

类鱼骨结构 CoFe_2O_4 纳米纤维的制备与性能

朱正旺, 冯锐, 柳扬, 张扬, 谢文翰, 董丽杰

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 智能材料与器件研究中心, 武汉 430070)

摘要: 采用静电纺丝与高温煅烧相结合的方法, 以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、九水合硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)和六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)为原料, 制备出了类鱼骨结构的 CoFe_2O_4 纳米纤维, 并研究了煅烧温度对 CoFe_2O_4 纳米纤维形貌、磁性能以及微波吸收性能的影响。结果表明: 随着煅烧温度的升高, CoFe_2O_4 纤维的结晶度和晶粒尺寸逐渐增大, 纳米纤维的表面形貌由光滑发展为粗糙多孔, 煅烧温度超过 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 纳米纤维呈现类鱼骨结构; 随着煅烧温度增加纤维直径逐渐减小, $900\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧的纤维平均直径为 80.3 nm 。所制备的纳米纤维经振动样品磁强计(VSM)测试结果表明, 饱和磁化强度(M_s)随着煅烧温度的升高而增加, 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧条件下纤维的 M_s 达 $87.13\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 。矢量网络分析仪测试结果表明, 不同煅烧温度下纤维的微波吸收性能差异明显, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧的纤维具有最佳的吸波性能。 CoFe_2O_4 纳米纤维通过磁滞损耗和涡流损耗机制吸收电磁波, 煅烧产生的孔洞和类鱼骨形貌有利于电磁波在孔道表面多次反射从而增加反射损耗。

关键词: 静电纺丝; CoFe_2O_4 ; 纳米纤维; 磁性能; 微波吸收

中图分类号: TQ343 文献标识码: A

Preparation and Property of CoFe_2O_4 Nanofibers with Fishbone-like Structure

ZHU Zhengwang, FENG Rui, LIU Yang, ZHANG Yang, XIE Wenhan, DONG Lijie

(Center of Smart Materials and Devices, Wuhan University of Technology, State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan 430070, China)

Abstract: CoFe_2O_4 nanofibers with fishbone-like structure were prepared by a electrospinning method followed with high temperature calcination, using polyvinylpyrrolidone (PVP), iron nitrate nonahydrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) and cobalt nitrate hexahydrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) as raw materials. Results show that the crystallinity and grain size of nanofibers become larger with increasing calcination temperature. Meanwhile, the surface morphology of CoFe_2O_4 nanofibers changes from smooth to rough and porous. The morphology of CoFe_2O_4 nanofibers exhibits a fishbone-like structure with calcination temperature exceeding $800\text{ }^\circ\text{C}$. The diameter of the fiber is gradually decreased with the increase of calcination temperature, and the average diameter of CoFe_2O_4 nanofibers calcined at $900\text{ }^\circ\text{C}$ reaches 80.3 nm . By vibration sample magnetometer (VSM) test, the saturation magnetization (M_s) of CoFe_2O_4 nanofibers increases with the increase of calcination temperature, and the M_s of CoFe_2O_4 nanofibers calcined at $900\text{ }^\circ\text{C}$ is $87.13\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$. In a result of vector network analyzer (VNA) analysis, the microwave absorption performance is significantly different with calcination temperature changing. Among them the fibers calcined at $800\text{ }^\circ\text{C}$ have the highest wave absorption ability.

收稿日期: 2019-11-14; 收到修改稿日期: 2020-01-09

基金项目: 国家自然科学基金(51773163) National Natural Science Foundation of China (51773163)

作者简介: 朱正旺(1995-), 男, 硕士研究生. E-mail: zhuzw818@163.com

ZHU Zhengwang(1995-), male, Master candidate. E-mail: zhuzw818@163.com

通讯作者: 董丽杰, 教授. E-mail: dong@whut.edu.cn

DONG Lijie, professor. E-mail: dong@whut.edu.cn

The microwave absorption mechanism of CoFe_2O_4 nanofibers mainly includes hysteresis loss and eddy current loss. The morphology of porous and fishbone-like generated by calcination can increase the reflection loss, for the reason that this morphology is beneficial for microwave reflection multiple times on the fiber surface.

Key words: electrospinning; CoFe_2O_4 ; nanofibers; magnetic performance; microwave absorption

近年来,一维磁性纳米纤维由于比表面积大、吸附能力强、尺寸效应良好和磁致伸缩性强等优点,在许多领域都有应用,例如高密度磁记录、铁磁流体技术和超高压电传感器等^[1-3]。纳米纤维的制备方法主要有模板法^[4]、水热法^[5]、熔体法、静电纺丝法^[6-9]和溶液法^[10]等。静电纺丝法可以通过改变纺丝参数来调控纤维的形貌,还能在较低成本下制备超长连续的纳米纤维,特殊形貌的纳米纤维应用前景更广。郭丽萍等^[11]采用静电纺丝、化学还原及高温碳化方法制备了碳纳米纤维螯合钨纳米粒子复合催化剂,利用不同还原剂对碳纤维形貌的影响,探究其催化性能。Yoon 等^[12]合成了三层复合物的超级过滤介质,顶层是无孔亲水层,中间是交联的纺丝纤维,基底是传统的无纺布微米纤维。纺丝纤维拥有多孔网络结构,具有优异的过滤性能。Pullar 等^[13]采用静电纺丝技术制备了有序排列的 $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}(\text{Co}_2\text{Z})$ 和 CaO 掺杂的 Co_2Z 、 Co_2Y 、 Co_2W 纳米纤维,研究了烧结温度和掺杂对磁铅石铁氧体纳米纤维的形貌和晶体结构的影响,发现高温制备能得到良好结晶度和片状颗粒组成的纤维,并研究了这种形貌的纳米纤维的微波吸收性能。

铁酸钴(CoFe_2O_4)具有尖晶石型晶体结构,在可见光区具有较大的磁光偏转角、稳定的化学性质、温和的饱和磁化场以及较大的矫顽力,是性能优良的磁性材料,在磁记录介质中具有广阔的应用前景^[14-16]。一维的 CoFe_2O_4 纳米纤维同时兼具磁性和一维纳米纤维的特点,有望应用于磁共振成像和磁热疗等医学领域^[17]。

本工作采用静电纺丝与高温煅烧相结合的技术,制备类鱼骨结构的铁磁性 CoFe_2O_4 纳米纤维。分析煅烧温度对 CoFe_2O_4 纳米纤维的微观形貌和晶体结构的影响,探究了类鱼骨结构的形成机理,系统地研究了烧结温度对 CoFe_2O_4 纳米纤维的磁性能以及微波吸收性能的影响。

1 实验方法

1.1 原材料

聚乙烯吡咯烷酮(PVP, $M_w=1300000$)、九水合硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、

均为分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;无水乙醇和 N,N -二甲基甲酰胺(DMF),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

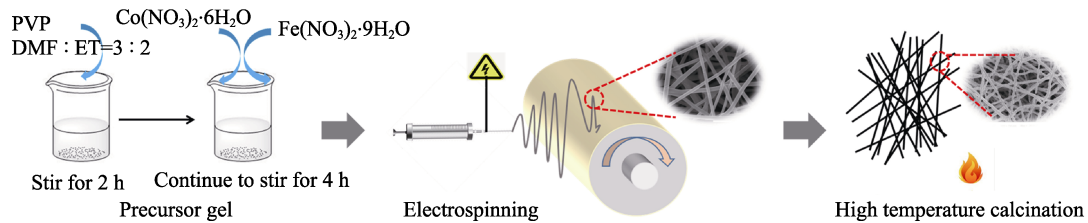
1.2 CoFe_2O_4 纳米纤维的制备

将 0.45 g PVP 溶解在 2 mL 无水乙醇和 3 mL DMF 的混合溶液中,搅拌 2 h。再加入 1 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 2 mmol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,继续搅拌 4 h。形成均匀的 PVP/ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ / $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 前驱体溶液-凝胶溶液,然后转移到注射器中进行静电纺丝。控制静电纺丝机的机内湿度小于 30%,温度设定为 50 °C,保持室内空气干燥通畅。静电纺丝过程由专用静电纺丝设备(北京永康乐业科技发展有限公司,ET-2535D)在一定电压下进行,调节正电压为 9.5 kV,负电压 3 kV,针尖和收集器之间间距 15 cm,并且设定推注速度 0.05 mm/min,滚筒转速 450 r/min。将滚筒上的纤维收集到瓷舟中,升温速率 10 °C/min,分别在 500、600、700、800 和 900 °C 温度下空气气氛中进行煅烧。实验过程如图 1 所示。

1.3 结构表征与性能测试

采用扫描电子显微镜(日本电子株式会社 JOEL, SEM, JSM-7610FPlus)对纤维的微观形貌结构以及尺寸进行分析。通过热重分析仪(德国耐驰公司, TG, STA449F3)分析前驱体纤维在煅烧过程中的变化以及 CoFe_2O_4 的结晶过程。采用傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Nicolet 公司, FT-IR, Nexus)对不同温度煅烧的纤维以及前驱体纤维的官能团和化学键进行表征。通过 X 射线衍射仪(德国布鲁克 AXS 公司, XRD, D8 advance)对不同温度煅烧纤维的结晶度进行分析,根据 Scherrer 公式计算样品的平均晶粒尺寸, Cu 靶 K_α 射线, $\lambda=0.01542$ nm。

采用振动样品磁强计(VSM, MicroSense 公司, EV9)测试不同纤维样品的磁性能,包括饱和磁化强度 M_s 、剩余磁化强度 M_r 和矫顽力 H_c 。对不同结构纳米纤维通过超声处理,干燥后与石蜡按照质量比为 3:7 配制,模具成型为厚度 2 mm 的圆环试样,采用矢量网络分析仪(VNA, 美国 Keysight Technologies, PNA N5224B)测试不同温度下煅烧纳米纤维的电磁吸收性能。

图 1 CoFe_2O_4 纳米纤维制备的实验流程图Fig. 1 Experimental flow chart for preparation of CoFe_2O_4 nanofibers

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

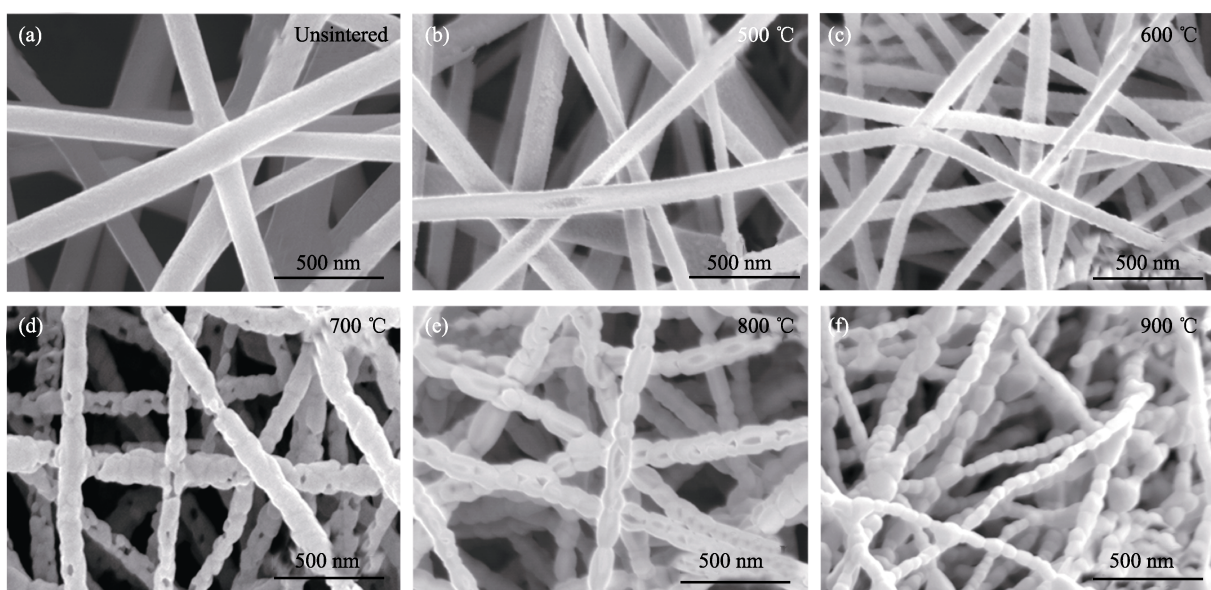
图 2 是 CoFe_2O_4 纤维在不同煅烧温度下的扫描电镜照片。图 2(a) 是未经煅烧的 CoFe_2O_4 前驱体纤维图 2(b~f) 分别是 500、600、700、800 和 900 $^{\circ}\text{C}$ 下烧制纤维的扫描电镜照片, 图 3 是不同条件下煅烧纤维的平均直径。可以看出, 未经煅烧的 CoFe_2O_4 前驱体纤维直径分布在 200 nm 附近, 表面光滑。随着煅烧温度的上升, 纤维直径逐渐减小, 表面变得粗糙。在 700 $^{\circ}\text{C}$ 烧制的纤维, 出现了多孔的结构。当温度升至 800 $^{\circ}\text{C}$ 时, 纤维出现类鱼骨结构, 纤维表面依然伴随着孔洞的产生, 随着温度的升高, CoFe_2O_4 的结晶度不断增加, 晶粒逐渐变大。当温度升至 900 $^{\circ}\text{C}$ 时, 纤维表面孔洞减少, 显现出类鱼骨结构。

通过对 CoFe_2O_4 纳米纤维结晶过程的分析, 以及不同温度烧结纤维的微观形貌研究类鱼骨形貌的形成过程。静电纺丝过程中, 处在针尖的纺丝液在静电力和表面张力的作用下, 形成“泰勒锥”^[18-20]。随着表面电荷的累积, 静电力大于表面张力时, 会

形成丝状射流, 最终被拉伸固化为如图 2(a) 的 PVP/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ / $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 前驱体纳米纤维。在静电纺丝过程中, 前驱体纤维中富含 PVP, 呈现光滑的纳米纤维结构; 在高温煅烧时, PVP 高温分解的同时 CoFe_2O_4 结晶进一步发展。在煅烧过程中, PVP 逐渐分解, Fe 盐与 Co 盐与空气中的氧作用结晶生成 CoFe_2O_4 晶粒。随着煅烧温度的升高, PVP 分解时形成孔洞, CoFe_2O_4 的晶粒逐步长大逐渐占据孔洞空间。在较低煅烧温度时, 晶粒尺寸较小, CoFe_2O_4 的晶粒生长逐步充满 PVP 分解处的孔隙, 如图 2(b~c) 所示, 纤维形貌表面比较光滑。随着煅烧温度的进一步升高, 晶粒生长速度较快, 晶粒进一步长大, 逐步形成粗糙多孔结构, 如图 2(d) 所示。当温度继续升高, 结晶速度加快、晶粒生长, 展现出典型的类鱼骨状纤维形貌, 如图 2(e~f) 所示。

2.2 X 射线衍射分析

图 4 是不同煅烧温度(500、600、700、800 和 900 $^{\circ}\text{C}$)下制备的 CoFe_2O_4 纳米纤维的 X 射线衍射图谱。不同煅烧温度下, 纤维的衍射峰都在 $2\theta=18.40^{\circ}$ 、 30.10° 、 35.54° 、 43.14° 、 53.56° 、 57.14° 和

图 2 前驱体纤维(未烧)(a), 不同温度下煅烧的 CoFe_2O_4 纳米纤维(b~f)的 SEM 照片Fig. 2 SEM images of precursor fiber (unsintered) (a) and CoFe_2O_4 nanofibers calcined at different temperatures (b-f)

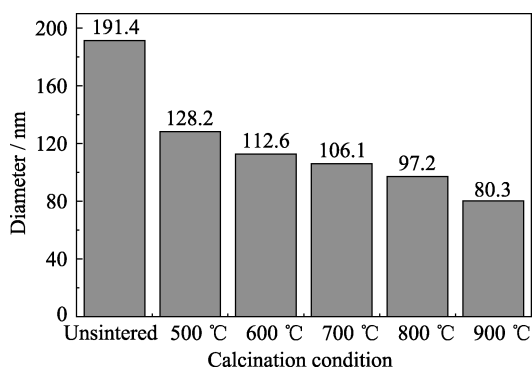


图 3 前驱体纤维(未烧)和不同温度下煅烧的 CoFe_2O_4 纳米纤维的平均直径

Fig. 3 Average diameter of precursor fiber (unsintered) and CoFe_2O_4 nanofibers calcined at different temperatures

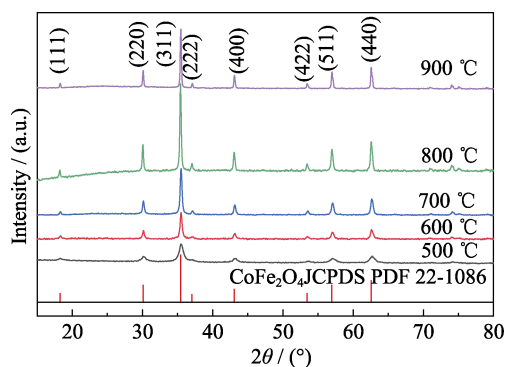


图 4 不同温度煅烧的 CoFe_2O_4 纳米纤维 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of CoFe_2O_4 nanofibers calcined at different temperatures

62.7° 出现 7 个明显的衍射峰, 分别与尖晶石型结构的 CoFe_2O_4 标准 PDF 卡片(111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面相匹配。随着煅烧温度的升高, 衍射峰的半峰宽变窄, 说明纤维的结晶度随着煅烧温度的升高而增加。通过 Scherrer 公式计算得到不同煅烧温度下纤维的平均晶粒尺寸如图 5 所示, 随着煅烧温度的升高, CoFe_2O_4 的平均晶粒尺寸逐渐变大。

2.3 傅里叶变换红外图谱分析

CoFe_2O_4 前驱体纤维和不同煅烧温度(500、600、700、800 和 900 °C)下纳米纤维的红外光谱如图 6 所示。在 1650 cm^{-1} 出现的吸收峰对应于 PVP 中的 C=O 键的伸缩振动、 1384 cm^{-1} 处出现的吸收峰对应于 PVP 中的 C-H 键的弯曲振动, 1290 cm^{-1} 出现的吸收峰是 PVP 的 C-N 的伸缩振动。在高温烧结后的 CoFe_2O_4 纳米纤维样品的红外光谱曲线上, 在 $576\sim 584\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一个属于 CoFe_2O_4 铁氧体的新的特征峰, PVP 的特征峰消失, 这说明经过高温煅烧之后, PVP 已经分解完全, 而且经高温煅烧生成了 CoFe_2O_4 。

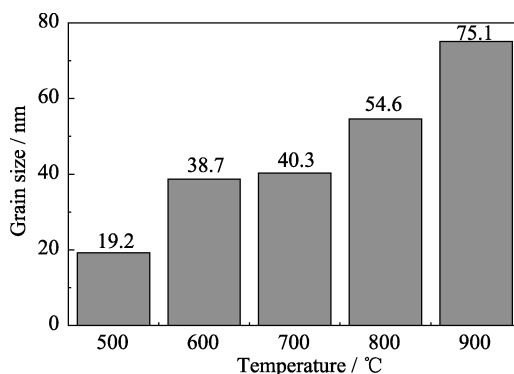


图 5 不同温度煅烧的 CoFe_2O_4 纤维的平均晶粒尺寸

Fig. 5 Average grain size of CoFe_2O_4 fibers calcined at different temperatures

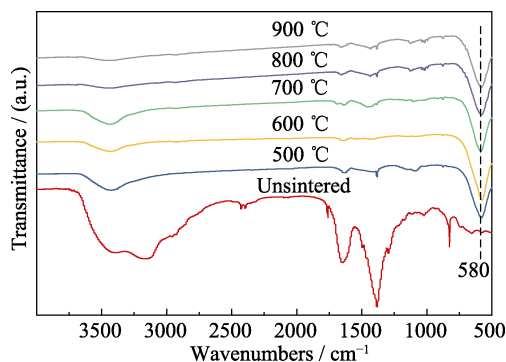


图 6 不同温度煅烧的 CoFe_2O_4 纳米纤维和前驱体纤维的红外图谱

Fig. 6 Infrared spectra of CoFe_2O_4 nanofibers and precursor fibers calcined at different temperatures

2.4 热重分析

采用 TG 分析前驱体纤维的热分解以及 CoFe_2O_4 的结晶过程, 图 7 是 CoFe_2O_4 前驱体纤维的热失重曲线。控制测试过程中的升温条件与煅烧纤维条件一致, 升温速率为 $10\text{ °C}/\text{min}$ 。从图 7 可以得出, 在 160 °C 之前, 大约有 20.11% 的热重损失, 这主要是由于纺丝膜中残留的溶剂以及吸附水导致。在 200 °C 之前有 41.80% 的热重损失, 可以归因于硝酸

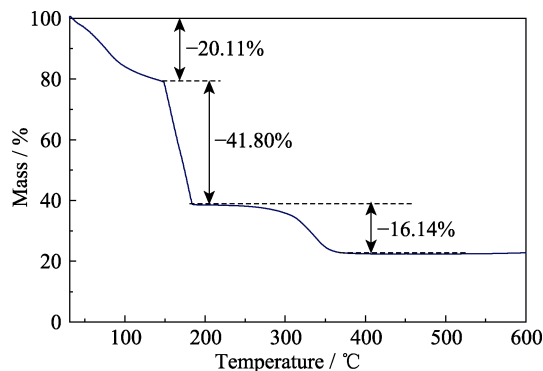


图 7 CoFe_2O_4 前驱体纤维的 TG 曲线

Fig. 7 TG curve of CoFe_2O_4 precursor fiber

盐脱结晶水以及硝酸盐自身的分解。另外在 200~400 °C 之间的 16.14% 的热重损失, 主要来自于 PVP 的分解。

2.5 磁性能分析

图 8 是不同温度下煅烧的 CoFe_2O_4 纳米纤维的室温磁滞回线。随着煅烧温度的升高, 饱和磁化强度 M_s 呈单调增加趋势, 由 $44.61 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 增大到 $87.13 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 。 M_s 的增大主要是由于随着温度的升高, 结晶度逐渐提高。另外, 随着煅烧温度的上升, CoFe_2O_4 纳米纤维的平均晶粒尺寸也随之变大, 这就导致了纳米纤维的比表面积减小, 而表面原子所占的比例在逐渐下降, 表面效应减小, 晶粒尺寸的增加对总的磁矩产生正效应, 也会导致 CoFe_2O_4 纳米纤维的 M_s 增大^[21]。矫顽力 H_c 呈先增大后减小的趋势, 由 500 °C 时的 $6.7\times 10^4 \text{ A/m}$ 增大到 800 °C 时的 $1.3\times 10^5 \text{ A/m}$, 而在 900 °C 的时候, 反而减小到 $3.7\times 10^4 \text{ A/m}$ 。在磁性材料中, 矫顽力和晶粒单畴的临界尺寸之间存在着极限关系, 矫顽力的大小受晶粒尺寸的影响, 在单畴临界尺寸时, 达到最大, 为极限单畴尺寸。在 900 °C 时, 纳米纤维由单畴向多畴结构转变, 导致矫顽力下降。可能是由于磁化机制转变, 由畴壁的位移转变成畴壁的转动。剩余磁化强度 M_r 呈单调增大的趋势, 从 500 °C 的 $12.88 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 增大到 900 °C 的 $41.59 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 。

2.6 吸波性能分析

图 9 是不同温度(500、600、700、800 和 900 °C)煅烧的 CoFe_2O_4 纳米纤维的反射损耗随频率变化曲线。不同煅烧温度下纤维的吸波性能差异明显。随着煅烧温度的升高, 纤维的吸波性能先增大后减小, 在 800 °C 下煅烧的纤维有最佳的微波吸收性能。主要是由于煅烧过程中产生了孔洞和类鱼骨形貌, 电磁波在孔道表面多次反射从而增加纤维的吸波性能。通过磁滞回线可以看出, CoFe_2O_4 纳米纤维表现

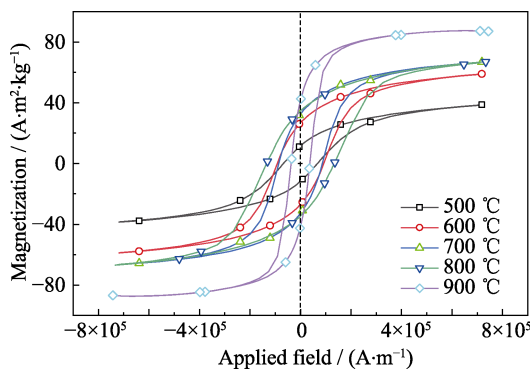


图 8 不同温度煅烧的 CoFe_2O_4 纳米纤维的磁滞回线
Fig. 8 Hysteresis loops of CoFe_2O_4 nanofibers calcined at different temperatures

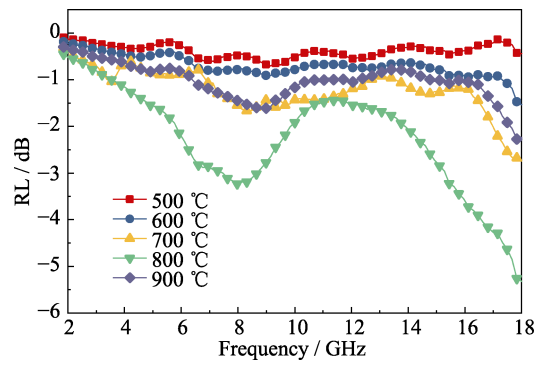


图 9 不同温度煅烧的 CoFe_2O_4 纳米纤维的反射损耗曲线
Fig. 9 Reflection loss curves of CoFe_2O_4 nanofibers calcined at different temperatures

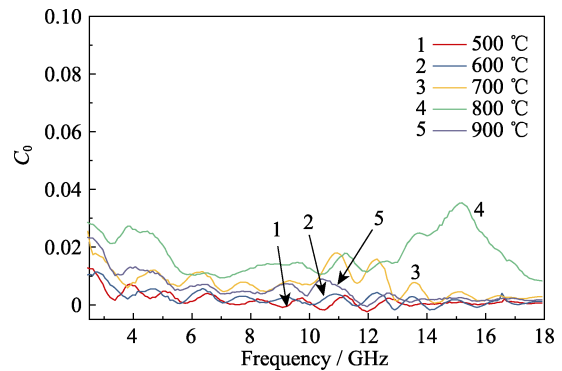


图 10 不同温度煅烧的 CoFe_2O_4 纳米纤维的 C_0 - f 曲线
Fig. 10 C_0 - f curves of CoFe_2O_4 nanofibers calcined at different temperatures

出铁磁行为, 有明显的磁滞现象, 所以纤维在交变电磁场中由于磁滞效应产生磁滞损耗。由 $C_0 = \mu''(\mu')^{-2}f^{-1}$ 分析, 若 C_0 在某段频率下变化不明显, 则说明存在涡流损耗^[22]。由图 10 可知, 在 6~10 GHz 频率范围内, C_0 变化不大, 可以确定磁损耗机制包括涡流损耗。综上所述, CoFe_2O_4 纳米纤维主要依靠磁滞损耗和涡流损耗机制吸收电磁波。并且其吸波性能在 6~10 GHz 增大主要是涡流损耗所致, 当频率超过 16 GHz 时反射损耗增加可能是磁滞损耗所致。

综上所述, 由于煅烧产生了孔洞以及类鱼骨形貌, 电磁波在孔道表面多次反射从而增加反射损耗, 再加上磁滞损耗和涡流损耗的存在, 使得在 800 °C 下煅烧的纤维有最佳的微波吸收性能。

3 结论

本研究通过溶胶-凝胶法和静电纺丝技术, 制备了 $\text{PVP}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 复合纳米纤维, 经过高温煅烧, 获得了类鱼骨结构 CoFe_2O_4 纳米纤维。不同温度煅烧后纤维的形貌差异明显。当温度超过 800 °C 时, 纤维出现类鱼骨形貌。随着温度升高, 结晶度逐

渐提高, 饱和磁化强度从 $44.61 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 增加到 $87.13 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 。类鱼骨形貌的形成使电磁波在孔道表面多次反射增加了反射损耗, 同时磁滞损耗和涡流损耗的存在使 CoFe_2O_4 磁性纳米纤维具有良好的吸波性能, 在微波吸收领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] CHEN X Q, CHENG L S, LI H Y, *et al.* Magnetic nanofibers: unique properties, fabrication techniques, and emerging applications. *ChemistrySelect*, 2018, **3**(31): 9127–9143.
- [2] ARULMURUGAN R, VAIDYANATHAN G, SENDHILNA S, *et al.* Mn–Zn ferrite nanoparticles for ferrofluid preparation: study on thermal–magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, **298**(2): 83–94.
- [3] ZHOU Z H, GAO X S, WANG J, *et al.* Giant strain in $\text{PbZr}_{0.2}\text{T}_{0.8}\text{O}_3$ nanowires. *Applied Physics Letters*, 2007, **90**(5): 052902–1–3.
- [4] LI G W, LIN X X, TANG Z W, *et al.* Cellulose nanofibers prepared by AAO templates. *Journal of Cellulose Science and Technology*, 2017, **25**(2): 9–14.
- [5] ZHANG S L, LI Z D, XU R C, *et al.* Progress on nanowires prepared by hydrothermal method. *Journal of Synthetic Crystals*, 2019, **5**(3): 461–469.
- [6] DAI J F, LU R E, FU B, *et al.* Aligned ferrite nanofibers fabricated by electrospinning. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2013, **34**(3): 514–519.
- [7] FU J, ZHANG J, PENG Y, *et al.* Unique magnetic properties and magnetization reversal process of CoFe_2O_4 nanotubes fabricated by electrospinning. *Nanoscale*, 2012, **4**(13): 3932–3936.
- [8] CHENG Y L, ZOU B L, YANG J L, *et al.* Fabrication of CoFe_2O_4 hollow fibers by direct annealing of the electrospun composite fibers and their magnetic properties. *Crystengcomm*, 2011, **13**(7): 2268–2272.
- [9] VALIZADEH A, FARKHSNI S M. Electrospinning and electrospun nanofibres. *IET Nanobiotechnology*, 2014, **8**(2): 83–92.
- [10] YADAV R S, HAVLICA J, MASILKO J, *et al.* Impact of Nd^{3+} in CoFe_2O_4 spinel ferrite nanoparticles on cation distribution, structural and magnetic properties. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, 2015, **399**(2): 109–117.
- [11] GUO L P, BAI J, LIANG H O, *et al.* Preparation and application of carbon nanofibers-supported palladium. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(8): 814–820.
- [12] YOON K, KIM K, WANG X, *et al.* High flux ultrafiltration membranes based on electrospun nanofibrous PAN scaffolds and chitosan coating. *Polymer*, 2006, **47**(7): 2434–2441.
- [13] PULLAR R C, APPLETON S G, STACEY M H, *et al.* The manufacture and characterisation of aligned fibres of the ferroxplana ferrites Co_2Z , 0.67% CaO-doped Co_2Z , Co_2Y and Co_2W . *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, 1998, **186**(3): 313–325.
- [14] KILINC D, DENNIS C L, LEE G U, *et al.* Bio-nano-magnetic materials for localized mechanochemical stimulation of cell growth and death. *Advanced Materials*, 2016, **28**(27): 5672–5680.
- [15] RIOS M, ÁNGEL J, ZOUAGH H, *et al.* Recent advances in magnetic nanomaterials for improving analytical processes. *Trends in Analytical Chemistry*, 2016, **84**(4): 72–83.
- [16] YADAV R S, KURITKA I, VILCAKOVA J, *et al.* Sonochemical synthesis of Gd^{3+} doped CoFe_2O_4 spinel ferrite nanoparticles and its physical properties. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, **40**(8): 55–57.
- [17] HOSSEINI J, SAMANESADA K, BADRAGHI L, *et al.* Hybrid nanocomposite based on CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles and polyaniline. *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering-International English Edition*, 2010, **29**(4): 173–178.
- [18] LU B, GUO X, BAO Z, *et al.* Direct preparation of carbon nanotubes and nanobelts from polymer. *Nanoscale*, 2011, **3**(5): 2145–2149.
- [19] LU B, ZHU C, ZHANG Z, *et al.* Preparation of highly porous TiO_2 nanotubes and their catalytic applications. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **22**(4): 1375–1379.
- [20] FU J, ZHANG J, ZHAO C, *et al.* Solvent effect on electrospinning of nanotubes: the case of magnesium ferrite. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **577**: 97–102.
- [21] XU X, FAN H, LIU Y, *et al.* Au-loaded In_2O_3 nanofibers-based ethanol micro gas sensor with low power consumption. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2011, **160**(1): 713–719.
- [22] LIU Y, CHEN Z, XIE W, *et al.* In-situ growth and graphitization synthesis of porous Fe_3O_4 /carbon fiber composites derived from biomass as lightweight microwave absorber. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, **7**(5): 5318–5328.