

静电纺丝制备磁性碳纳米复合纤维及其表征

汤营茂¹, 缪清清², 肖荔人¹, 钱庆荣², 陈庆华²

(福建师范大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 环境科学与工程学院, 福州 350007)

摘 要: 以聚丙烯腈(PAN)、乙酰丙酮铁(AAI)、N, N-二甲基甲酰胺(DMF)为原料, 采用静电纺丝-煅烧技术成功制备出磁性碳纳米复合纤维。通过 TEM 分析发现 CF900 的直径约为 130~210 nm, 磁性纳米颗粒均匀地分散在碳纳米纤维中, 并探讨了碳化温度对碳纳米复合纤维磁性能的影响。结果显示: 饱和磁化强度(M_s)和剩余磁化强度(M_r)均随温度的升高而增大, 样品 CF900 的饱和磁化强度(M_s)高达 $27.55 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, 比表面积(S_{BET})和总孔容积(V_{total})达 $354.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 0.315 mL/g 。

关 键 词: 静电纺丝; 碳纳米复合纤维; 磁性纳米颗粒; 磁性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation and Characterization of Electrospun Magnetic Carbon Composite Nanofibres

TANG Ying-Mao¹, MIAO Qing-Qing², XIAO Li-Ren¹, QIAN Qing-Rong², CHEN Qing-Hua²

(1. College of Materials Science & Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China; 2 College of Environmental Science & Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: Magnetic carbon composite nanofibres, using the mixed homogeneous solution consist of polyacrylonitrile (PAN), ferric acetylacetonate (AAI) and dimethylformamide (DMF) as raw material, were prepared by electrospinning-calcination technology. TEM analysis showed that the carbon nanofibre diameter of sample CF900 was about 130–210 nm, in which magnetic nanoparticles were uniformly distributed. The magnetic properties of carbon composite nanofibres under different carbonization temperature was also investigated. Results showed that saturation magnetization (M_s) and remanent magnetization (M_r) increased with the increase of the temperature. When carbonization temperature was 900 °C, the sample was of good magnetic property with high saturation magnetization ($M_s=27.55 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$). Moreover, the specific surface area (S_{BET}) and total pore volume (V_{total}) were up to $354.0 \text{ m}^2/\text{g}$ and 0.315 mL/g , respectively.

Key words: electrospinning; carbon composite nanofibres; magnetic nanoparticle; magnetic property

近几十年来, 飞速发展的纳米技术极大地推动了新型多功能纳米材料的研究和发展^[1]。一维纳米碳材料(如碳纳米纤维、碳纳米管、碳纳米复合材料等) 因具有独特的光学、电学、磁学及化学特性, 引

起了广泛关注和研究, 其主要应用于气体传感^[2]、超级电容器^[3-4]、场发射微电子设备^[5]、催化剂^[6-7]和锂离子电池^[8-10]等领域。目前静电纺丝被认为是制备一维复合纳米材料有效、简便的方法之一^[11-13], 可

收稿日期: 2013-11-05; 收到修改稿日期: 2013-12-09

基金项目: 福建省科技厅高校产学研重大项目(2011H6005, 2013H6007); 福建科技厅重点项目(2012H0018, 2013H0017); 福建省自然科学基金(2011J01287)

Fujian Key Project of Industry-University-Research Collaboration (2011H6005, 2013H6007); Key Project of Fujian Science and Technology Agency (2012H0018, 2013H0017); Natural Science Foundation of Fujian Province (2011J01287)

作者简介: 汤营茂(1990–), 男, 硕士研究生. E-mail: ymtang88@163.com

通讯作者: 钱庆荣, 研究员. E-mail: qrqian@fjnu.edu.cn

制备具有特殊物理、电化学及生物性能的功能纳米材料^[14-17]。

在众多功能复合纳米材料当中,具有电学和磁学性能的材料是当前热点材料之一,主要应用于制备生物医学领域中的磁转运蛋白、无膜生物燃料电池、微波吸收材料及电池装置等^[18-23]。 Fe_3O_4 纳米颗粒是一种价廉、无毒且室温下具有超顺磁性的材料^[24],通过静电纺丝技术将其引入具有电导性能的碳纳米纤维中,可制得兼具电性能和磁性能的复合材料,已有研究者采用聚苯胺(PANI)和聚吡咯(PPy)作为碳纤维前驱体制备磁性碳纳米复合纤维^[25-26],由于聚丙烯腈(PAN)具有高碳含量、高分子量和分子链高度定向的特点,是制备碳纳米纤维的优选前驱体。本研究以 PAN 为前驱体、AAI 为模板、DMF 为溶剂配制纺丝溶液,采用静电纺丝技术将其纺成 PAN/AAI 纳米复合纤维,使用 DSC-TGA 分析手段,探讨适宜的预氧化和碳化工艺条件,制备出了磁性碳纳米复合纤维,并借助 SEM、TEM、XRD 和 EDS 等分析手段对其进行表征,同时还探讨了碳化温度对磁性碳纳米复合纤维的磁性能及孔隙结构的影响。

1 实验方法

1.1 药品

聚丙烯腈(PAN, $M_w=150,000$), AR, Sigma-Aldrich; 乙酰丙酮铁(AAI, $M_w=353.17$), AR, 北京益利精细化学品有限公司; N, N-二甲基甲酰胺(DMF, $M_w=73.09$), AR, 天津市福晨化学试剂厂。

1.2 磁性碳纳米复合纤维的制备

1) 将2.0 g PAN、1.2 g AAI和34 mL DMF溶液加入到50 mL锥形瓶中,在集热式恒温加热磁力搅拌器中搅拌24 h,获得均匀的纺丝溶液。

2) 使用10 mL的注射器吸取8 mL的纺丝溶液(金属注射针头的内径为1.07 mm,针尖与圆形锡箔纸接受板之间的距离为15 cm),并在注射泵的注射速率为0.4 mL/h,纺丝电压为13 kV,纺丝温度为35℃的条件下进行静电纺丝,圆盘接受板以20 r/min的速度旋转收集纺丝纤维。

3) 先在空气中进行预氧化处理,以5℃/min的升温速率升至260℃,恒温2 h,然后再在氮气气氛中进行碳化处理,升温速率为5℃/min,在相应的碳化温度下恒温2 h,冷却至室温后得到磁性碳纳米复合纤维。

1.3 表征

采用美国TA仪器公司的SDT Q600热重分析(TGA)-差示扫描量热(DSC)联用仪分析复合纤维的热分解过程;采用日本电子株式会社的JSM-7500F

冷场发射扫描电子显微镜(SEM)和美国FEI公司的NoVaTM Nano SEM 430超高分辨率热场发射扫描电镜(SEM)观察纳米复合纤维的微观形貌;采用美国FEI公司的Tecnai G20高倍透射电子显微镜(HRTEM)-X射线能谱分析仪(EDS)分析磁性粒子的分散情况和元素组成;借助日本Rigaku公司的X射线粉末衍射仪(XRD)分析纤维的物相组成($\text{CuK}\alpha$,扫描速度为5°/min);使用英国Renishaw公司的激光显微拉曼光谱仪(inVia-Reflex)对纳米纤维的结构进行分析(激发光波长为633 nm);采用日本Bel有限公司的多站全自动比表面和孔隙度分析仪(BELSORP-mini II)获取纤维的孔结构信息;采用美国Quantum Design公司生产的MPMS-XL-7型超导量子干涉磁强计测量样品在室温下的磁性能。

2 结果和分析

2.1 热重-示差分析

图1(a)为PAN/AAI复合纳米纤维在空气中的DSC-TGA图。由TG曲线可知,在130℃之前,几乎没有发生失重;温度在130~230℃之间时,溶剂DMF开始挥发,同时PAN发生物理收缩和化学环化收缩,乙酰丙酮铁也开始熔融。由于Fe-O键的键能较小,极易发生断裂生成游离的Fe元素,游离的Fe元素随即被空气中的 O_2 氧化生成 Fe_2O_3 ,所以TG曲线上出现了近10%的失重;当温度升至230~300℃时,纤维出现10%的失重,期间复合纤维发生环化、脱氢、氧化反应,H和N元素以气体的形式去除,PAN分子链中形成稳定的梯形结构,其中Fe元素和 Fe_2O_3 对环化、脱氢、氧化反应具有催化作用;温度在300~470℃之间时,C、H、N元素与 O_2 发生反应生成气体而脱除;温度高于470℃时,PAN纤维分解完全。一般来说,预氧化温度定为260℃左右即可,不宜过高,否则PAN纤维会被熔融甚至烧蚀^[27]。图1(b)为预氧化后的纳米复合纤维在氮气氛围中的DSC-TGA图。说明100℃之前发生的失重主要来源于预氧化后纤维中水分的挥发;在100~330℃之间,复合纤维几乎没有发生重量的变化,因为经预氧化反应后,PAN纤维转变为稳定的梯形结构分子,且 Fe_2O_3 也没有发生任何化学变化;在330~580℃范围内,O、H、N元素开始以气体的形式脱除,纤维发生轻度碳化,失重率达20%;温度进一步升高时(580~1000℃),纤维进一步被碳化为无定形碳,且 Fe_2O_3 和C发生还原反应生成 Fe_3O_4 ,温度过高(900℃和1000℃)还可能产生少量的 Fe_3C 和 $\alpha\text{-Fe}$ 等磁性粒子^[1,28-30]。1000~1200℃之间,纳米复合纤维基本无物理和化学变化。

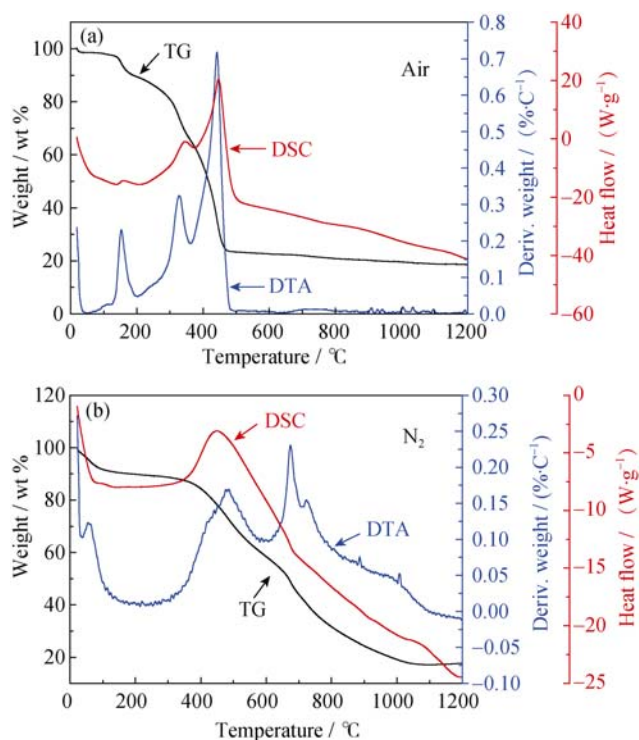


图1 PAN/AAI 复合纳米纤维(空气氛围)(a)和预氧化后的碳纳米复合纤维(氮气氛围)(b)的DSC-TGA 曲线

Fig. 1 DSC-TGA results for (a) PAN/AAI composite nanofiber in the air; (b) composite nanofiber after stabilizing treatment under the nitrogen

2.2 微观形貌分析

图2(a)为PAN/AAI复合纳米纤维的扫描电镜照片。由图可知, PAN/AAI复合材料为连续均匀的纳米复合纤维, 其直径范围为160~270 nm, 说明PAN/AAI/DMF混合溶液的可纺性较好。如图2(b)经预氧化及碳化后得到的磁性碳纳米复合纤维表面较为粗糙, 纤维出现断裂弯曲收缩现象, 且直径明显变小, 范围为140~220 nm。这主要归因于以下几个方面^[31]: 1) 高温条件下残留溶剂DMF的挥发; 2) 预氧化过程中氧基的环化加成反应; 3) C、H、O和N元素以气体形式挥发; 4) 乙酰丙酮铁的分解; 5) PAN的高温分解。

为了进一步观察磁性纳米颗粒(Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-Fe}$ 和 Fe_3C)在碳纳米纤维中的分布情况, 本研究借助高倍透射电镜对磁性碳纳米复合纤维进行表征, 测试结果如图3所示。结果表明, 磁性纳米颗粒均匀地分散在碳纤维中, 在磁性纳米颗粒周围具有明显的有序石墨碳层结构, 磁性纳米颗粒的直径约为5~15 nm (图3(d))。然而, 高倍透射电镜显示的纤维直径约为130~210 nm, 低于通过冷场扫描电镜测试得到的140~220 nm, 可能是因为SEM测试前需对磁性碳纳米复合纤维进行喷金处理, 而高倍透射电镜测试无需进行喷金前处理。

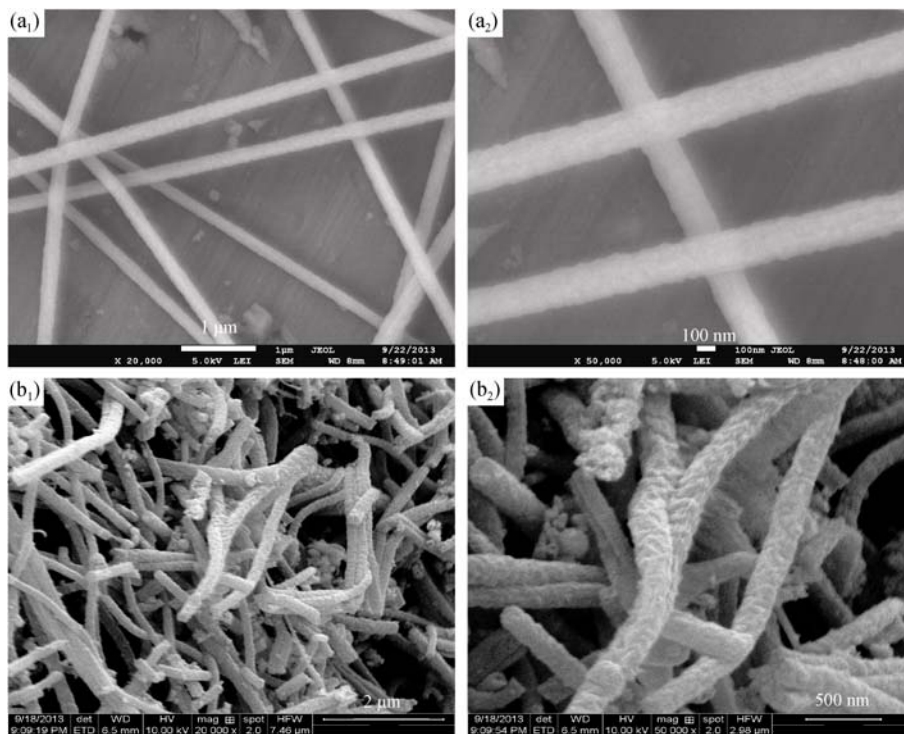


图2 PAN/AAI 复合纳米纤维(a₁, a₂)和磁性碳纳米复合纤维 CF900(b₁, b₂)的SEM 照片

Fig. 2 SEM images of as spun PAN/AAI composite nanofiber (a₁, a₂) and magnetic carbon composite nanofiber of CF900 (b₁, b₂)

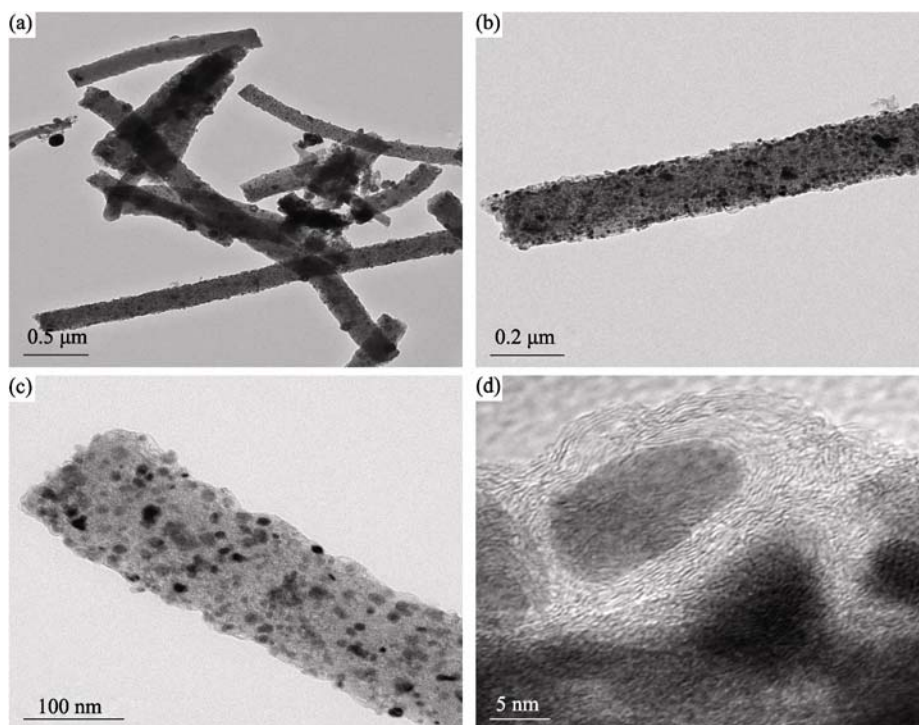


图 3 磁性碳纳米复合纤维的高倍透射电镜照片

Fig. 3 HRTEM images of magnetic carbon composite nanofiber

2.3 元素定性分析

为验证磁性碳纳米复合纤维中没有其他杂原子,本研究在对磁性碳纳米复合纤维CF900进行高倍透射电镜测试的同时,也进行了X射线能谱测试,即采用(HR)TEM和EDS联合测试。图4表明样品只有Fe、C和O元素,并没有其他杂原子,Cu元素的存在是源于在测试过程的支撑样品的铜网。

2.4 物相分析

图 5 为碳纳米复合纤维 CF500、CF600、CF700、CF800 和 CF900 的 X 射线粉末衍射图谱。从图 5 可以看出,碳纳米复合纤维 CF500 只有在 $2\theta=24^\circ$ 和

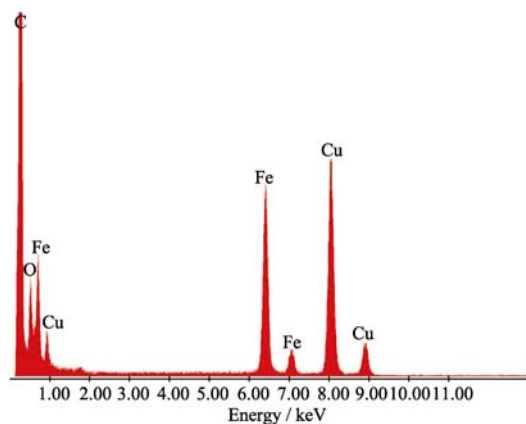


图 4 磁性碳纳米复合纤维的 X 射线能谱分析图

Fig. 4 EDS spectrum of magnetic carbon composite nanofiber

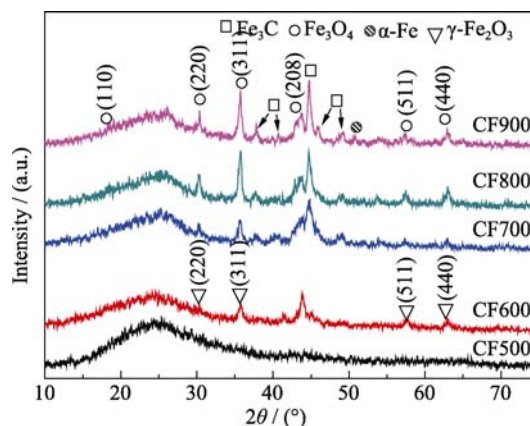


图 5 各磁性纳米复合材料的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of the samples

44° 晶面,但没有 Fe_3O_4 的衍射峰,说明碳化温度为 500°C 时,碳纳米复合纤维中并没有生成 Fe_3O_4 颗粒^[32]。当碳化温度升至 600°C 和 700°C 时,碳纳米复合纤维CF600和CF700在 30.4° 、 35.7° 、 43.5° 、 56.8° 和 62.9° 显示出微弱的衍射特征峰,分别对应于 Fe_3O_4 的(110)、(220)、(311)、(208)、(511)和(440)晶面,其中 $2\theta=30.4^\circ$ 、 35.7° 、 56.8° 和 62.9° 同样对应于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的(220)、(311)、(511)和(440)晶面,表明纳米纤维CF600和CF700中已经形成少量的 Fe_3O_4 纳米颗粒和较多的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒^[33]。随着碳化温度继续升高至 800°C ,在 $2\theta=18.1^\circ$ 出现对应于 Fe_3O_4 的

(110)晶面的衍射特征峰,且其他 Fe_3O_4 的衍射特征峰变得越来越尖锐,说明 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒被还原为 Fe_3O_4 纳米颗粒。此外,还可以观察到 $2\theta=44.8^\circ$ 处有一个衍射峰,应为 Fe_3C 的(1102)特征结晶峰,而在 $2\theta=50.8^\circ$ 处出现的是 $\alpha\text{-Fe}$ 晶面的(110)特征峰^[27]。当碳化温度进一步升高到 900°C 时, Fe_3C 和 $\alpha\text{-Fe}$ 的衍射特征峰变得更加尖锐,说明 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 进一步被C还原为 $\alpha\text{-Fe}$ 和 Fe_3C 纳米颗粒^[34-36]。

2.5 拉曼光谱分析

混层结构特征峰强度(I_G)与石墨层结构特征峰强度(I_D)的比值 R 通常被用来表示材料的石墨化程度, R 值越大,材料的石墨化程度越高^[27];石墨晶面间距 L_a 可以用方程 $L_a \approx 4.4(I_G/I_D)$ 计算得到^[37]。本研究采用拉曼光谱分析仪对碳纳米复合纤维的结构进行分析,结果如图6所示。结果表明,所有样品在 1350 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 附近均有特征峰存在,其中 1350 cm^{-1} 附近的峰是混层结构特征峰(I_G),而在 1600 cm^{-1} 附近的峰为石墨层结构特征峰(I_D)^[28]。各样品的 R 值和 L_a 值如表1所示。当碳化温度从 500°C 升至 800°C 时, R 值和 L_a 值分别从0.84增至1.02和 3.70 nm 增至 4.49 nm ,说明无序碳逐步向高度有序石墨结构转变。这是因为随着碳化温度的逐渐升高,碳纳米复合材料的石墨化程度不断增大,且碳化温度的升高会导致 Fe_3O_4 含量的增加, Fe_3O_4 对碳石墨层结构的形成具有催化作用^[38]。所以在 Fe_3O_4 的催化和高温双重作用下,碳纳米复合纤维的石墨化程度越来越高。然而,当碳化温度进一步升高到 900°C 时, R 值和 L_a 值开始变小。这是因为温度过高,C和 Fe_3O_4 发生还原反应,损耗了一定的C,所以碳纳米复合纤维的石墨化程度会有所降低。

2.6 氮气吸脱附曲线

图7为碳纳米复合纤维的 N_2 吸脱附曲线。根据IUPAC的分类^[39],磁性样品CF500的 N_2 吸脱附曲

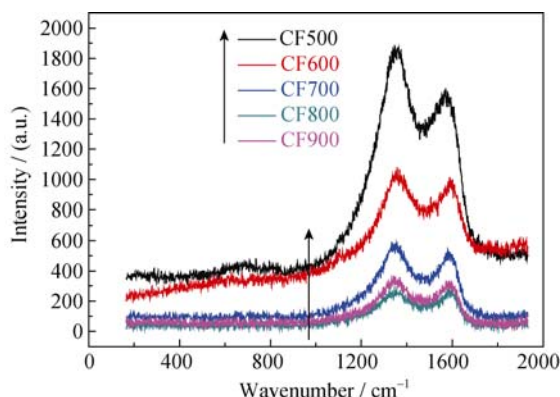


图6 各磁性碳纳米复合材料的拉曼光谱图
Fig. 6 Raman spectra of various samples

表1 各样品的石墨化程度 R 值的大小和石墨晶体晶面的 L_a 的大小

Table 1 The R values ($R=I_G/I_D$, degree of graphitization) of the carbon fibers and L_a values ($L_a \approx 4.4 \times R$) of various nanofibers

Sample	R	L_a/nm
CF500	0.84	3.70
CF600	0.92	4.05
CF700	0.93	4.09
CF800	1.02	4.49
CF900	0.94	4.14

线为II型等温线,即为非多孔性材料。随着碳化温度的升高(600°C 、 700°C 、 800°C),低相对压力条件下的 N_2 吸附量逐渐变大,且 N_2 吸脱附等温线出现明显的滞后环,说明碳纳米复合纤维中的微孔和中孔逐渐增多,这和表2中依据NLDFT方法计算得到的 V_{mic} 和 V_{mes} 结果一致。可以推测纤维的平均孔径 D_p 从 12.2 nm 减小至大,主要是因为乙酰丙酮铁和纤维的高温分解及残留溶剂DMF的挥发均能增大纤维的孔隙率。同时C和 Fe_2O_3 发生了轻度的还原反应,在一定程度上也促进了纤维孔隙的发展。当碳化温度升高(900°C)时,C和 Fe_3O_4 发生了进一步的还原反应。导致微孔和中孔转变为中孔和大孔,因此 S_{BET} 、 V_{total} 、 V_{mic} 和 V_{mes} 均变小,平均孔径 D_p 从 3.28 nm 增至 3.64 nm 。

2.7 磁性能测试

图8为磁性碳纳米复合纤维在 298 K 下获得的磁滞回线。从表3中可以看出,随着碳化温度从 500°C 增至 700°C , M_s 和 M_r 分别从 $1.02\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 和 $0.05\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 增至 $16.57\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 和 $3.53\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, H_c 也从 7.96 kA/m 增大为 16.00 kA/m 。这是因为温度的升高会导致碳的损耗,且 Fe_2O_3 与C逐渐发生还原反应生成 Fe_3O_4 颗粒, Fe_3O_4 纳米颗粒不断增多,在碳纳米复合纤维中所占的比例将大大增加,从而导致 M_s 迅速增大^[38]。当碳温度继续升至 $800\sim 900^\circ\text{C}$ 时,纤维中将产生 M_s 更高的 $\alpha\text{-Fe}$ 和 Fe_3C ,所以磁性碳纳米复合纤维的 M_s 分别升高至 $22.87\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 和 $27.55\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, H_c 也相应地升高为 19.90 kA/m ^[40-41],但仍远低于纯 Fe_3O_4 的 M_s ^[42]。这是因为碳在 Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-Fe}$ 和 Fe_3C 纳米颗粒上形成了包覆层,减弱了磁性纳米颗粒相互间的作用力,导致磁性碳纳米复合纤维的 M_s 显著降低^[43]。然而,磁性碳纳米复合纤维的 M_s 足以满足废水处理中的固液分离的需要,且有望于应用微波吸收材料^[44-46]、电池^[47]等领域。

3 结论

1) 以PAN为模板,乙酰丙酮铁为前驱体,DMF

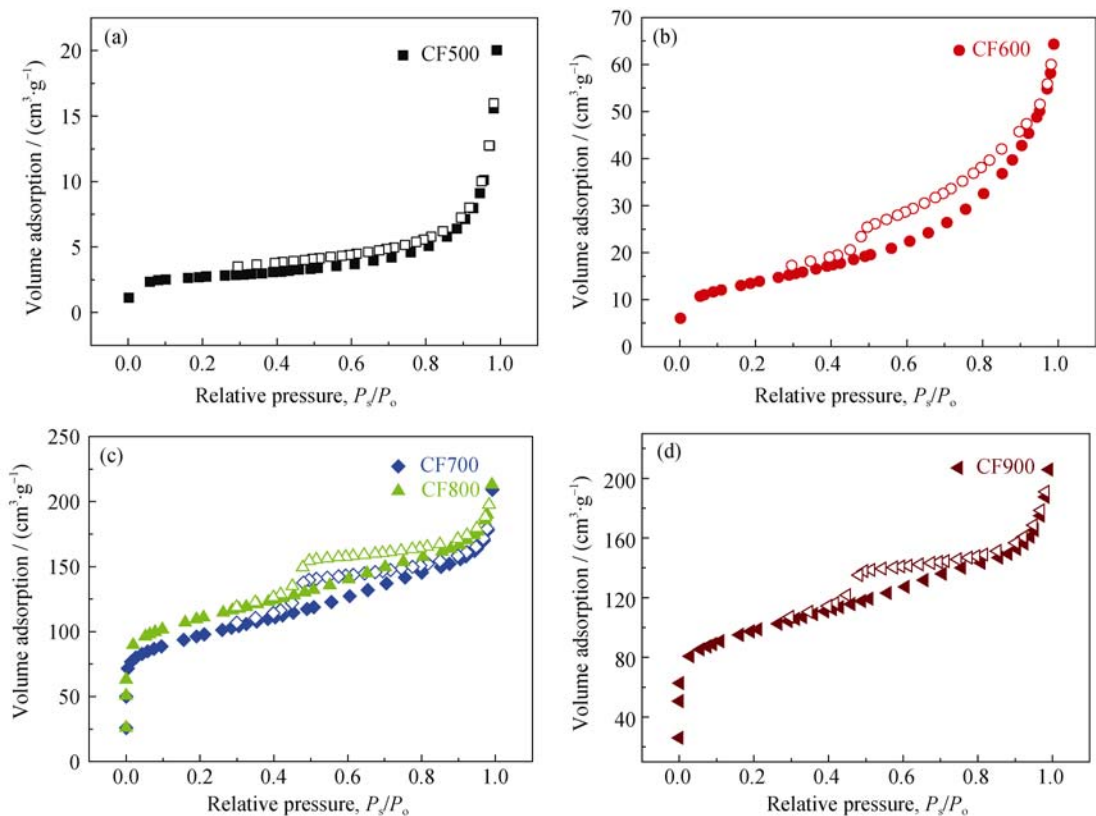


图 7 各磁性碳纳米复合材料的氮气吸附脱附曲线(实心符号: 吸附支, 空心符号: 脱附支)

Fig. 7 N_2 adsorption-desorption isotherms of (a) CF500; (b) CF600; (c) CF700, CF800; (d) CF900 (Closed symbol: adsorption, open symbol: desorption)

表 2 碳纳米复合纤维的表面积和孔容

Table 2 Surface areas and pore volumes of various magnetic carbon nanofibers

Sample ID	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{total}/(mL \cdot g^{-1})$	D_p/nm	NLDFT		
				$V_t/(mL \cdot g^{-1})$	$V_{mic}/(mL \cdot g^{-1})$	$V_{mes}/(mL \cdot g^{-1})$
CF500	10.0	0.031	12.2	0.030	0.002	0.028
CF600	48.8	0.099	8.15	0.096	0.010	0.086
CF700	351.1	0.317	3.61	0.302	0.110	0.192
CF800	400.1	0.328	3.28	0.308	0.129	0.179
CF900	354.0	0.315	3.56	0.296	0.120	0.176

Note: V_t , V_{mic} , V_{mes} are calculated based on NLDFT method

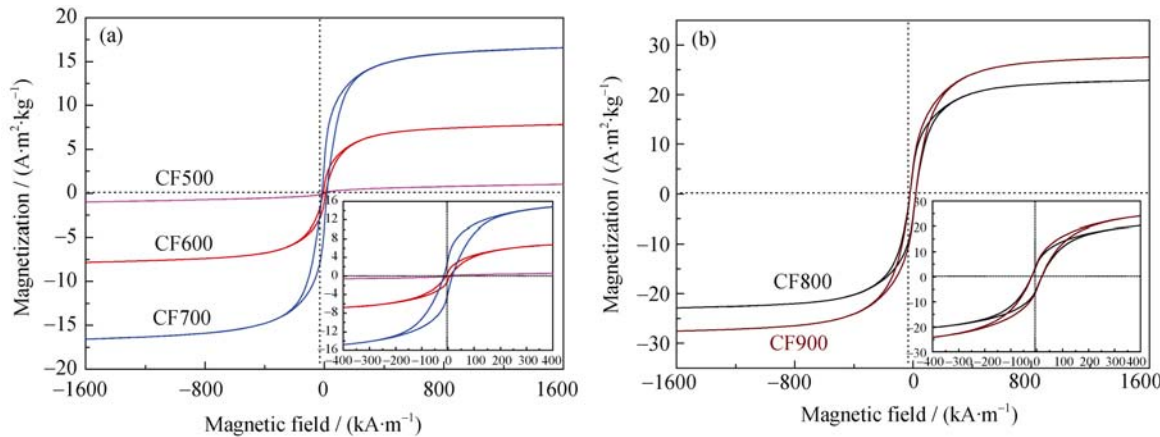


图 8 CF500、CF600、CF700(a)和 CF800、CF900(b)的磁滞回线图

Fig. 8 Magnetic hysteresis loops of (a) CF500, CF600, CF700 and (b) CF800, CF900

表 3 各磁性碳纳米复合纤维在 298 K 下的 M_s 、 M_r 和 H_c 值
Table 3 M_s , M_r and H_c of magnetic carbon composite nanofibres at 298 K

Sample	$M_s/(\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1})$	$M_r/(\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1})$	$H_c/(\text{kA} \cdot \text{m}^{-1})$
CF500	1.02	0.05	7.96
CF600	7.83	0.83	7.96
CF700	16.57	3.53	16.00
CF800	22.87	4.65	19.90
CF900	27.55	5.10	19.90

为溶剂配制静电纺丝溶液, 借助静电纺丝技术获得 PAN/AAI 复合纳米纤维, 并采用 DAC-TGA 分析手段确定预氧化温度和碳化温度, 经过适宜的预氧化和碳化处理后, 成功制备出了磁性碳纳米复合纤维。

2) SEM 测试结果显示: 磁性碳纳米复合材料为均匀、连续的纳米纤维; 通过 (HR)TEM 分析发现试样 CF900 的直径范围为 130~210 nm, 磁性纳米颗粒 (Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-Fe}$ 和 Fe_3C) 均匀地分散在碳纳米纤维中, 且磁性纳米颗粒周围显现出有序的石墨层结构。

3) 采用振动样品磁强计对磁性纳米复合纤维的磁性能进行研究, 发现 M_s 和 M_r 均随着碳化温度的升高而增大, 碳化温度为 900℃ 时, 样品 CF900 的 M_s 、 M_r 和 H_c 分别达到 $27.55 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 、 $5.10 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 和 19.90 kA/m , 且 S_{BET} 和 V_{total} 达到 $354.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 0.315 mL/g , 有望应用于废水处理、微波吸收和电池等领域。

参考文献:

- [1] BAYAT M, YANG H, KO F. Electromagnetic properties of electrospun Fe_3O_4 /carbon composite nanofibers. *Polymer*, 2011, **52**(7): 1645–1653.
- [2] JANG J, BAE J. Carbon nanofiber/polypyrrole nanocable as toxic gas sensor. *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 2007, **122**(1): 7–13.
- [3] HONDA K, YOSHIMURA M, KAWAKITA K, *et al.* Electrochemical characterization of carbon nanotube/nanohoneycomb diamond composite electrodes for a hybrid anode of Li-ion battery and super capacitor. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**(4): A532–A541.
- [4] FUTABA D N, HATA K, YAMADA T, *et al.* Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes. *Nat. Mater.*, 2006, **5**(12): 987–994.
- [5] TEO K, CHHOWALLA M, AMARATUNGA G, *et al.* Field emission from dense, sparse, and patterned arrays of carbon nanofibers. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(11): 2011–2013.
- [6] PARK C, BAKER R T K. Catalytic behavior of graphite nanofiber supported nickel particles. 2. The influence of the nanofiber structure. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**(26): 5168–5177.
- [7] STEIGERWALT E S, DELUGA G A, CLIFFEL D E, *et al.* A Pt-Ru/graphitic carbon nanofiber nanocomposite exhibiting high relative performance as a direct-methanol fuel cell anode catalyst. *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**(34): 8097–8101.
- [8] WU M S, LEE J T, CHIANG P C J, *et al.* Carbon-nanofiber composite electrodes for thin and flexible lithium-ion batteries. *J. Mater. Sci.*, 2007, **42**(1): 259–265.
- [9] YOON S H, PARK C W, YANG H, *et al.* Novel carbon nanofibers of high graphitization as anodic materials for lithium ion secondary batteries. *Carbon*, 2004, **42**(1): 21–32.
- [10] WANG X X, WANG J N, CHANG H, *et al.* Preparation of short carbon nanotubes and application as an electrode material in Li-ion batteries. *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**(17): 3613–3618.
- [11] ALVAREZ W, KITTYANAN B, BORGNA A, *et al.* Synergism of Co and Mo in the catalytic production of single-wall carbon nanotubes by decomposition of CO. *Carbon*, 2001, **39**(4): 547–558.
- [12] MAIYALAGAN T, VISWANATHAN B. Template synthesis and characterization of well-aligned nitrogen containing carbon nanotubes. *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **93**(2): 291–295.
- [13] KIM C, YANG K. Electrochemical properties of carbon nanofiber web as an electrode for supercapacitor prepared by electrospinning. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(6): 1216–1218.
- [14] ZHANG D, KARKI A B, RUTMAN D, *et al.* Electrospun polyacrylonitrile nanocomposite fibers reinforced with Fe_3O_4 nanoparticles: Fabrication and property analysis. *Polymer*, 2009, **50**(17): 4189–4198.
- [15] KEDEM S, SCHMIDT J, PAZ Y, *et al.* Composite polymer nanofibers with carbon nanotubes and titanium dioxide particles. *Langmuir*, 2005, **21**(12): 5600–5604.
- [16] TAN S T, WENDORFF J H, PIETZONKA C, *et al.* Biocompatible and biodegradable polymer nanofibers displaying superparamagnetic properties. *ChemPhysChem*, 2005, **6**(8): 1461–1465.
- [17] CHOI S W, JO S M, LEE W S, *et al.* An electrospun poly(vinylidene fluoride) nanofibrous membrane and its battery applications. *Adv. Mater.*, 2003, **15**(23): 2027–2032.
- [18] KATZ E, WILLNER I, KOTLYAR A B. A non-compartmentalized glucose | O_2 biofuel cell by bioengineered electrode surfaces. *J. Electroanal. Chem.*, 1999, **479**(1): 64–68.
- [19] PARDO-YISSAR V, KATZ E, WASSERMAN J, *et al.* Acetylcholine esterase- labeled CdS nanoparticles on electrodes: photoelectrochemical sensing of the enzyme inhibitors. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**(3): 622–623.
- [20] OHLAN A, SINGH K, CHANDRA A, *et al.* Microwave absorption properties of conducting polymer composite with

- barium ferrite nanoparticles in 12.4–18. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(5): 053114–053114–3.
- [21] KAZANTSEVA N E, VILČÁKOVÁ J, KŘESÁLEK V, *et al.* Magnetic behaviour of composites containing polyaniline-coated manganese- zinc ferrite. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2004, **269**(1): 30–37.
- [22] SINGH K, OHLAN A, SAINI P, *et al.* Poly (3, 4-ethylene-dioxythiophene) γ -Fe₂O₃ polymer composite-super paramagnetic behavior and variable range hopping 1D conduction mechanism-synthesis and characterization. *Polym. Adv. Technol.*, 2008, **19**(3): 229–236.
- [23] WILSON J, PODDAR P, FREY N, *et al.* Synthesis and magnetic properties of polymer nanocomposites with embedded iron nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, 2004, **95**(3): 1439–1443.
- [24] KIM Y H, PARK S J. Roles of nanosized Fe₃O₄ on supercapacitive properties of carbon nanotubes. *Curr. Appl. Phys.*, 2011, **11**(3): 462–466.
- [25] YANG C, DU J, PENG Q, *et al.* Polyaniline/Fe₃O₄ nanoparticle composite: synthesis and reaction mechanism. *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**(15): 5052–5058.
- [26] ZHANG H, ZHONG X, XU J J, *et al.* Fe₃O₄/polypyrrole/Au nanocomposites with core/shell/shell structure: synthesis, characterization, and their electrochemical properties. *Langmuir*, 2008, **24**(23): 13748–13752.
- [27] ZHANG T, HUANG D, YANG Y, *et al.* Influence of iron (III) acetylacetonate on structure and electrical conductivity of Fe₃O₄/carbon composite nanofibers. *Polymer*, 2012, **53**(26): 6000–6007.
- [28] LEE J, PARK K Y, KANG S Y, *et al.* Synthesis and characterization of magnetically active carbon nanofiber/iron oxide composites with hierarchical pore structures. *Nanotechnology*, 2008, **19**(45): 455612.
- [29] WANG Y G, KORAI Y, MOCHIDA I, *et al.* Modification of synthetic mesophase pitch with iron oxide, Fe₂O₃. *Carbon*, 2001, **39**(11): 1627–1634.
- [30] KABURAGI Y, HISHIYAMA Y, Oka H, *et al.* Growth of iron clusters and change of magnetic property with carbonization of aromatic polyimide film containing iron complex. *Carbon*, 2001, **39**(4): 593–603.
- [31] ZHOU Z, LAI C, ZHANG L, *et al.* Development of carbon nanofibers from aligned electrospun polyacrylonitrile nanofiber bundles and characterization of their microstructural, electrical, and mechanical properties. *Polymer*, 2009, **50**(13): 2999–3006.
- [32] BABU V S, SEEHRA M. Modeling of disorder and X-ray diffraction in coal-based graphitic carbons. *Carbon*, 1996, **34**(10): 1259–1265.
- [33] 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.
- [34] KRAUPNER A, ANTONIETTI M, PALKOVITS R, *et al.* Mesoporous Fe₃C sponges as magnetic supports and as heterogeneous catalyst. *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**(29): 6019–6022.
- [35] BALTUŠNIKAS A, LEVINSKAS R. XRD analysis of carbide phase in heat resistant steels. *Mater. Sci.*, 2006, **12**(3): 192–198.
- [36] YANG Y, GUO Z, ZHANG H, *et al.* Electrospun magnetic carbon composite fibers: synthesis and electromagnetic wave absorption characteristics. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, **127**(6): 4288–4295.
- [37] KNIGHT D S, WHITE W B. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. *J. Mater. Res.*, 1989, **4**(2): 385–393.
- [38] INAGAKI M, OKADA Y, Vignal V, *et al.* Graphite formation from a mixture of Fe₃O₄ and polyvinylchloride at 1000 °C. *Carbon*, 1998, **36**(11): 1706–1708.
- [39] GREGG S J, SING K S W. Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd edition, London: Academic Press, 1982: 195–288.
- [40] SCHNEEWEISS O, ZBORIL R, PIZUROVA N, *et al.* Novel solid-state synthesis of α -Fe and Fe₃O₄ nanoparticles embedded in a MgO matrix. *Nanotechnology*, 2006, **17**(2): 607–616.
- [41] YANG H, OGAWA T, HASEGAWA D, *et al.* Shape-controlled synthesis of Fe nanoparticles with high-M_s via modest-temperature reduction method. *Phys. Status Solidi A*, 2007, **204**(12): 4013–4016.
- [42] HUANG Z, TANG F. Preparation, structure, and magnetic properties of mesoporous magnetite hollow spheres. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2005, **281**(2): 432–436.
- [43] WANG J, CHEN Q, ZENG C, *et al.* Magnetic-field-induced growth of single-crystalline Fe₃O₄ nanowires. *Adv. Mater.*, 2004, **16**(2): 137–140.
- [44] FAN Y, YANG H, LIU X, *et al.* Preparation and study on radar absorbing materials of nickel-coated carbon fiber and flake graphite. *J. Alloy. Compd.*, 2008, **461**(1): 490–494.
- [45] ZHAO N, ZOU T, SHI C, *et al.* Microwave absorbing properties of activated carbon-fiber felt screens (vertical-arranged carbon fibers) /epoxy resin composites. *Mater. Sci. Eng. B*, 2006, **127**(2): 207–211.
- [46] QING Y, ZHOU W, JIA S, *et al.* Electromagnetic and microwave absorption properties of carbonyl iron and carbon fiber filled epoxy/silicone resin coatings. *Appl. Phys. A*, 2010, **100**(4): 1177–1181.
- [47] WANG L, YU Y, CHEN P, *et al.* Electrospinning synthesis of C/Fe₃O₄ composite nanofibers and their application for high performance lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2008, **183**(2): 717–723.