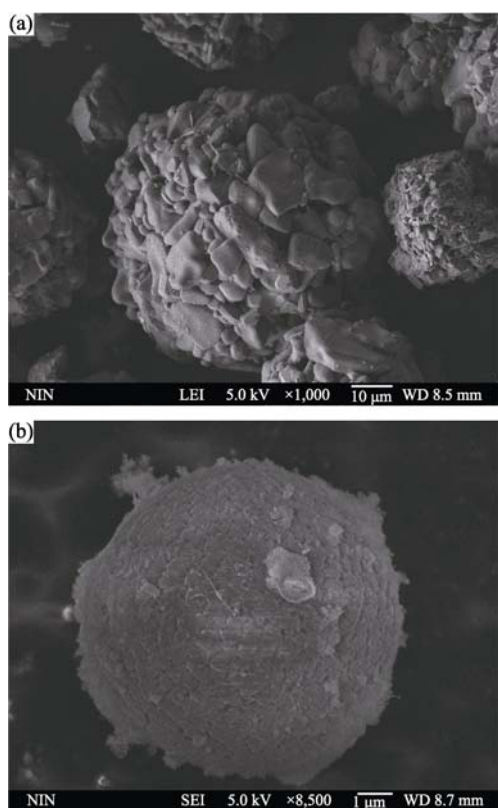


图 1 CNTs/AT13 粉末喷涂前(a)和喷涂后(b)的 SEM 照片  
Fig. 1 SEM morphologies of CNTs/AT13 powders before plasma spraying (a) and spraying (b)

$I_D$  和  $I_G$  分别表示 D 峰和 G 峰的强度, 在拉曼谱图中两峰谱线强度的比值  $I_D/I_G$  可以反映出试样的石墨化程度。 $I_D/I_G$  比值越小, 微晶越大, 结晶越完整, 石墨化程度越高。

不同管径碳纳米管的  $I_D/I_G$  值见表 2。管径为  $20\sim 30\text{ nm}$  和  $30\sim 50\text{ nm}$  的碳纳米管  $I_D/I_G$  值非常接近, 而管径为  $50\sim 80\text{ nm}$  的碳纳米管  $I_D/I_G$  值较小。Kastner 等<sup>[18]</sup>研究表明: 碳纳米管的管径对  $I_D/I_G$  值有影响, 管径越小,  $I_D/I_G$  值越大, 无序度或缺陷越多。

图 3 是不同管径 CNTs/AT13 复合粉末的拉曼光谱图。图 4 是不同管径 CNTs/AT13 复合涂层的拉曼光谱图。经等离子喷涂后, 复合涂层中碳纳米管的拉曼光谱特征 D 峰和 G 峰强度明显增大, 半峰宽变窄。表 2 是不同管径 CNTs/AT13 复合粉末和复合涂层  $I_D/I_G$  值。CNTs/AT13 复合涂层  $I_D/I_G$  值均小于复合粉末  $I_D/I_G$  值, 特别是管径为  $50\sim 80\text{ nm}$  的 CNTs/AT13 复合涂层  $I_D/I_G$  值大幅减小, 表明经等离子弧高温处理后, CNTs/AT13 复合涂层中碳纳米管的石墨化程度得到提高。

在高温等离子弧中, 由于碳纳米管层状结构的各向异性膨胀, 产生强大的内应力, 使结构中的位错和缺陷消除、微晶重排, 趋向于形成三维有序的

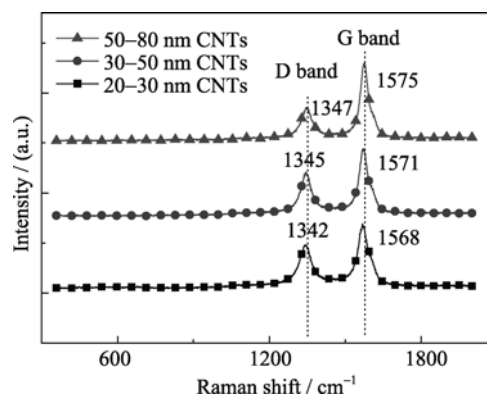


图 2 不同管径碳纳米管的拉曼光谱图  
Fig. 2 Raman spectra of carbon nanotubes with different diameters

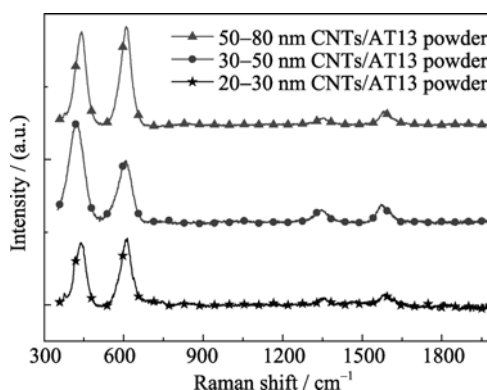


图 3 不同管径 CNTs/AT13 复合粉末的拉曼光谱图  
Fig. 3 Raman spectra of CNTs/AT13 powders with different diameters CNTs

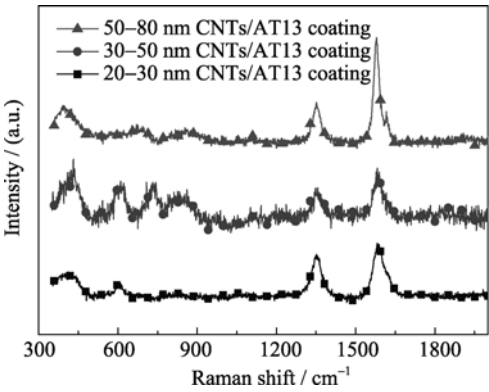


图 4 不同管径 CNTs/AT13 复合涂层的拉曼光谱图  
Fig.4 Raman spectra of CNTs/AT13 coatings with different diameters CNTs

表 2 CNTs 以及 CNTs/AT13 复合粉末和复合涂层  $I_D/I_G$  值  
Table 2  $I_D/I_G$  values of three types of CNTs, CNTs/AT13 powders and coatings

Samples	20~30 nm	30~50 nm	50~80 nm
CNTs	0.697	0.699	0.446
CNTs/AT13 powder	0.827	0.719	0.512
CNTs/AT13 coating	0.793	0.664	0.355

石墨结构。同时,由催化裂解法制备的碳纳米管中含有少量无定型碳、Ni、Fe、Al 等杂质,在高温下金属单质(Ni、Fe、Al)对无定型碳的石墨化具有催化作用,其催化机理是无定型碳和金属单质形成渗碳体。温度进一步升高时渗碳体分解生成易石墨化的碳和金属单质,而易石墨化的碳在高温下转化成石墨结构,金属单质达到气化温度时从体系中逸出。因此,微弧等离子喷涂的 CNTs/AT13 复合涂层中碳纳米管的石墨化程度得到提高。

2.2 复合涂层吸波性能

作者前期对 CNTs 的电磁参数进行了研究<sup>[19]</sup>,CNTs 属于电损耗型吸收剂,主要靠电损耗吸收电磁波,CNTs 粉末的吸波性能计算结果显示 CNTs 具有较好的吸波效果。而本实验采用等离子喷涂技术制备 CNTs/AT13 复合吸波涂层,利用高温等离子弧将 CNTs/AT13 复合粉末加热至熔融或半熔融状态,在等离子射流的作用下高速喷射到基体表面,形成性能不同于基体的吸波涂层。CNTs/AT13 复合粉末喷涂前后的 SEM 形貌以及喷涂后涂层的拉曼光谱分析结果显示,喷涂后 CNTs 保留在 AT13 陶瓷粉末中,经等离子弧高温处理后,CNTs 的拉曼光谱特征 D 峰和 G 峰强度明显增大,石墨化程度提高。这些变化对 CNTs/AT13 复合涂层的吸波性能会产生一定的影响,本实验制备了不同管径的 CNTs/AT13 复合涂层,测试了不同管径的 CNTs/AT13 复合涂层的反射率,

CNTs 的质量分数为 7wt%,涂层厚度为 1.0、1.5 和 2.0 mm。

图 5(a)是涂层厚度为 1.0 mm 时,不同管径 CNTs/AT13 复合涂层反射率曲线。从图 5 可知,CNTs/AT13 复合涂层的电磁波吸收性能较差。当 CNTs 管径为 20~30 nm 和 50~80 nm 时,复合涂层的反射率相近,反射率峰值均大于-4 dB。当 CNTs 管径为 30~50 nm 时,复合涂层的反射率峰值为-10.98 dB,小于-5、-10 dB 频带宽分别为 5.12、2.0 GHz。

图 5(b)是厚度为 1.5 mm 时,不同管径 CNTs/AT13 复合涂层反射率曲线。CNTs/AT13 复合涂层在 10~18 GHz 波段具有良好的吸波性能。CNTs 管径为 20~30 nm 时,复合涂层的反射率峰值为

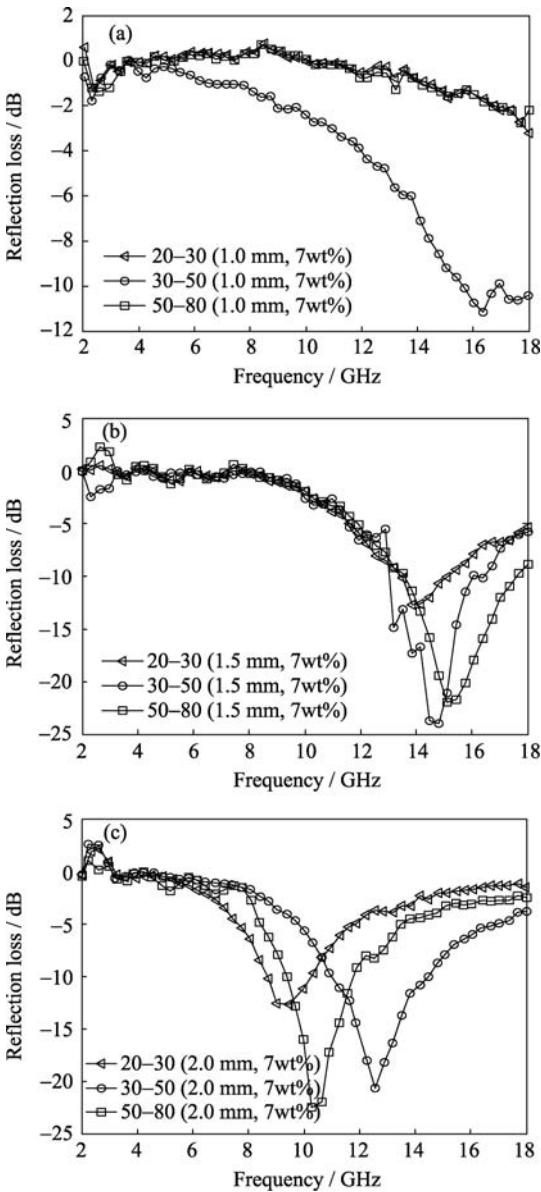


图 5 不同厚度的不同管径 CNTs/AT13 复合涂层反射率曲线  
Fig. 5 Microwave reflection loss of CNTs/AT13 coatings with different thicknesses  
(a) 1.0 mm; (b) 1.5 mm; (c) 2.0 mm

-12.75 dB, 小于-5、-10 dB 频带宽分别为 6.48、1.76 GHz, 谐振频率为 13.48 GHz。CNTs 管径增加到 30~50 nm 时, 复合涂层的反射率峰值为-23.98 dB, 小于-5、-10 dB 频带宽分别为 6.40、3.36 GHz, 谐振频率为 14.8 GHz。CNTs 管径进一步增加到 50~80 nm 时, 复合涂层的反射率峰值为-22.14 dB, 小于-5、-10 dB 频带宽分别为 6.24、4.00 GHz, 谐振频率为 15.36 GHz。随 CNTs 管径的增大, CNTs/AT13 复合涂层的反射率峰值先减小后增大, 小于-5 dB 频带宽逐渐减小, 小于-10 dB 频带宽不断增大, 谐振频率向高频移动。

图 5(c)是 CNTs 厚度为 2.0 mm 时, CNTs/AT13 复合涂层反射率曲线。不同管径的 CNTs/AT13 复合涂层均显示较好的吸波性能。管径为 20~30 nm 时, 复合涂层的反射率峰值为-13.27 dB, 小于-5、-10 dB 频带宽分别为 4.40、1.60 GHz, 谐振频率为 9.20 GHz。当管径增加到 30~50 nm 时, 复合涂层的反射率峰值为-20.62 dB, 小于-5、-10 dB 频带宽分别为 7.28、3.52 GHz, 谐振频率为 12.56 GHz。当管径进一步增加到 50~80 nm 时, 复合涂层的反射率峰值为-23.75 dB, 小于-5、-10 dB 频带宽分别为 5.12、2.48 GHz, 谐振频率为 10.48 GHz。随管径的增加, CNTs/AT13 复合涂层的反射率峰值不断减小, 小于-5 dB、-10 dB 频带宽均先增大后减小, 谐振频率先向高频移动后向低频移动。

厚度由 1.0 mm 增加到 2.0 mm, 不同管径 CNTs/AT13 复合涂层均具有较好的吸波性能。随涂层厚度的增加, 管径为 20~30 nm 的 CNTs/AT13 复合涂层和管径为 50~80 nm 的 CNTs/AT13 复合涂层的反射率峰值逐渐减小, 小于-5、-10 dB 频带宽先增大后减小, 谐振频率向低频移动。涂层管径为 30~50 nm 的 CNTs/AT13 复合涂层反射率峰值先减小后增大, 小于-5、-10 dB 频带宽不断增加, 谐振频率向低频移动。

### 3 结论

1)等离子喷涂处理后, CNTs 的拉曼光谱特征 D 峰和 G 峰强度明显增大, 随着 CNTs 管径的增大, CNTs/AT13 复合涂层的  $I_D/I_G$  值越小, 石墨化程度越高。

2)CNTs 含量为 7wt%时, 不同管径 CNTs/AT13 复合涂层均具有较好的吸波性能。碳纳米管的管径不同, 其吸波性能也有所变化。

3)涂层厚度由 1.0 mm 增加到 2.0 mm, 不同管径 CNTs/AT13 复合涂层的反射率峰值呈现不同的变化趋势, 但其谐振频率均向低频移动。

### 参考文献:

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 1991, **354(6348)**: 56–58.
- [2] Li N, Huang Y, Du F, *et al.* Electromagnetic interference (EMI) shielding of single-walled carbon nanotube epoxy composites. *Nano Lett.*, 2006, **6(6)**: 1141–1145.
- [3] Larry L, Sajjad H, Dario P, *et al.* Size and mobility of excitons in (6,5) carbon nanotubes. *Nature Physics*, 2009, **5(1)**: 54–58.
- [4] Leroy B J, Lemay S G, Kong J, *et al.* Electrical generation and absorption of phonons in carbon nanotubes. *Nature*, 2004, **432(7015)**: 371–374.
- [5] Chen X L, Ma M W, Yang X M, *et al.* Electrical and optical properties of MWNTs/HDPE composites in THz region. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2008, **24(11)**: 1969–1974.
- [6] Odom T W, Huang J L, Kim P, *et al.* Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 1998, **391(6662)**: 62–64.
- [7] Hua S C, Wang H G, Wang L Y, *et al.* The adhesives strength of nanostructured AT13 ceramic coatings characterized by fractal dimension. *Acta Physica Sinica*, 2008, **57(2)**: 1241–1245.
- [8] Liu G, Wang L Y, Chen G M, *et al.* Preparation and properties of SiC-CNTs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> coating. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26(3)**: 239–243.
- [9] Micheli D, Apollo C, Pastore R, *et al.* X-Band microwave characterization of carbon-based nanocomposite material, absorption capability comparison and RAS design simulation. *Compos. Sci. Technol.*, 2010, **70(2)**: 400–409.
- [10] Kim J B, Lee S K, Kim C G. Comparison study on the effect of carbon nano materials for single-layer microwave absorbers in X-band. *Compos. Sci. Technol.* 2008, **68(14)**: 2909–2916.
- [11] Yang Y L, Mool C Gupta. Novel carbon nanotube-polystyrene foam composites for electromagnetic interference shielding. *Nano Lett.*, 2005, **5(11)**: 2131–2134.
- [12] Huang Y, Li N, Ma Y F, *et al.* The influence of single-walled carbon nanotube structure on the electromagnetic interference shielding efficiency of its epoxy composites. *Carbon*, 2007, **45(8)**: 1614–1621.
- [13] Liu Z F, Bai G, Huang Y, *et al.* Reflection and absorption contributions to the electromagnetic interference shielding of single-walled carbon nanotube/polyurethane composites. *Carbon*, 2007, **45(4)**: 821–827.
- [14] Rata V, Coudert J F. Pressure and arc voltage coupling in dc plasma torches: Identification and extraction of oscillation modes. *J. Appl. Phys.*, 2010, **108(4)**: 043304–1–8.
- [15] Zhan Y Y, Zheng Q, Wei K M, *et al.* Characterization of the Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts by Spectra. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **20(5)**: 709–711.
- [16] Wang Y, Huang W, Wei F, *et al.* High temperature treatment and characterization of carbon nanotubes. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2003, **24(6)**: 953–957.
- [17] Cao M S, Li C S, Zhu J, *et al.* An approach of graphitizing carbon nanotubes at high temperature. *Journal of Aeronautical Materials*, 2003, **23(2)**: 30–32, 38.
- [18] Kastner J, Picher T, Kuzmany, *et al.* Resonance Raman and infrared spectroscopy of carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **221(1/2)**: 53–58.
- [19] 汪刘应, 刘 顾, 吴承亮, 等. 不同管径碳纳米管电磁特性与吸波性能研究. 2011 中国功能材料科技与产业高层论坛, 2011: 385–388.