

## 碳纳米管/四氧化三铁复合材料的磁性能和电催化性能

侯翠岭, 李铁虎, 赵廷凯, 张 薇, 刘乐浩, 张文娟

(西北工业大学 材料学院, 西安 710072)

**摘 要:** 采用水热法制备碳纳米管(MWCNT)/四氧化三铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )复合材料, 运用透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)、傅立叶红外吸收光谱(FTIR)、振动样品磁强计(VSM)以及循环伏安法等对复合材料的微观结构、磁性能以及电化学反应进行研究和分析。结果表明: 在 MWCNT/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料中, 磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒能够对 MWCNTs 表面较好的包覆, 实现了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  对 MWCNTs 的表面修饰;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  含量(质量分数)为 62.5%的复合材料容易被磁化, 常温下其饱和磁化强度( $M_s$ )为  $35.89 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ , 矫顽力( $H_c$ )为  $0.19 \text{ A/m}$ , 表现出良好的顺磁性; MWCNTs/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  修饰玻碳(GC)电极对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的电化学响应具有良好的促进作用, 使其氧化还原过电位升高, 氧化峰值电流显著增强。

**关键词:** 碳纳米管; 四氧化三铁; 磁性能; 电催化性能

**中图分类号:** O657.1; O614.81

**文献标志码:** A

## Magnetic and electrocatalytic properties of multi-walled carbon nanotube/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ composites

HOU Cui-ling, LI Tie-hu, ZHAO Ting-kai, ZHANG Wei, LIU Le-hao, ZHANG Wen-juan

(School of Materials and Engineering Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** Multi-walled carbon nanotube (MWCNT)/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  composites were prepared via a chemical synthesis-hydrothermal treatment method. The microstructure, magnetic and electrocatalytic properties of MWCNT/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  were investigated using transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), vibrating sample magnetometer (VSM) and cyclic voltammograms method. The results indicate that the surfaces of MWCNTs are enwrapped with magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles, and the as-prepared MWCNT/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  composites (62.5%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) with saturation magnetization ( $M_s$ ) of  $35.89 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$  and coercive force ( $H_c$ ) of  $0.19 \text{ A/m}$  have good paramagnetism at room temperature. The glass-carbon (GC) electrode modified with MWCNT/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  has good electrocatalytic response towards  $\text{H}_2\text{O}_2$ , and the redox overpotential increases and the oxidation peak current enhances.

**Key words:** multi-walled carbon nanotube (MWCNT);  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles; magnetic property; electrocatalytic property

随着科学技术的迅猛发展, 纳米材料以其独特的物理性能, 越来越多地引起人们的广泛关注。纳米四氧化三铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )具有优异的磁性能, 已经应用到许多领域, 诸如: 磁性液体、生物传感器、微波吸收、电催化和催化剂等<sup>[1-5]</sup>。碳纳米管(CNTs)具有独特的一维

结构<sup>[6-7]</sup>, 除了具有小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应外, 还具有良好的导电性、化学稳定性和电催化性能<sup>[8-11]</sup>。由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒自身存在不易长期储存、易团聚等缺点, 使其在实际应用中受到很大限制。MWCNTs/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米复合

**基金项目:** 中国高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20096102120016, 20116102110014); 中国航天科技创新基金资助项目(CASC200906); 陕西省自然科学基金资助项目(2009GM6001-1); 西北工业大学基础研究基金资助项目(JC201030)

**收稿日期:** 2011-03-13; **修订日期:** 2011-11-14

**通信作者:** 赵廷凯, 副教授, 博士, 电话: 029-88460337; E-mail: ztk@nwpu.edu.cn, zhclxw@126.com

材料有效地克服了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的上述缺点, 而且还保留了 CNTs 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒各自的优点, 扩大了其在电化学领域的应用范围<sup>[12]</sup>。目前, 利用  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  修饰电极对生物分子的电催化作用进行检测引起人们的极大兴趣。王鹏等<sup>[13]</sup>采用电化学电位介跃技术(CA)制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子具有类似天然过氧化物酶活性, 对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的还原过程具有很好的电催化性能, 是很好的电化学传感器。WANG 等<sup>[14]</sup>经研究发现, 通过控制 Pt 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  大小和形状, 能够最大限度地提高哑铃型结构 Pt- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒电化学催化活性。GAO 等<sup>[15]</sup>发现纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  具有辣根过氧化酶的活性, 能够催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生氧化还原反应, 并采用分光光度法检测了酸雨中的  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。

为了改善  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的催化活性、催化效率及稳定性, 本文作者采用水热法, 以多壁碳纳米管(MWCNTs)为载体, 制备出 MWCNT/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料, 并对其微观结构、磁性能和电化学催化性能进行了分析和研究。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

MWCNTs: 纯度>95%, 平均直径 25 nm(清华大学南风粉体中心生产);  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 天津市福晨化学试剂厂生产),  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 派尼化学试剂厂生产), 十二烷基苯磺酸钠(分析纯, 天津致远化学试剂有限公司生产)。浓硫酸、浓硝酸、氢氧化钠、无水乙醇均为分析纯, 购自国药集团陕西化学试剂有限公司。

### 1.2 实验方法

MWCNTs 的预处理: 称取 0.2 g 原始 MWCNTs 加入 100 mL 浓硫酸和浓硝酸(体积比 3:1)的混合溶液中, 60 °C 下超声处理 4 h, 过滤, 并用去离子水反复洗涤至中性。最后把所得的黑色沉淀物在 90 °C 下真空干燥至恒重, 研磨待用。

MWCNT/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料的制备<sup>[16]</sup>: 称取 1.353 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 0.695 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  配制成 250 mL 溶液, 加入 100 mg 酸处理的 MWCNTs, 室温下超声分散 0.5 h, 得黑色悬浮液。通氮气保护, 并在磁力搅拌下将黑色悬浮液升温至 50 °C, 反应 0.5 h 后, 再升温至 65 °C, 滴加 6 mol/L 的 NaOH 溶液, 调节悬浮液至 pH>12, 然后反应 1 h 后, 继续升温至 85 °C, 加入

0.25 g 十二烷基苯磺酸钠, 在搅拌下冷却至常温。过滤, 得到沉淀物, 用去离子水洗涤至中性。将所得产物真空干燥、研磨, 用磁铁分离出 MWCNT/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  软磁性复合材料。

MWCNTs/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  修饰玻碳(GC)电极的制备<sup>[17]</sup>: 将 GC 电极( $d=3$  mm)用 0.050  $\mu\text{m}$  粒度氧化铝粉抛光, 然后在丙酮、无水乙醇和去离子水中依次超声清洗 2~3 min, 红外灯下烘干。将 MWCNTs/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的无水乙醇悬浮液超声 20 min, 分散均匀后, 用微量注射器吸取 2.0  $\mu\text{L}$  悬浮液滴涂在处理好的 GC 电极表面, 红外灯下烘干、冷却, 制得 MWCNTs/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /GC 修饰电极。裸 GC 电极为实验比较电极。

### 1.3 测定与表征

采用透射电子显微镜(TEM, JEM-100CXII, 日本电子公司)对 MWCNTs/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料微观形貌、结构特征进行分析; 利用晶体形成的 X 射线衍射(XRD, X'Pert Pro, 荷兰 PANalytical 公司, 铜靶,  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ), 测定样品的物相组成; 运用傅里叶变换红外光谱仪(Tenson 27, 德国 Bruker 公司)测试样品的 FTIR 光谱图, KBr 压片法制样; 采用振动样品磁强计(VSM, LakeShore-7307, 美国 LakeShore 公司)测量样品的静态磁滞回线, 获得典型磁参数(饱和磁化强度  $M_s$ 、矫顽力  $H_c$  等); 运用 CHI650C 型电化学工作站(中国上海辰华仪器有限公司)分析样品的电化学性能; 电化学测量采用三电极系统(参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂丝电极, 工作电极为玻碳电极)进行测试分析。MWCNTs/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  含量的测定方法: 取质量为  $m_1$  的样品, 用过量的浓盐酸浸泡 3 h 后过滤, 用去离子水反复洗涤至中性后干燥, 称得 MWCNTs 的质量为  $m_2$ , 则样品中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的含量为  $c=[(m_1-m_2)/m_1] \times 100\%$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TEM 分析

图 1 所示为酸处理的 MWCNTs 和 MWCNT/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料的 TEM 像。从图 1(a)可以看出, 经混酸处理的 MWCNTs 已经很难发现催化剂、无定型碳等杂质粒子, MWCNTs 间几乎没有团聚, 管壁薄且有明显的凹凸起伏, 比表面积大, 端帽打开, 内腔通畅。从图 1(b)可以看出, 在中空的 MWCNTs 外表面吸附有很多  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  黑色颗粒, 颗粒呈球状且粒径较小。吸附  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的 MWCNTs 相互缠绕, 形成网状结构, 改

善了颗粒之间及颗粒内部的物理接触,增大了电极比表面积,从而可以提高电化学反应的反应效率。

## 2.2 XRD 分析

图2所示为MWCNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>复合材料的XRD谱。

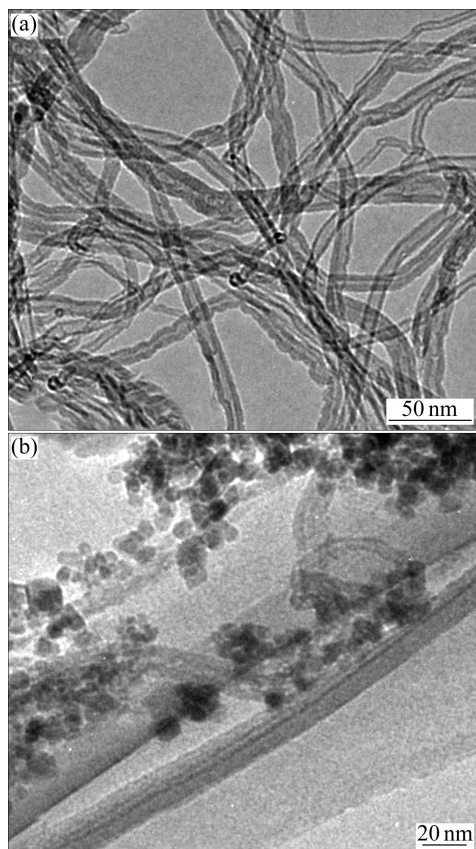


图1 酸处理的MWCNTs和MWCNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>复合材料的TEM像

Fig. 1 TEM images of acid-treated MWCNTs (a) and MWCNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites (b)

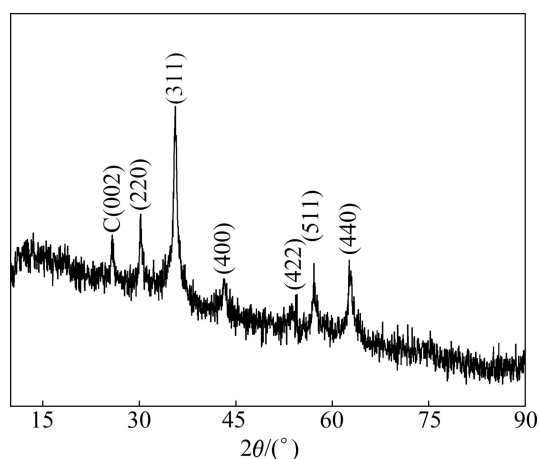


图2 MWCNTs/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>复合材料的XRD谱

Fig. 2 XRD pattern of MWCNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites

从图2可以看出,在 $2\theta$ 为 $30.3^\circ$ 、 $35.6^\circ$ 、 $43.2^\circ$ 、 $53.8^\circ$ 、 $57.2^\circ$ 和 $62.8^\circ$ 的位置出现衍射峰( $2\theta$ 为 $35.6^\circ$ 处的峰最强),分别对应Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)6个晶面。在 $2\theta$ 为 $26.4^\circ$ 也出现衍射峰,它是石墨碳的特征衍射峰(002),这表明包覆Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒的MWCNTs中的碳仍是石墨结构。这与前面TEM分析结果相吻合。从图2还可以看出,除Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和石墨之外没有发现任何其他物相,这说明MWCNTs表面所包覆Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒的纯度较高。

## 2.3 FTIR 分析

图3所示为酸处理后的MWCNTs和MWCNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>复合材料的FTIR谱。比较MWCNTs和MWCNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的两条谱线,可以发现MWCNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>谱线中 $567\text{ cm}^{-1}$ 处有一处较强的Fe—O伸缩弯曲振动峰,表明复合材料中存在Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒,这与XRD分析结果相符合。从图3还可以看出,在 $3446$ 和 $3417\text{ cm}^{-1}$ 处是由吸附的结晶水中—OH振动和MWCNTs经混酸预处理引入的—OH振动共同引起的强宽吸收峰,在 $1632$ 和 $1630\text{ cm}^{-1}$ 处是由—COO—基团中的C=O伸缩振动引起的吸收峰,在 $1595$ 和 $1587\text{ cm}^{-1}$ 处是由石墨结构中的C=C伸缩振动引起的较强吸收峰,在 $1385\text{ cm}^{-1}$ 处是由—CH<sub>3</sub>弯曲振动引起的吸收峰,在 $1355$ 和 $1010\text{ cm}^{-1}$ 处是由—CH<sub>3</sub>、C—O—CH<sub>3</sub>和C—O伸缩振动引起的吸收峰。这说明经混酸处理后在MWCNTs的表面引入了含氧官能团,并且这些官能团将以化学键或者配位键的形式与溶液

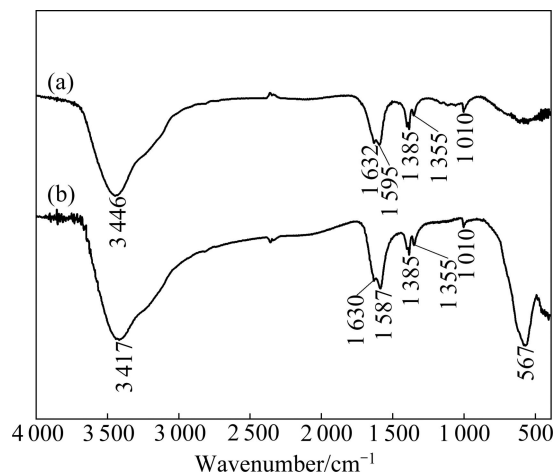


图3 酸处理MWCNTs和MWCNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>复合材料的FTIR谱

Fig. 3 FTIR spectra of acid-treated MWCNTs (a) and MWCNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites (b)

中的活性组分相互作用<sup>[18]</sup>, 为纳米颗粒的形核、生长提供了有利的条件。

## 2.4 磁性能分析

图 4 所示为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒和  $\text{MWCNTs}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料的磁滞回线图。磁滞回线是反映材料磁性能的重要特征曲线之一。由图 4 可以看出, 常温下用 VSM 测得  $\text{MWCNT}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料(经测定  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  含量为 62.5%)的饱和磁化强度( $M_s$ )为  $35.89 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ , 剩磁( $M_r$ )和矫顽力( $H_c$ )分别为  $0.18 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$  和  $0.19 \text{ A/m}$ , 均接近于零, 磁滞回线狭窄, 磁滞损耗小, 表明  $\text{MWCNT}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料呈顺磁性<sup>[19]</sup>。通过比较  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒和  $\text{MWCNT}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料的两条磁滞回线, 发现  $\text{MWCNT}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料的磁滞回线曲率小, 即  $\text{MWCNT}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料的磁化率  $\chi$ (或磁导率  $\mu$ )小, 说明  $\text{MWCNT}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料不如  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒容易被磁化。另外,  $\text{MWCNT}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料的饱和磁化强度较低(见表 1), 这是因为  $\text{MWCNTs}$  本身几乎没有磁性,  $\text{MWCNT}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料之所以呈现良好的磁性能, 主要归功于  $\text{MWCNTs}$  表面包覆  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的磁性能。

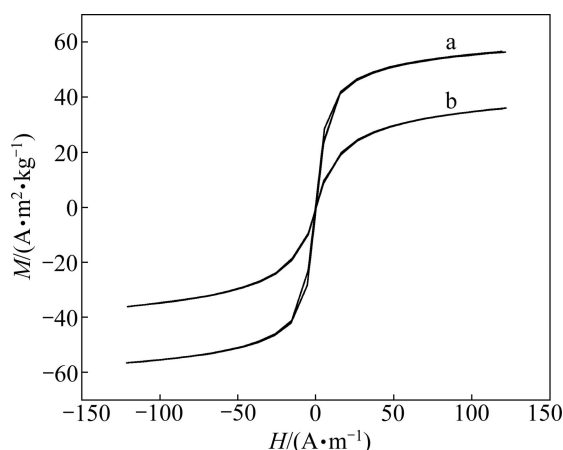


图 4  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒和  $\text{MWCNT}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料的磁滞回线

Fig. 4 Magnetic hysteresis curves of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles (a) and  $\text{MWCNT}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  composites (b)

表 1  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒和  $\text{MWCNT}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料的磁性参数

Table 1 Magnetization parameters for  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{MWCNT}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  composites

| Sample                               | $M_s/(\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1})$ | $M_r/(\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1})$ | $H_c/(\text{A}\cdot\text{m}^{-1})$ |
|--------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------|
| $\text{Fe}_3\text{O}_4$              | 57.95                                              | 1.44                                               | 0.27                               |
| $\text{MWCNT}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ | 35.89                                              | 0.18                                               | 0.19                               |

## 2.5 电催化性能分析

图 5 所示为裸 GC 电极和  $\text{MWCNT}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  修饰 GC 电极在  $40 \text{ mmol/L H}_2\text{O}_2$  磷酸缓冲液( $\text{pH} = 6.8$ )的循环伏安曲线( $40 \text{ mV/s}$ )。从图 5 可以看出, 在裸 GC 电极上几乎看不到氧化还原峰, 析氢峰( $0.31 \text{ V}$ )的峰电流也比较小, 峰形相对较差。而  $\text{MWCNTs}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  修饰 GC 电极在  $0.53 \text{ V}$  附近存在宽的氧化峰, 这可能是由于磁性  $\text{MWCNTs}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米复合材料具有巨大的比表面积, 大幅度地增加了  $\text{H}_2\text{O}_2$  与电极之间的接触面积, 提高了电极传递电子的效率, 增大了电极反应的交换电流密度。并且氧化峰比较宽泛, 这可能是由于  $\text{MWCNTs}$  在电极表面形成双电层电容<sup>[20-21]</sup>与氧化峰叠加所致。还原峰不明显, 说明在  $\text{MWCNTs}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  修饰 GC 电极上的氧化还原反应可逆性较差, 同时也表明  $\text{MWCNTs}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  修饰 GC 电极对  $\text{H}_2\text{O}_2$  中的氧化反应具有明显的电化学催化作用。另外,  $\text{MWCNTs}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  修饰 GC 电极的析氢峰( $-0.24 \text{ V}$ )电流明显增加, 且峰形尖锐。电位窗口向较正的区域移动。因此,  $\text{MWCNTs}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  修饰 GC 电极对  $\text{H}_2\text{O}_2$  具有良好的电化响应和催化活性。

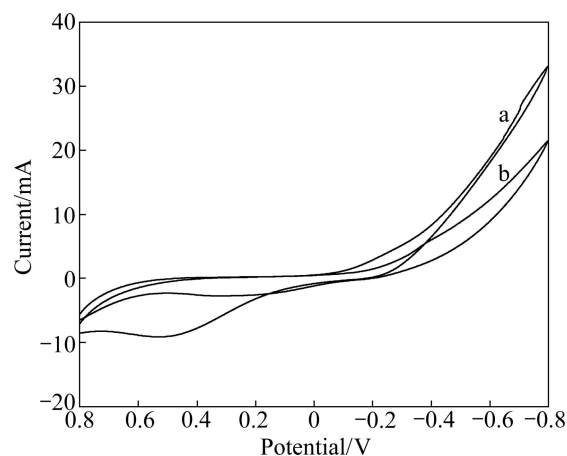


图 5 裸 GC 电极和  $\text{MWCNT}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  修饰 GC 电极在  $40 \text{ mmol/L H}_2\text{O}_2$  磷酸缓冲液( $\text{pH}=6.8$ )的循环伏安曲线( $40 \text{ mV/s}$ )

Fig. 5 CV curves of bare GCE (a) and  $\text{MWCNT}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GCE}$  (b) in phosphate buffer ( $\text{pH}=6.8$ ) with  $40 \text{ mmol/L H}_2\text{O}_2$  at scanning rate of  $40 \text{ mV/s}$

图 6 所示为  $\text{MWCNT}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  修饰 GC 电极在  $40 \text{ mmol/L H}_2\text{O}_2$  磷酸缓冲液( $\text{pH}=6.8$ )中不同扫描速率下的循环伏安曲线。由图 6 可以看出, 随着扫描速率的增大, 氧化峰电流( $I_{pa}$ )明显增大, 氧化峰电位( $E_{pa}$ )正移, 电位窗口变得更加平宽, 氢氧过电位增大,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的氧化还原电流随着扫描速率的增加而增大, 再次说明

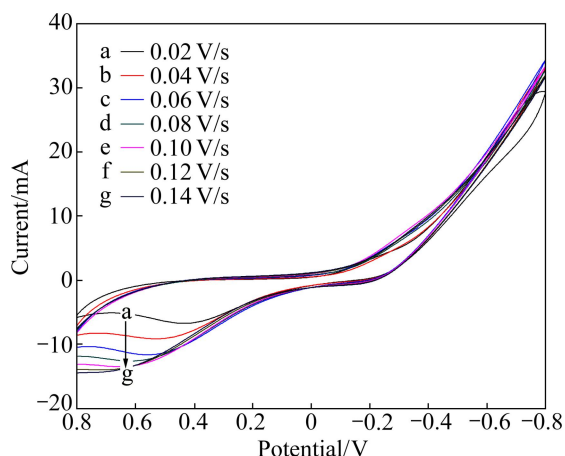


图6 MWCNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 修饰 GC 电极在 40 mmol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 磷酸缓冲液(pH=6.8)中不同扫描速率下的循环伏安曲线

Fig. 6 CV curves of MWCNTs/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GCE in phosphate buffer with 40 mmol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at various scan rates

MWCNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 修饰 GC 电极对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 具有良好的电催化性能。

### 3 结论

1) 以混酸氧化处理得到的羟基化 MWCNTs 作为原材料, 采用水热法制备出 MWCNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料, 实现了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对 MWCNTs 表面的有效包覆, 改善了颗粒之间及颗粒内部的物理接触, 增大了比表面积, 为电化学反应提供了良好的环境。

2) MWCNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 含量为 62.5%)复合材料的饱和磁化强度( $M_s$ , 35.89 A·m<sup>2</sup>/kg)较 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒(57.95 A·m<sup>2</sup>/kg)低, 剩磁( $M_r$ )和矫顽力( $H_c$ )接近于零, 磁滞回线狭窄, 磁滞损耗小, 呈现出良好的顺磁性。

3) 利用循环伏安法对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在 MWCNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 修饰 GC 电极上的电化学反应行为研究后发现, MWCNTs/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 修饰 GC 电极使 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的氧化还原过电位增大, 氧化峰值电流显著增强; 随着扫描速率的增加, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的氧化峰值电流逐渐增高。MWCNTs/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 修饰 GC 电极对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 具有良好的电催化作用。

### REFERENCES

[1] LAI Qiong-yu, LU Ji-zheng, JI Xiao-yang. Study of preparation and properties on magnetization and stability for ferromagnetic fluids [J]. Materials Chemistry and Physics, 2000, 66(1): 6-9.  
[2] ROSSI L M, QUACH A D, ROSENZWEIG Z. Glucose

oxidase-magnetite nanoparticle bioconjugate for glucose sensing [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004, 380(4): 606-613.  
[3] ZHAN Ying-qing, ZHAO Rui, MENG Fan-bing, LEI Ya-jie, ZHONG Jia-chun, YANG Xu-ling, LIU Xiao-bo. Oriented growth of magnetite along the carbon nanotubes via covalently bonded method in a simple solvothermal system [J]. Materials Science and Engineering B, 2011, 176(10): 779-784.  
[4] HE Yang, HUANG Ling, CAI Jin-shu, ZHENG Xiao-mei, SUN Shi-gang. Structure and electrochemical performance of nanostructured Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/carbon nanotube composites as anodes for lithium ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(3): 1140-1144.  
[5] ZENG Tie-qiang, CHEN Wen-wen, CIRTIU C M, MOORES A, SONG Gong-hua, LI Chao-jun. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: A robust and magnetically recoverable catalyst for three-component coupling of aldehyde, alkyne and amine [J]. Green Chemistry, 2010, 12(4): 570-573.  
[6] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354: 56-58.  
[7] WU Sen, FU Xing, HU Xiao-dong, HU Xiao-tang. Manipulation and behavior modeling of one-dimensional nanomaterials on a structured surface [J]. Applied Surface Science, 2010, 256(14): 4738-4744.  
[8] AHMAD I, YAN Long, ZHU De-zhang. The electrical conductivity of carbon nanotube sheets by ion beam irradiation [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2009, 267(10): 1779-1782.  
[9] KOROBEINYK A V, WHITBY R L D, NIU J J, GOGOTSI Y, MIKHALOVSKY S V. Rapid assembly of carbon nanotube-based magnetic composites [J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 128(3): 514-518.  
[10] CHNG E L K, PUMERA M. Nanographitic impurities are responsible for electrocatalytic activity of carbon nanotubes towards oxidation of carbamazepine [J]. Electrochemistry Communications, 2011, 13(8): 781-784.  
[11] ZARE H R, NASIRIZADEH N, AJAMAIN H, SAHRAGARD A. Preparation, electrochemical behavior and electrocatalytic activity of chlorogenic acid multi-wall carbon nanotubes as a hydroxylamine sensor [J]. Materials Science and Engineering: C, 2011, 31(5): 975-982.  
[12] QU S, WANG J, KONG J, YANG P, CHEN G. Magnetic loading of carbon nanotube/nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite for electrochemical sensing [J]. Talanta, 2007, 71(3): 1096-1102.  
[13] 王 鹏, 陈声培, 王洁莹, 黄 蕊, 李明轩, 孙世刚. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米电催化剂的制备、表征及其对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 还原过程[J]. 化工学报, 2010, 61(S1): 16-19.  
WANG Peng, CHEN Sheng-pei, WANG Jie-ying, HUANG Rui, LI Ming-xuan, SUN Shi-gang. Synthesis, characterization of



- nanostructured  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  electrocatalysts for reduction of  $\text{H}_2\text{O}_2$  [J]. *CIESC Journal*, 2010, 61(S1): 16–19.
- [14] WANG C, DAIMON H, SUN S. Dumbbell-like  $\text{Pt-Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles and their enhanced catalysis for oxygen reduction reaction [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(4): 1493–1496.
- [15] GAO Li-zeng, ZHUANG Jie, NIE Leng, ZHANG Jin-bin, ZHANG Yu, GU Ning, WANG Tai-hong, FENG Jing, YANG Dong-ling, PERRETT Sarah, YAN Xi-yun. Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles [J]. *Nature Nanotechnology*, 2007, 2(4): 577–583.
- [16] 蒋峰景, 浦鸿汀, 杨正龙, 殷俊林.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  包覆碳纳米管软磁性纳米复合微粒的制备及性能[J]. *新型炭材料*, 2007, 22(4): 371–374.
- JIANG Feng-jing, PU Hong-ting, YANG Zheng-long, YIN Jun-lin. Preparation and properties of soft magnetic composites based on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  coated carbon nanotubes [J]. *New Carbon Materials*, 2007, 22(4): 371–374.
- [17] 赵廷凯, 李光明, 刘乐浩, 李铁虎. 多壁碳纳米管/壳聚糖复合材料的制备及电催化性能[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(9): 1732–1736.
- ZHAO Ting-kai, LI Guang-ming, LIU Le-hao, LI Tie-hu. Preparation and electrocatalytic properties of multi-walled carbon nanotubes/chitosan composites [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(9): 1732–1736.
- [18] YUEN S M, MA C C M, CHIANG C L. Silane grafted MWCNT/polyimide composites-preparation, morphological and electrical properties [J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(14): 2842–2848.
- [19] NUNES J S, VASCONCELOS C L De, CABRAL F A O, ARAÚJO J H De, PEREIRA M R, FONSECA J L C. Synthesis and characterization of poly (ethyl methacrylate-co-methacrylic acid) magnetic particles via miniemulsion polymerization [J]. *Polymer*, 2006, 47(22): 7646–7652.
- [20] 王晓峰. 碳纳米管超级电容器的研制和应用[J]. *电源技术*, 2005, 29(1): 27–30.
- WANG Xiao-feng. The performance of carbon nanotubes based supercapacitor and application in GSM portable communication [J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2005, 29(1): 27–30.
- [21] 米红宇, 张校刚, 吕新美, 王兴磊. 碳纳米管的功能化及其电化学性能[J]. *无机化学学报*, 2007, 23(1): 159–163.
- MI Hong-yu, ZHANG Xiao-gang, LU Xin-mei, WANG Xing-lei. Functionalization and electrochemical performance of carbon nanotubes [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, 23(1): 159–163.

(编辑 何学锋)