

类花状 ZnO-CoFe₂O₄ 复合纳米管束的制备及其电磁波吸收特性*

付乌有[†] 曹 静 李伊苻 杨海滨

(吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

(2010年6月9日收到; 2010年10月13日收到修改稿)

在 90 °C 水溶液中采用两步晶体生长法制备出类花状 ZnO-CoFe₂O₄ 复合纳米管束. ZnO 纳米管束的管壁厚度大约为 60 nm, 管的直径大约为 350 nm, CoFe₂O₄ 纳米颗粒连续包覆在 ZnO 纳米管束的表面, CoFe₂O₄ 纳米颗粒尺寸小于 40 nm, 壳层厚度随着 CoFe₂O₄ 在 ZnO-CoFe₂O₄ 复合纳米管束中相对含量的增加而增加. 分别以 CoFe₂O₄ 纳米颗粒、ZnO-CoFe₂O₄ 复合纳米管束及类花状 ZnO 纳米管束作为吸收剂, 酚醛树脂为粘接剂研究了它们的微波吸收性能, 结果表明 ZnO-CoFe₂O₄ 纳米复合材料微波吸收性能优于纯相的 CoFe₂O₄ 纳米颗粒和类花状 ZnO, 当 ZnO 含量占总含量 60% 时微波吸收效果最佳, 最大反射损失达到 28 dB.

关键词: 类花状, ZnO-CoFe₂O₄, 纳米管束, 微波吸收剂

PACS: 75.75.Fk, 78.40.Fy, 81.07.De, 84.40.-x

1. 引言

随着科学技术与现代社会的发展, 由于大范围高密度地应用电磁产品(例如移动电话、局域网、雷达系统等)^[1-3], 因而电磁干扰问题日益凸显. 微波吸收材料已经不仅仅应用在传统的秘密军事行动中, 它还应用在我们现代社会生活的方方面面. 基于这些原因, 对于发展经济节约、微波吸收范围宽、吸收强度高的微波吸收剂的要求越来越强烈. 在过去的几十年中, 人们研究了大量的具有高磁损失的磁性材料^[4-6]. 软磁性材料 CoFe₂O₄ 具有较高的饱和磁化强度和斯诺克(Snoek)极限, 使得 CoFe₂O₄ 在很宽的频率范围内具有很高的复磁导率. 这一因素使 CoFe₂O₄ 被频繁应用在高频段微波吸收中^[7]. 然而, 铁磁体 CoFe₂O₄ 的密度较大, 限制了其在轻型微波吸收剂中的应用^[8].

ZnO 是优良的半导体材料, 三维结构的四针状 ZnO 具有良好的电磁波吸收性能^[9,10]. 大量制作纳米级的 ZnO 非常容易实现并且其制造过程费用较低, 所以 ZnO 是作为微波吸收材料的最佳选择. 有

文献报道用各种不同方法制备不同形貌的 ZnO 纳米材料^[11-17]. 与其他结构相比较, 管状 ZnO 具有多孔性, 微波容易在三维多孔结构中得到多次吸收和多次反射, 这就为优化微波吸收效果提供了可能性. 到目前为止, 尚未见有类花状 ZnO-CoFe₂O₄ 复合纳米管束材料及其相关性质的报道.

本文采用液相法制备出类花状 ZnO-CoFe₂O₄ 纳米复合材料, 并分别以 ZnO, ZnO-CoFe₂O₄ 和 CoFe₂O₄ 作为吸收剂, 用酚醛树脂作粘接剂制备微波涂层, 研究不同含量的 ZnO-CoFe₂O₄ 涂层对吸收性能的影响.

2. 实验

2.1. 类花状 ZnO-CoFe₂O₄ 复合纳米管束的制备

制备类花状 ZnO-CoFe₂O₄ 纳米颗粒复合材料包括两个步骤, 第一步是制作类花状 ZnO, 典型的实验过程如下: 首先, 将 100 ml 浓度为 0.1 mol/L 的硝酸锌水溶液与 100 ml 浓度为 0.1 mol/L 的六次甲基四胺水溶液充分混合并搅拌 5 min, 将其移至 500 ml 的

* 高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 200801831006)资助的课题.

[†] E-mail: fuwy@jlu.edu.cn

三颈瓶中加热 24 h, 保持温度 90 °C. 将得到的白色物质经离心、清洗、干燥后得到的样品即为类花状 ZnO. 第二步是采用共沉淀法制备 ZnO-CoFe₂O₄ 纳米复合材料. 配置 0.005 mol/L 硝酸铁水溶液和 0.0025 mol/L 硝酸钴水溶液并将其二者混合搅拌 5 min, 放入 0.9 g ZnO 并搅拌 1 h. 此搅拌过程可使铁离子与钴离子充分吸附在 ZnO 表面, 形成牢固的保护层, 防止 ZnO 在碱性环境中被腐蚀. 将 100 ml 一定浓度的氢氧化钠溶液加热至 90 °C, 保持恒温, 然后用滴液漏斗将混合物匀速、缓慢地滴加到热的氢氧化钠溶液中, 期间伴随着不断搅拌. 随着混合物的滴加, 不断有沉淀生成. 混合液滴加完成后继续搅拌 2 h 使反应充分进行. 得到的沉淀物经过离心、清洗、干燥即为类花状 ZnO-CoFe₂O₄ 纳米颗粒复合材料. 按照 ZnO 与复合材料总重量比依次为 40%, 60%, 80% 的比例制得纳米复合材料, 分别记做 ZC1, ZC2 和 ZC3.

2.2. 电磁波测试板的制备

首先, 将一定量的热固性酚醛树脂研磨成细粉, 分散在无水乙醇中超声, 制成酚醛树脂-乙醇混合物, 将适量的 ZC1, ZC2 和 ZC3 样品均匀分散在上述混合物中, 其中吸收剂与酚醛树脂的质量比为 1:3, 并均匀涂覆在尺寸为 200 mm × 200 mm 的正方形铁板表面, 涂覆层的厚度均为 1.5 mm. 在 80 °C 下固化 24 h 得到编号为 2, 3, 4 的微波吸收测试板. 取 CoFe₂O₄ 纳米颗粒与类花状 ZnO 纳米管束, 分别按重量比为 1:3 的比例与酚醛树脂混合均匀并分散在无水乙醇中, 按照上述方法将其涂覆在 200 mm × 200 mm 的正方形铁板表面, 涂覆厚度仍然是 1.5 mm 得到 1 号和 5 号测试样板.

3. 结果与讨论

3.1. 类花状 ZnO-CoFe₂O₄ 纳米复合材料 X 射线衍射谱分析

图 1 是 ZnO, CoFe₂O₄ 以及类花状 ZnO-CoFe₂O₄ 纳米复合材料的 X 射线衍射 (XRD) 谱. 在图 1 类花状 ZnO-CoFe₂O₄ 纳米复合材料谱线中, 位于 31.8°, 34.45°, 36.35° 的 3 个衍射峰都来自 ZnO (JCPDS 79-0205). 没有其他晶形峰出现, 这充分证明了类花状 ZnO 具有完美的结晶纯度. 在图 1 CoFe₂O₄ 纳米颗粒

谱线中, 出现在 30.25°, 35.55°, 43.40°, 57.15° 以及 62.75° 位置的衍射峰都属于 CoFe₂O₄ (JCPDS 22-1086) 纳米颗粒, 所有的衍射峰都属于典型的尖晶石结构的 CoFe₂O₄. 在图 1 ZnO 纳米管束谱线中, 我们能清楚地看到分别属于 ZnO 和 CoFe₂O₄ 的衍射峰出现, 并且尽管两个位置 35.55° (CoFe₂O₄ 主峰) 与 36.35° (ZnO 主峰) 非常接近, 仍然能清晰地看到两个峰的存在. 此外, 除了 ZnO 与 CoFe₂O₄, 没有发现其他晶形峰的出现. 图 1 谱线是 ZnO/CoFe₂O₄ 复合材料的 XRD 谱, 其中 ZnO 的质量分数分别为 20%, 40%, 60%, 80%.

我们可以看到, 当 ZnO 含量为 40% 和 60% 时, 分别属于 ZnO 与 CoFe₂O₄ 的峰都清晰可见. 当 ZnO 的质量分数是 80%, 属于 CoFe₂O₄ 的峰不明显, 这是由于 CoFe₂O₄ 的含量相对过低, 但是我们仍然可以辨别出属于 CoFe₂O₄ 的峰 (位于 35.55° 和 43.40°) 的出现. 同样, 当 ZnO 的质量分数是 20%, 由于 ZnO 的含量相对较低, 属于 ZnO 的衍射峰并不明显, 但是,

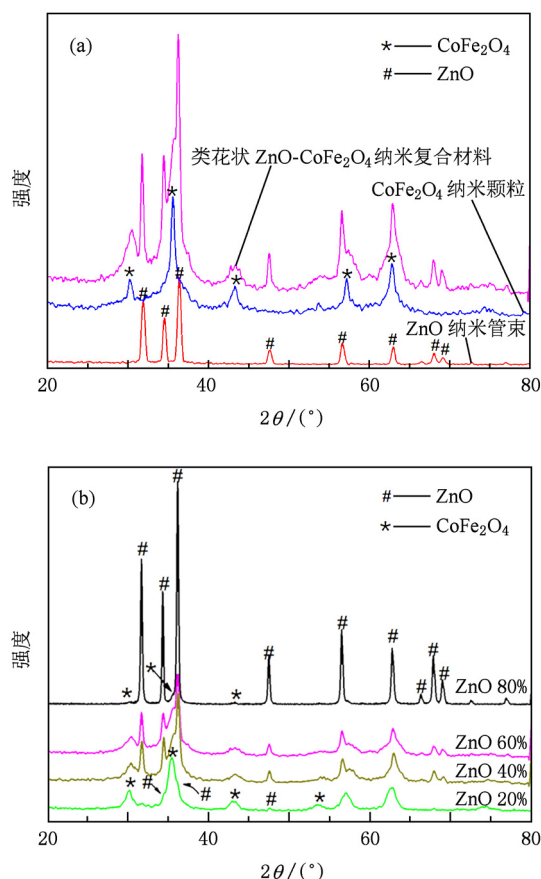


图 1 样品的 XRD 谱 (a) ZnO 纳米管束、CoFe₂O₄ 纳米颗粒、类花状 ZnO-CoFe₂O₄ 纳米复合材料; (b) ZnO/CoFe₂O₄ 复合材料, 其中 ZnO 的质量分数分别是 20%, 40%, 60%, 80%

我们仍然观察到位于 31.8° 和 47.67° 衍射峰(属于 ZnO 的衍射峰)的出现. 另外在 35.55° , 57.15° 以及 62.75° 位置的衍射峰出现了明显的宽化现象, 这是因为在这些位置 ZnO 与 CoFe_2O_4 都存在衍射峰并且彼此非常接近. 从上述的实验结果及分析中可以得出, ZnO 表面包覆着尖晶石结构的 CoFe_2O_4 纳米颗粒.

3.2. 类花状 ZnO- CoFe_2O_4 纳米复合材料形貌分析

图 2 是用 JEOL JEM-6700F 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)对样品进行观测得到的照片. 从图 2(a)可知, 利用化学液相法在 90°C 低温下制备的 ZnO 的形貌均一, 都呈类花状. 在图 2(b)和(c)放大扫描电子显微镜(SEM)图中可以清楚地看到 ZnO 纳米管束与 ZnO- CoFe_2O_4 纳米复合材料的形貌细节. 从图 2(b)可以看到 ZnO 纳米管束的管壁厚度

大约为 60 nm , 管的内壁直径大约为 350 nm , 并且外部管壁具有明显的棱角, 这是因为 ZnO 是六角形结构. 与图 2(b)相比, 从图 2(c)中可以看出, ZnO 纳米管的长度并没有显著的变化, 管状结构依然存在, 但是外管壁的六棱角消失了, 并且其上存在一层小颗粒, 这表明 ZnO 纳米管已经被 CoFe_2O_4 颗粒完全包覆, CoFe_2O_4 纳米颗粒的尺寸小于 40 nm (图 2(d)), 而且 CoFe_2O_4 包覆层均匀连续.

图 3 是 ZnO- CoFe_2O_4 复合材料的局部放大图. 从图 3 可以看到随着 CoFe_2O_4 的质量分数从 40% 增加到 80% , 包覆层厚度显著提高. 尽管 CoFe_2O_4 纳米颗粒的包覆层厚度增加, 但是其包覆保持连续、均一, 并未出现明显团聚现象. 而且与图 2(b)相比, 无论 ZnO 的含量多少, 其包覆后的管状结构都不会被破坏.

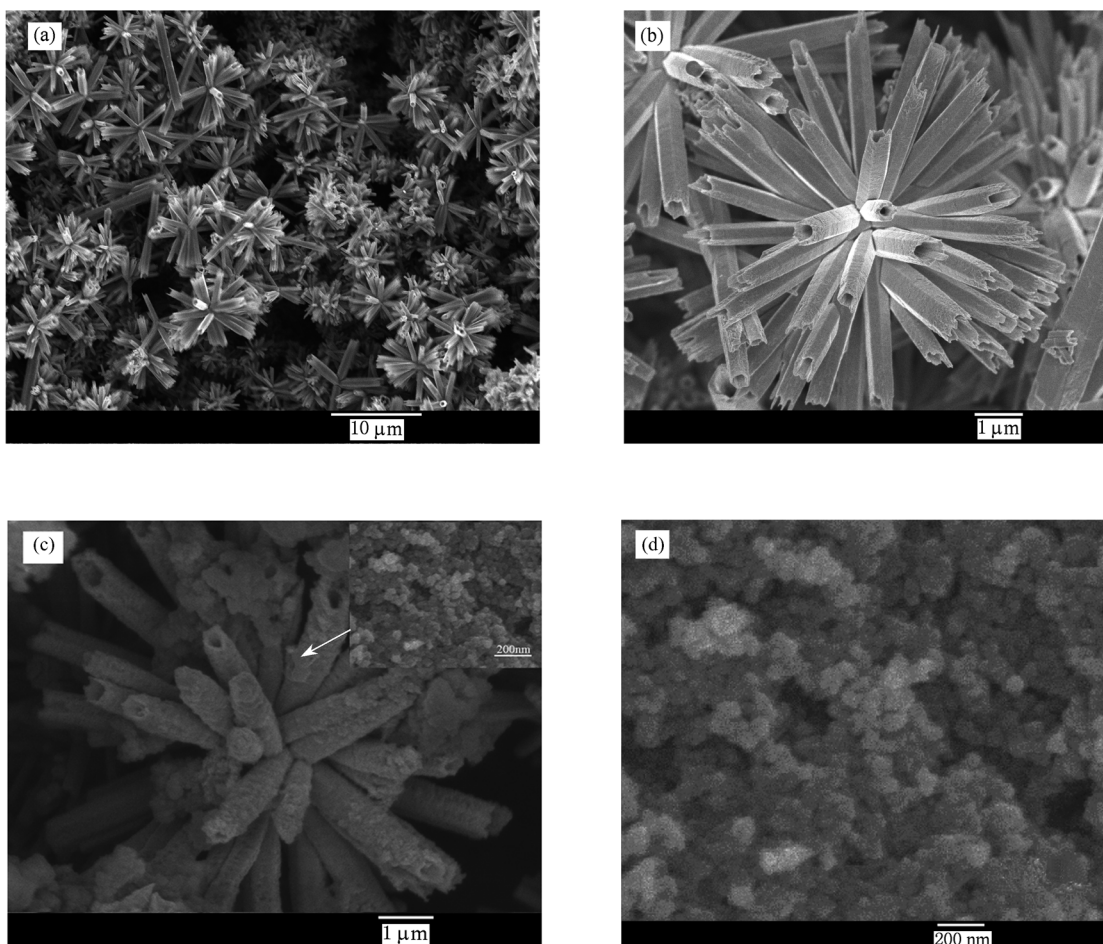


图 2 SEM 图 (a) 类花状 ZnO 纳米管束; (b) (a) 图的局部放大; (c) ZnO- CoFe_2O_4 纳米复合材料; (d) (c) 图中箭头所指部位的放大

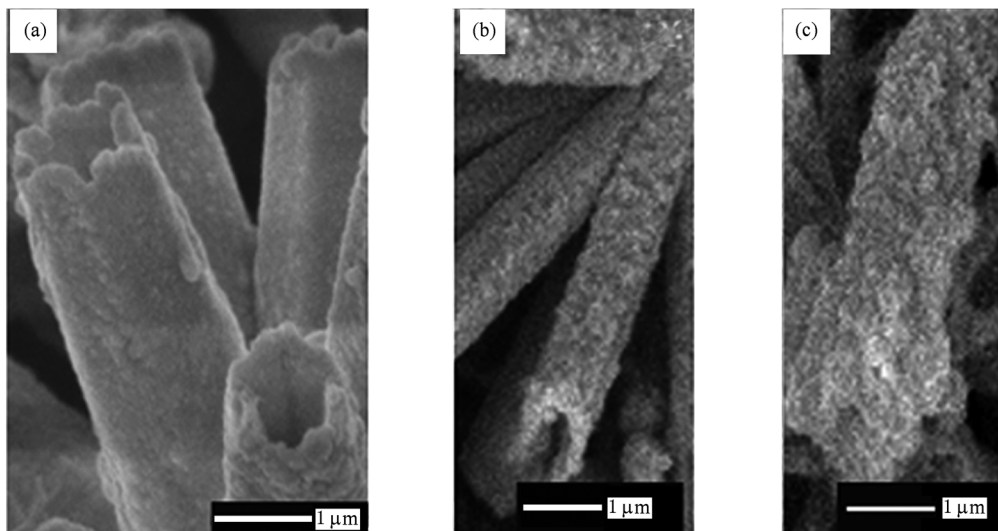


图3 ZnO-CoFe₂O₄ 复合材料的局部放大图 (a) ZnO 的质量分数为 80% ; (b) ZnO 的质量分数为 60% ; (c) ZnO 的质量分数为 40%

图4是类花状 ZnO-CoFe₂O₄ 纳米复合材料的透射电子显微镜(TEM)照片. 由图4可以清楚地看到, CoFe₂O₄ 包覆在 ZnO 表面并形成一薄包覆层(平均厚度是 100 nm), 此包覆层连续均匀. 从图4还可以看出, CoFe₂O₄ 紧密的包覆在 ZnO 表面, 在 ZnO 与 CoFe₂O₄ 形成的核壳结构中没有出现明显的裂缝或是空隙. 这一结果与样品的 SEM 结果符合很好.

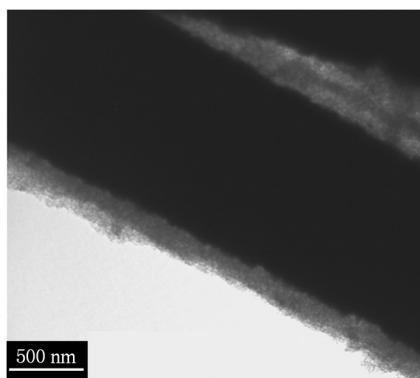


图4 类花状 ZnO-CoFe₂O₄ 纳米复合材料的 TEM 图

3.3. ZnO-CoFe₂O₄ 复合材料磁性分析

图5给出了具有不同壳层厚度的 ZnO-CoFe₂O₄ 纳米复合材料和单一 CoFe₂O₄ 纳米颗粒的磁滞回线. 对于 CoFe₂O₄ 纳米颗粒, 其饱和磁化强度 M_s 、剩余磁化强度 M_r 、矫顽力 H_c 分别是 $M_s = 63.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$, $M_r = 10.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$, $H_c = 193.0 \times 10^4/4\pi \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$, 对于类花状 ZnO-CoFe₂O₄ 纳米复合材料也观察到相似

的磁学性质. 然而, ZnO-CoFe₂O₄ 纳米复合材料的饱和磁化强度随着 CoFe₂O₄ 含量的减少而明显降低, 当复合材料中 CoFe₂O₄ 的含量为 40% 时, 复合材料的饱和磁化强度下降到 $27.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$, 这主要是由于复合材料中存在无磁性的 ZnO, 进而降低了其饱和磁化强度.

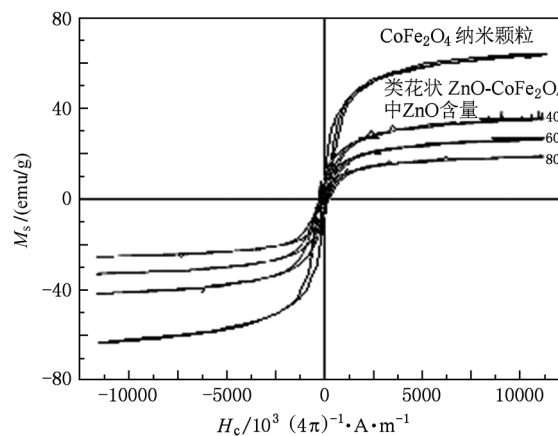


图5 CoFe₂O₄ 纳米颗粒与类花状 ZnO-CoFe₂O₄ H_c (Oe) 纳米复合材料的磁滞回线 ZnO 质量分数分别是 0, 40%, 60%, 80%

4. 微波吸收测试结果与分析

4.1. ZnO-CoFe₂O₄ 复合材料微波吸收特性分析

图6是对样品用雷达吸收材料(RAM)反射远场雷达截面(RCS)测量法测定的反射率谱. 1号测

试板是 CoFe_2O_4 纳米颗粒作为吸收剂, 2—4 号测试板吸收剂是 $\text{ZnO-CoFe}_2\text{O}_4$ 复合材料, 其中 ZnO 质量分数分别是 40%, 60%, 80%, 并被标记为 ZC1, ZC2, ZC3. 5 号测试板是 ZnO 作为吸收剂. 由图 6 可知, ZnO 纳米管束和 CoFe_2O_4 纳米颗粒的反射损失在 2—18 GHz 范围内均超过 2 dB. 从图 6 可以看出, 涂层厚度为 1.5 mm, 吸收剂为纯的 ZnO 纳米管束时, 在低频段即 4.6—9.2 GHz 范围内测得的反射损失大于 5 dB, 在 7.2 GHz 处出现峰值为 10.5 dB. 吸收剂为 CoFe_2O_4 纳米颗粒时, 在 7.2—15.1 GHz 的大范围内反射损失均超过 5 dB, 在 11.9 GHz 达到峰值(8.3 dB). 以类花状 $\text{ZnO-CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料作为吸收剂时, 微波吸收强度明显增强并且吸收带大幅度宽化, 即在更宽的频率范围内具有更强的吸收能力. 从图 6 还可以看到, 以样品 ZC1 为吸收剂时, 频率在 5.9—11.5 GHz 范围内, 对微波的吸收均在 10 dB 以上, 在 9.0 GHz 处出现反射损失峰值为 17.2 dB. 以 ZC2 为吸收剂时, 频率在 4.1—13.2 GHz 的大范围内其微波吸收值均超过 10 dB, 在 8.5 GHz 附近出现反射损失峰值为 28.3 dB. 以 ZC3 为吸收剂时, 频率在 4.9—10.6 GHz 范围内, 对微波吸收均在 10 dB 以上, 在 7.9 GHz 附近出现反射损失峰值为 20.6 dB. 从上述测试结果可得出, 类花状 $\text{ZnO-CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料作为吸收剂微波吸收性能均明显优于单纯的介电材料 ZnO 或磁性材料 CoFe_2O_4 纳米颗粒, 并且微波吸收性能随着 ZnO 与 CoFe_2O_4 含量不同而改变, 复合材料 ZC2 的微波吸收性能为最优. 从微波吸收频率宽度看, 类花状 $\text{ZnO-CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料作为吸收剂的微波吸收频率宽度是单纯的类花状 ZnO 纳米管束作为吸收剂的频率宽度的 3 倍左右. 类花状 $\text{ZnO-CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料对于微波的吸收性能无论是吸收强度还是吸收频率宽度都显著优于单一的介电材料 ZnO 和单一的磁性材料 CoFe_2O_4 . 这是因为类花状 ZnO 纳米管束具有独特的三维结构, 容易在涂层中形成导电网络. 当电磁波到达吸波涂层时, 类花状 ZnO 纳米管束起到了导电网络的作用, 这些无数的导电网络使电磁波能量感应成耗散电流能量, 从而实现了对电磁波能量的吸收. 另一方面, 类花状 ZnO 纳米管束具有三维结构, 将其分散在基体中能起到骨架作用, 提高吸收剂在基体中的分散性. 另外, 我们从测试结果也可看出, 复合材料中的 ZnO 的质量分数由 0 上升到 60% 的过程中, 材料对微波的吸收强度不断增大, 吸收频

率范围也不断加宽, 当 ZnO 的质量分数超过 60%, 达到 80% 时, 其吸收强度降低, 吸收频率宽度也减少. 这主要是由于复合材料的介电特性以及磁性可能存在协调统一性. 当 ZnO 的质量分数超过 60% 复合材料的介电以及磁性彼此优化匹配, 因此微波吸收性质达到最好. 当 ZnO 的质量分数降到 40% 时, 其最大微波反射损失降到 17.2 dB, 这可能是由于当 CoFe_2O_4 的含量超过一定值时, 复合材料的介电性质恶化. 反之, 当 ZnO 的质量分数达到 80% 时, 其最大微波反射损失降到 20.6 dB, 这是由于当 ZnO 的质量分数超过一定值时, 复合材料的磁性能恶化. 因此, 当复合材料中 ZnO 与 CoFe_2O_4 存在一确定的比例时, 微波吸收效果将达到最好. 微波吸收效果的显著提高根源在于类花状 ZnO 纳米管束与 CoFe_2O_4 纳米颗粒的结合. 即反射损失最大值的不同是类花状 $\text{ZnO-CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料的磁晶各向异性以及结构各向异性共同作用的结果.

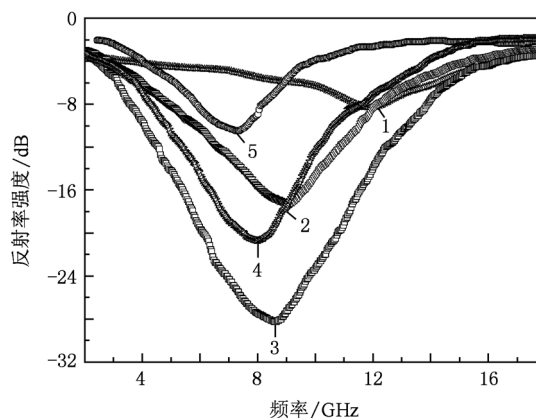


图 6 对样品用 RAM 反射率远场 RCS 测量法测定的反射率谱

4.2. 复介电常数与磁导率测量结果及分析

为了研究微波吸收效果显著提高的机理, 我们测量了样品的复介电常数及磁导率. 图 7 分别是样品 CoFe_2O_4 -酚醛树脂胶接剂合成物、 $\text{ZnO-CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料 (ZnO 质量分数为 40%, 60%, 80%, 100%) -酚醛树脂胶接剂合成物的复介电常数以及复磁导率的实部与虚部分别对应图中曲线 1, 2, 3, 4, 5. 由图 7(a) 和 (b) 可知, 样品的复介电常数实部 ϵ' 在 2—18 GHz 范围内几乎保持不变, 而其数值随着 ZnO 含量增加而增加. 与 CoFe_2O_4 相比较, ZnO 具有更高的复介电常数实部, 所以 ZnO 的存在会导

致 ϵ' 的增加. 与 CoFe_2O_4 相比较, 类花状 $\text{ZnO-CoFe}_2\text{O}_4$ (ZnO 质量分数为 40%, 60%, 80%, 100%) 酚醛树脂胶接剂合成物复介电常数的虚部在 9.1, 8.4, 7.9 和 7.1 GHz 处存在小的谐振峰值.

我们分析了类花状 $\text{ZnO-CoFe}_2\text{O}_4$ (ZnO 质量分数为 0, 40%, 60%, 80%, 100%) 酚醛树脂胶接剂合成物的复介电常数实部以及虚部随频率变化的机理.

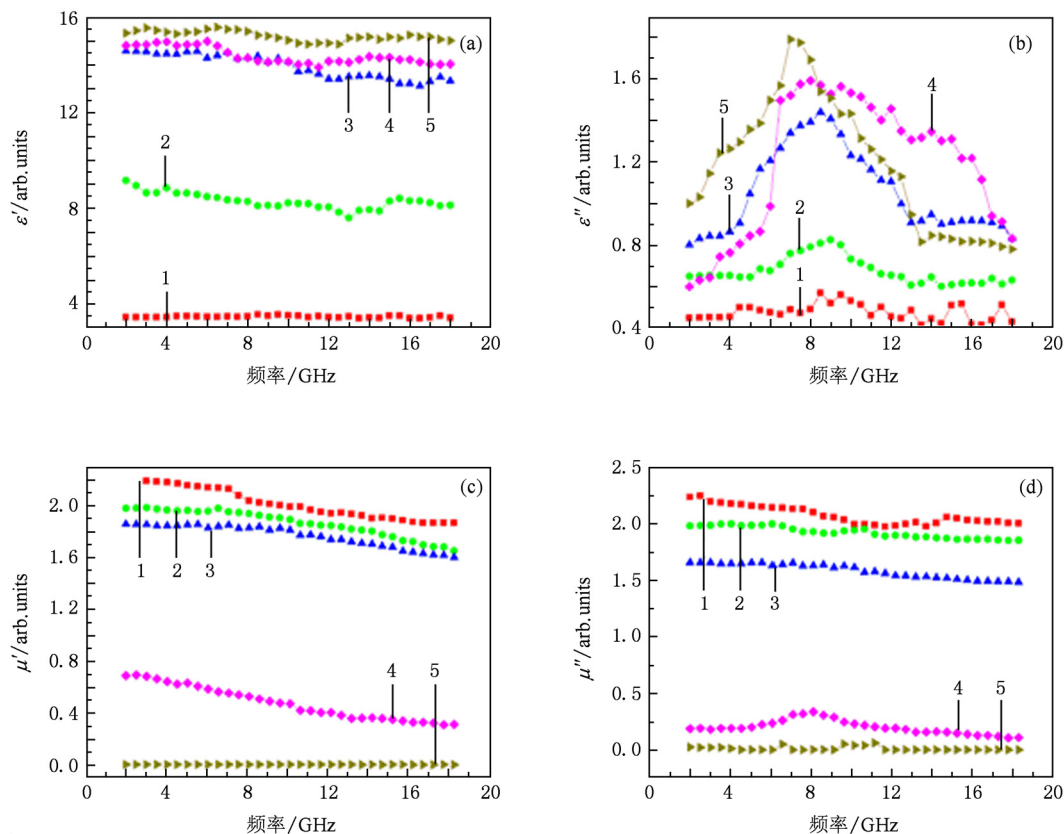


图 7 样品 CoFe_2O_4 -酚醛树脂胶接剂合成物、 $\text{ZnO-CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料-酚醛树脂胶接剂合成物的复介电常数及复磁导率的实部和虚部随频率的变化 (a) 复介电常数实部 ϵ' ; (b) 复介电常数虚部 ϵ'' ; (c) 复磁导率的实部 μ' ; (d) 复磁导率的虚部 μ''

首先, 文献[18, 19]报道, 界面性质在介电效应中具有决定性作用. ZnO 是非传导性的材料; 主要的极化偏振以及相对弛豫现象组成了损失机理. 非传导性纳米管具有磁性纳米颗粒包覆层的复合材料, 其非传导性界面以及在此界面上存在大量极化电荷使介电弛豫现象更加复杂化. 其次, 由于 ZnO 纳米管束/ CoFe_2O_4 纳米复合材料是两种材料体系组合到一起, 界面的极化以及介电弛豫在这种特殊的两材料体系中对反射损失机理的影响将更加明显. 图 7(c) 和 (d) 是复磁导率的实部 μ' 与虚部 μ'' . 无论是复磁导率的实部还是虚部, $\text{ZnO-CoFe}_2\text{O}_4$ 复合材料都比 CoFe_2O_4 纳米颗粒低. 这种现象可能是由于非磁性聚合物存在于磁性颗粒之间削弱了磁性颗粒间的磁相互作用. 我们发现在 2—18 GHz 频率范围内随着 CoFe_2O_4 纳米颗粒含量的增加, μ'' 急剧增

加. 根据 Vander Zaag 的理论, 铁酸盐的磁损耗包括滞后损失、涡电流损失、剩磁损失、铁磁体共振损失以及界面损失. 在我们的研究中, ZnO 纳米管束/ CoFe_2O_4 纳米复合材料电导率的增加是由于此纳米复合材料是磁性半导体, 其具有很高的 μ'' . 以金属板为微波吸收基底的 Z_{in} , 其规格化的运算公式为 $Z_{in} = (\mu_r/\epsilon_r)^{1/2} \tanh[j(2\pi/c)(\mu/\epsilon_r)^{1/2}fd]$. 其中 μ_r 和 ϵ_r 是复合材料的相对磁导率和介电常数, c 是电磁波的速率, f 是电磁波的工作频率, d 是吸收剂的厚度. 因此与 Z_{in} 相关的反射损失计算公式为^[20] $20 \lg Z_{in} - 1/Z_{in} + 1$. 根据数学函数 $\tanh[j(2\pi/c)(\mu/\epsilon_r)^{1/2}fd]$, 当磁性与介电性质相匹配时微波吸收强度会明显提高. 在 ZnO 纳米管的介电耗散效果与 CoFe_2O_4 纳米颗粒磁耗散效果的结合下, 当 CoFe_2O_4 的含量为 40% 时, 类花状 $\text{ZnO-CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合材

料-酚醛树脂胶接剂合成物具有最大的微波吸收性.

5. 结 论

研究了类花状 ZnO-CoFe₂O₄ 纳米复合材料的制备工艺,其中作为核结构的 ZnO 纳米管束是通过水浴合成方法在 90 °C 低温下合成的,而壳结构的 CoFe₂O₄ 纳米颗粒是在低温下没有用任何催化剂、模板或是基底制成的.我们测量了 CoFe₂O₄ 纳米颗

粒、类花状 ZnO-CoFe₂O₄ 纳米复合材料、ZnO 纳米管束的微波吸收性质,结果显示类花状 ZnO-CoFe₂O₄ 纳米复合材料具有卓越的微波吸收性能.用类花状 ZnO-CoFe₂O₄ 纳米复合材料作为微波吸收剂,微波吸收强度高达 28 dB.与单纯的 CoFe₂O₄ 纳米颗粒做微波吸收剂相比,复合材料不仅可以大大降低吸收剂的重量,还可以显著提高微波吸收效果.类花状 ZnO-CoFe₂O₄ 纳米复合材料有望应用于轻型以及强吸收效果的微波吸收剂领域.

- [1] Wang J, Li H F, Huang Y H, Yu H B, Zhang Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1946 (in Chinese)[王建、李会峰、黄运华、余海波、张跃 2010 物理学报 **59** 1946]
- [2] Xu P, Han X, Jiang J J, Wang X H, Li X D, Wen A H 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 12603
- [3] Ma Q, Jiang J J, Bie S W, Tian B, Liang P, He H H 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2063
- [4] Miquel H G, Kurlyandskaya G V 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1430
- [5] Kang Y Q, Cao M S, Yuan J, Fang X Y 2010 *Chin. Phys. B* **19** 017701
- [6] Deng L W, Jiang J J, Feng Z K, Zhang X C, He H H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4359 (in Chinese)[邓联文、江建军、冯则坤、张秀成、何华辉 2004 物理学报 **53** 4359]
- [7] Wan J, Wang X 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 122501
- [8] Fu W Y, Liu S K 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **316** 54
- [9] Cao J W, Huang Y H, Zhang Y, Liao Q L, Deng Z Q 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 364 (in Chinese)[曹佳伟、黄运华、张跃、廖庆亮、邓战强 2008 物理学报 **57** 3641]
- [10] Dai Y, Zhang Y, Li Q K, Nan C W 2002 *Chem. Phys. Lett.* **358** 8
- [11] Ma K, Li H, Zhang H, Xu X L, Gong M G, Yang Z 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1942
- [12] Gong M G, Xu X L, Yang Z, Liu Y S, Liu L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 056701
- [13] Li H F, Huang Y H, Zhang Y, Gao X X, Zhao J, Wang J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2702 (in Chinese)[李会峰、黄运华、张跃、高祥熙、赵婧、王建 2009 物理学报 **58** 2702]
- [14] Han X H, Wang G Z, Jie J S, Choy W C H, Luo Y, Yuk T I, Hou J G 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 2733
- [15] Yu Q J, Fu W Y, Cui L Y, Yang H B, Guang T Z 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 17521
- [16] Yuan H T, Zhang Y, Gu J H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 646 (in Chinese)[袁洪涛、张跃、谷景华 2004 物理学报 **53** 646]
- [17] Cheng X W, Li X, Gao Y L, Yu Z, Long X, Liu Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2018 (in Chinese)[程兴旺、李祥、高院玲、于宙、龙雪、刘颖 2009 物理学报 **58** 2018]
- [18] Lewis T J 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 202
- [19] Kim S, Yoon Y J 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 10F905
- [20] Miles P A, Westphal W B 1957 *Rev. Mod. Phys.* **29** 279

Preparation and electromagnetic wave absorption of flower-like ZnO-CoFe₂O₄ nanotube bundles composites*

Fu Wu-You[†] Cao Jing Li Yi-Xing Yang Hai-Bin

(State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China)

(Received 9 June 2010; revised manuscript received 13 October 2010)

Abstract

Flower-like ZnO-CoFe₂O₄ nanotube bundle composites are prepared via two-step crystal growth process in water solution at 90 °C, the wall thicknesses of the ZnO nanotubes are all about 60 nm, inner diameters of the tubes are all about 350 nm, ZnO nanotubes have been coated with CoFe₂O₄ nanoparticles, and the sizes of CoFe₂O₄ nanoparticles are below 40 nm. The thickness of CoFe₂O₄ coating layer increases with the increase of the content of CoFe₂O₄ in ZnO-CoFe₂O₄ composites. By using Flower-like ZnO, flower-like ZnO-CoFe₂O₄ nanotube bundles and CoFe₂O₄ nanoparticles as absorbents, and phenolic resin as the binder, their electromagnetic wave absorption properties are investigated, and the results show that the microwave wave absorbing performance is evidently improved compared with that of ZnO nanotube bundles and CoFe₂O₄ particles. When the content of ZnO is 60%, the maximum reflection loss is 28.3 dB.

Keywords: flower-like, ZnO-CoFe₂O₄, nanotube bundles, microwave absorbent

PACS: 75.75.Fk, 78.40.Fy, 81.07.De, 84.40.-x

* Project supported by the Doctoral Program Foundation of Institution of Higher Education, China (Grant No. 200801831006).

[†] E-mail: fuwy@jlu.edu.cn