第 48 卷第 1 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 1
2020 年 1 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　January，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190317

镧掺杂二氧化锡中空微纳米球的制备及吸波性能

赵　芳，张　飒，唐香珺，程兆刚，韩　凯
(陆军工程大学石家庄校区，石家庄 050003)

摘　要：以硝酸镧、氯化亚锡和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为原料，采用电喷法结合后续高温煅烧技术制备了 La^{3+}掺杂 SnO_2 中空微纳米球。通过热重分析仪、Fourier 变换红外光谱仪、X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和矢量网络分析仪等手段对目标产物进行了表征，研究了 SnO_2 微纳米球中空结构的形成机制及 La^{3+}掺杂对其物相、微观形貌和吸波性能的影响。研究表明：La^{3+}掺杂 $SnCl_2$/PVP 前驱体聚合物呈完整球形，表面光滑，球径分布在 0.5~2.2 μm 之间。经 600 ℃煅烧后，均生成了单一金红石型 SnO_2，且 La^{3+}的加入未改变 SnO_2 的晶体结构；煅烧后产物均为中空球状，球面由许多小颗粒堆积而成，表面粗糙不平。当匹配厚度为 2 mm 时，La^{3+}掺杂比例为 0.6%(摩尔分数)的产物的吸波效果最佳：最低反射率为–29 dB，对应的吸收频率为 11.1 GHz，低于–10 dB 的吸收频带为 10.0~13.0 GHz；该掺杂比例的产物随匹配厚度增加，最低反射率向低频移动，在 8 GHz 以下的最佳匹配厚度为 4 mm，在此厚度下吸波性能优良：最低反射率为–27 dB，对应的吸收频率为 4.9 GHz，低于–10 dB 的吸收频带为 4.5~5.8 GHz。

关键词：镧掺杂；二氧化锡；电喷法；中空微纳米球；微波吸收性能
中图分类号：TB34　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)01–0001–07
网络出版时间：2019–08–29



Electrospray Preparation and Microwave Absorption Properties of La^{3+}-doped SnO_2 Hollow Micro/nanospheres

ZHAO Fang, *ZHANG Sa*, *TANG Xiangjun*, *CHENG Zhaogang*, *HAN Kai*
(Shijiazhuang Campus of Army Engineering University, Shijiazhuang 050003, China)

Abstract: La^{3+}-doped SnO_2 hollow micro/nanospheres were prepared by electrospray and calcination techniques with lanthanum nitrate, stannous chloride and polyvinylpyrrolidone (PVP) as raw materials. The formation mechanism of hollow structure was analyzed. The crystalline phase and micromorphology of the samples were examined by thermal gravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (FESEM). The microwave absorption properties of La^{3+}-doped SnO_2 were determined by a vector network analyzer. The results show that La^{3+}-doped $SnCl_2$/PVP precursor polymer appears smooth spheres with the diameters of 0.5–2.2 μm. The pure rutile structure of SnO_2 forms at 600 ℃, and La^{3+} doping does not change the crystal structure. La^{3+}-doped SnO_2 micro/nanospheres appear to be a hollow structure, and the surfaces are made up of massive small particles. The optimum microwave absorption properties of La^{3+}-doped SnO_2 hollow micro/nanospheres with the matching thickness of 2 mm can be obtained when the doping ratio of La^{3+} is 0.6% (in mole). The minimum reflectivity can reach –29 dB at 11.1 GHz, and the frequency band with a reflectivity less than –10 dB is 10.0–13.0 GHz. When the doping ratio of La^{3+} is 0.6%, the minimum reflectivity of La^{3+}-doped SnO_2 hollow micro/nanospheres shifts to a low frequency as the matching thickness increases. The matching thickness is 4 mm at lower than 8 GHz, thus obtaining the optimum microwave absorption properties. The minimum reflectivity can reach –27 dB at 4.9 GHz, and the frequency band with a reflectivity less than –10 dB is 4.5–5.8 GHz.

Keywords: lanthanum doping; stannic oxide; electrospray; hollow micro/nanospheres; microwave absorption property

收稿日期：2019–05–14。　修订日期：2019–07–05。
基金项目：河北省自然科学基金青年科学基金(E2015506011)；陆军工程大学石家庄校区科研创新发展基金(KYSZJQZL1910)。
第一作者：赵　芳(1982—)，女，硕士，副教授。

Received date: 2019–05–14.　**Revised date:** 2019–07–05.
First author: ZHAO Fang (1982–), famale, Master, Associate Professor.
E-mail: zhaofang19821106@163.com

吸波材料广泛应用于隐身武器以及新型电磁屏蔽材料，在各国都是重要的研究内容。当前，国内外主要的研究资金和人力大多集中在高频吸波材料(8~20 GHz)，该研究已经日趋成熟，而 8 GHz 以下的低频吸波材料的研究则相对缺乏。该频段的电磁波严重影响民用电子电气设备的正常工作，对人类身体健康造成较大的危害，且使未来战场环境更加复杂多变。高性能的吸波材料应满足“薄、轻、宽、强”的特点。但目前低频吸波材料往往存在频带窄、密度大、匹配厚度厚等缺点，其应用范围受到了一定限制，不能满足民用和军事的需求。

二氧化锡(SnO_2)是一种典型的 n 型宽带隙(E_g=3.6 eV)金红石结构半导体[1]，具有透光率高、电导率高等优点，物理化学性质稳定，被认为是一种物美价廉的半导体材料[2]，已广泛应用于催化[3–4]、气敏性[5–6]、燃料–敏化太阳能电池[7]等领域。二氧化锡在电磁波吸收领域也有广阔应用前景[8]，Luo 等[9]通过电化学沉积法制备的碳纳米线/SnO_2 复合材料是一种理想的高效、轻质吸波材料；Zhao 等[10]采用模板法制备出有序蜂窝状 SnO_2 泡沫，并研究了其吸波性能，研究表明，当使用 322 nm 的聚苯乙烯微球时，复合材料的最大反射损耗(R_L)为–37.6 dB，对应的吸收频率为 17.1 GHz、匹配厚度为 2.0 mm，小于–10 dB 的吸收带宽为 5.6 GHz，满足理想吸波材料的“薄、轻、宽、强”的特点，是一种优异的微波吸收材料。在基体材料中掺入少量其它元素或化合物，以调整材料的介电常数和磁导率也是提高材料吸波性能的有效途径，Imran 等[11]用稀土元素 Sm^{3+} 和过渡元素 Mn^{2+} 对材料进行掺杂，得到 $Sr_{2-x}Sm_xNi_2Fe_{28-y}Mn_yO_{46}$ 六角晶型铁氧体，并研究了其电磁特性。结果表明，Sm、Mn 的掺杂有利于高频区吸波性能的提高；Zhao 等[12]报道了用共沉淀法制备的 La、Co 掺杂 $CaMnO_3$，研究了该材料的吸波性能，指出 La 和 Co 的掺杂使得 $CaMnO_3$ 产生强的电子极化效应并降低了共振频率，提高了吸波性能；刘渊等[13]采用溶胶–凝胶法制备了 Ce^{3+} 掺杂镍基铁氧体，研究了不同掺杂量下样品的吸波效果，结果指出掺杂引起反射率曲线向高频移动，Ce^{3+} 掺杂量为 0.06 时具有最佳吸波效果，与未掺杂前相比，不仅匹配厚度降低，而且小于–10 dB 时频宽也有所扩展。

微纳米中空结构材料具有超高比表面积和质轻的优点，在高性能吸波材料领域有巨大的潜在应用价值。电喷是指在高压静电场下，导电液滴能够发生高速喷射的现象。利用电喷法可以制备粒径较均匀且具有完整中空结构的微纳米尺寸微球或是微囊，这种制备方法过程简单、操作可控。因而本工作采用电喷法结合后续高温煅烧技术制备了镧掺杂二氧化锡中空微纳米球，讨论了微纳米球中空结构的形成过程，分析了镧掺杂二氧化锡中空微纳米球的微波吸收性能，为研制“薄、宽、轻、强”的新型 8 GHz 以下低频吸波材料提供了一定的实验依据。

1 实验

1.1 样品制备

课题组前期通过溶胶–凝胶法制备了钙钛矿型 $La_{1-x}Ba_xMnO_3$($0\leqslant x\leqslant 0.5$)，研究了元素掺杂对其晶体结构、电阻率、红外发射率和微波吸收性能的影响。研究结果表明：当元素掺杂浓度 $x\leqslant 0.5$，掺杂的元素几乎不改变晶体结构，当掺杂浓度继续增大，晶格畸变开始增大，$La_{1-x}Ba_xMnO_3$ 会出现杂相；元素掺杂可以调控样品在 2~18 GHz 微波吸收性能。当掺杂浓度 x=0.3 时，样品的吸收效果最佳[14]。基于前期研究成果，本工作采用电喷法结合后续高温煅烧技术制备 La^{3+} 掺杂 SnO_2 中空微纳米球。

以 $SnCl_2\cdot 2H_2O$ 和 $La(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ 为原料，按照 $Sn_{1-x}La_xO_2$(x=0、0.3%、0.6%，摩尔分数)的化学计量比称取适量原料进行混合。将混合物料溶于 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和无水乙醇的混合溶剂中。每 1 mmol 的原料加入 1 gDMF 和 1 g 无水乙醇，充分搅拌至完全溶解。然后将 1/3 混合溶剂质量的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)加入到上述混合溶液中，磁力搅拌 1 h，制成电喷前驱液。

采用自组装电喷装置制备 La^{3+} 掺杂 $SnCl_2$/PVP 微纳米聚合物。电喷装置主要由直流高压电源(天津恒博 HB-Z403-1AC 型)、注射器(普通医用 5 mL)、铝片(接收平板)、注射泵(保定兰格 LSP02-1B)组成。电喷过程参数为：在室温条件下，电压为 18~20 kV；针头为 19G 不锈钢针头，针头与接收平板之间的距离为 19~21 cm，前驱液流速为 0.4~0.5 mL/h。

将上述电喷制得的聚合物干燥后置于智能控温箱式电阻炉中，以 100 ℃/min 的速率升温至 600 ℃，煅烧 2 h，而后随炉冷至室温。

1.2 样品表征

采用美国 TA 公司的 SDT-Q600 型热分析仪进行热重(TGA)分析。采用北京普析的 XD6 型多晶 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的物相。采用美国 Nicolet 的 380 型 Fourier 变换红外光谱仪(FI-IR)进行

样品的红外光谱分析。采用日本日立的 SU-8010 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察样品的微观形貌结构。将煅烧产物与石蜡按质量比 2:1 均匀混合后，用模压法压制成外径 7 mm、内径 3 mm、厚度 2 mm 的环形试样，采用美国 Agilent 公司的 N5242A 型矢量网络分析仪测试电磁参数，应用 metlab8.0 编程计算反射率曲线，并分析吸波性能。

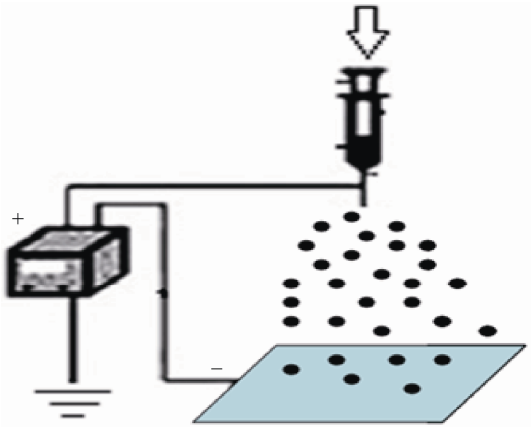


图 1　电喷原理示意图

Fig. 1　Schematic diagram of electrospray

2　结果与讨论

2.1　热分解过程

图 2 为 La^{3+}掺杂 $SnCl_2$/PVP 聚合物(x=0.6%)的 TGA 曲线。质量损失和质量损失率的差别反映出在不同温度范围内热分解反应的程度和速率的差异。由图 2 可见，聚合物的热分解过程大致可分为 3 个阶段：第 1 阶段是室温~160 ℃，质量损失约 12.92%，主要是聚合物表面吸附的自由水、原料中的结晶水和残留溶剂的挥发所致；第二阶段是 160~500 ℃，特别是在近 300~500 ℃之间，聚合物出现了剧烈的质量损失，质量损失约为 51.36%，这主要是 PVP 全部降解以及氧元素置换氯元素，即 $SnCl_2$ 转变为 SnO_2 带来的质量损失；当温度超过 500 ℃，TGA 曲线趋于水平，质量基本不发生变化，说明聚合物的热分解过程完毕，$SnCl_2$ 组分完全转变为 SnO_2。为使其能够充分结晶，本实验将 La^{3+}掺杂 $SnCl_2$/PVP 聚合物的煅烧温度设为 600 ℃。

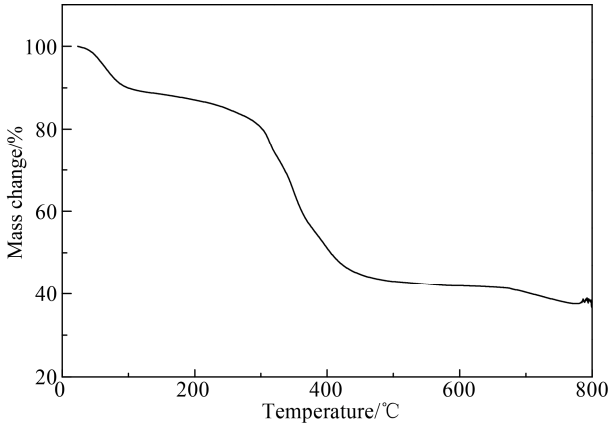
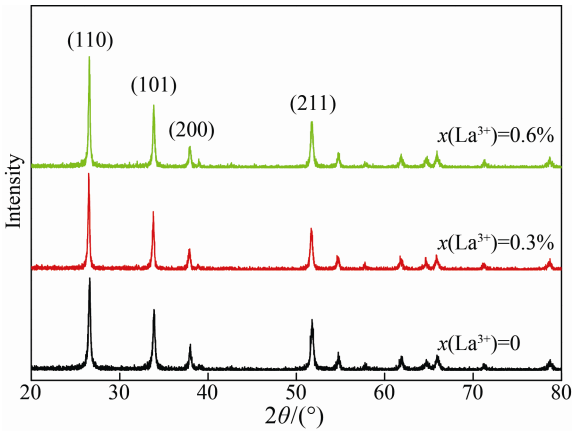


图 2　La^{3+}掺杂 $SnCl_2$/PVP 聚合物(x=0.6%)的 TGA 曲线

Fig. 2　TGA curves of La^{3+}doped $SnCl_2$/PVP polymer (x=0.6%)

2.2　物相

图 3 为 600 ℃煅烧后 La^{3+}掺杂产物(x=0、0.3%、0.6%)的 XRD 谱。由图 3 可见，经 600 ℃煅烧后，产物均在(110)、(101)、(200)、(211)晶面出现了明显且尖锐的衍射峰，说明产物的晶化程度都较高，晶体结构完善。对比国际衍射数据中心卡片 JCPDF 41-1445，各峰分别归属为四方相金红石型 SnO_2 的(110)、(101)、(200)、(211)晶面衍射峰，并且衍射峰的强度由强到弱依次是：(110)、(101)、(211)、(200)，表明产物均为单一四方相的金红石型 SnO_2。未观察到稀土氧化物的特征衍射峰，且 La^{3+}掺杂量的变化对峰型和各晶面位置影响较小，这可能是由于 La^{3+}含量较低，或是 La^{3+}原子进入到了 SnO_2 晶格中形成了固溶体结构的缘故。



x is mole fraction.

图 3　600 ℃煅烧后 La^{3+}掺杂产物的 XRD 谱

Fig. 3　XRD patterns of La^{3+} doped SnO_2 calcined at 600 ℃

2.3　红外光谱

为进一步表征 La^{3+}掺杂 SnO_2 中空微纳米球的结构，对 600 ℃煅烧后产物进行了 FT-IR 测试，如图 4 所示。从图 4 可见，在 3 432 和 1 640 cm^{-1} 附近的吸收峰分别为 O—H 键的伸缩振动和吸附水分子的变形振动，这主要与产物均对空气中的水具有一定的吸附作用有关[15]；2 360 cm^{-1} 的吸收峰为 CO_2 的特征峰，这是产物吸附空气中 CO_2 作用产生的吸收峰[16]。产物均在 616 和 469 cm^{-1} 附近存在 2 个较强的吸收峰，呈双峰结构，这是 SnO_2 晶体的

特征吸收峰，均可以归属为 Sn—O 键的振动带[17–18]，其中，616 cm^{-1} 附近处的吸收峰属于 E_uTO 振动模式，469 cm^{-1} 附近处的吸收峰对应于 $A_{2u}TO$ 振动模式[19]。除上述峰外，基本没有其它峰，进一步说明经 600 ℃煅烧后的产物均为单一四方相金红石型 SnO_2。

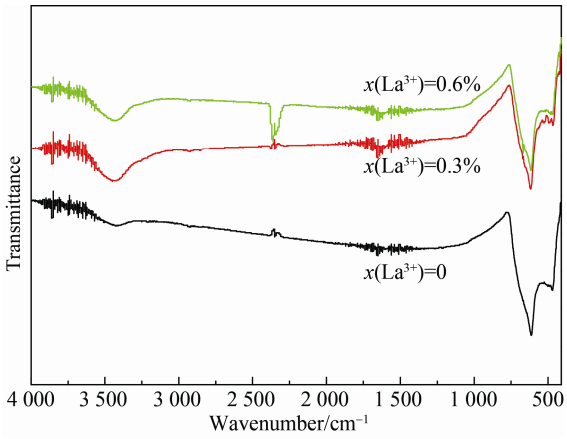


图 4 600 ℃煅烧后 La^{3+}掺杂产物的 FT-IR 光谱

Fig. 4 FT-IR spectra of La^{3+} doped SnO_2 calcined at 600 ℃

2.4 微观形貌

图 5 为电喷法制备的 La^{3+}掺杂 $SnCl_2$/PVP 聚合物(x=0.6%)的 SEM 照片。从图 5 可见，通过电喷法制备了大量表面光滑且无裂缝和孔洞，直径分布在 0.5~2.2 μm 的球形聚合物。

图 6 为 La^{3+}掺杂 $SnCl_2$/PVP 聚合物球(x=0.6%)以 100 ℃/min 的速率升温至 600 ℃煅烧 2 h 后的 SEM 照片。由图 6 可见，产物保持了较好的球形，球面由许多小颗粒堆积而成，表面粗糙不平。并且，尺寸相对较小的球形产物其内部是完全中空的，尺寸相对较大的球形产物其内部中空且多孔，几乎所有的球形产物都是开口的。

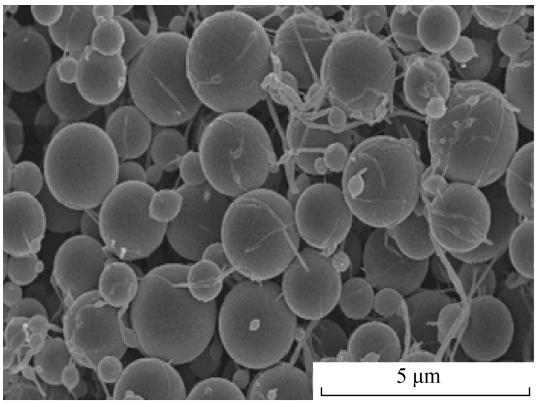
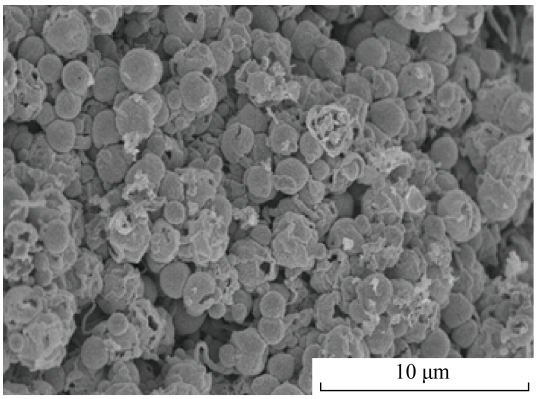
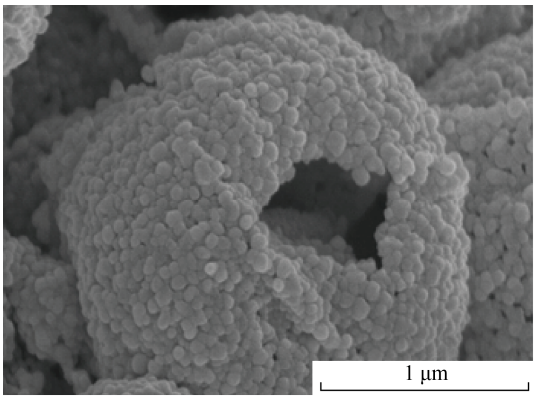


图 5 La^{3+}掺杂 $SnCl_2$/PVP 聚合物球(x=0.6%)的形貌

Fig. 5 Morphology of La^{3+} doped $SnCl_2$/PVP polymer spheres (x=0.6%)



(a) Low magnification



(b) High magnification

图 6 La^{3+}掺杂 SnO_2 中空微纳米球(x=0.6%)的形貌

Fig. 6 Morphological images of La^{3+} doped SnO_2 hollow spheres (x=0.6%)

煅烧后产物呈中空开口结构的原因可解释为：在煅烧过程中，由于升温速率高使聚合物球由内向外产生了较大的温度梯度以及内外气氛的差异，聚合物球表面的有机成分迅速发生热分解并形成氧化物硬壳层，而此时内核仍是黏性的胶体状态。当煅烧继续进行，这些内核的黏性胶体就会产生分解收缩变形，外部氧化物硬壳层与内核黏性胶体的界面就会受到黏性胶体内部的内聚力和黏性胶体对氧化物硬壳层的附着力这 2 种力的作用。因为升温速率高使得黏性胶体内部的内聚力小于黏性胶体对氧化物硬壳层的附着力，其内核的黏性胶体就会由中心断裂而向外壳处收缩，从而形成了中空结构；由于体系升温速率相对较快，球内胶体向球壳内壁的收缩速率远低于 PVP 的分解速率，因而当 PVP 高温分解产物以气态形式溢出之后，就形成了开口球形颗粒，形成机理如图 7 所示。

2.5 微波吸收性能

图 8 为 La^{3+}掺杂 SnO_2 中空微纳米球(x=0、0.3%、0.6%)的电磁参数。由图 8a 和图 8b 可见，随着 La^{3+}

掺杂比例的增加，介电常数实部 ε'在低于 10 GHz 是逐渐增大的，在 10~18 GHz 间则表现出相反的变化趋势。而介电常数虚部 ε''值则随着 La^{3+}掺杂比例的增加，呈现出整体增大的趋势。相对复介电常数和复磁导率的虚部和实部分别代表材料对入射电磁波能量的损耗和储存能力[20]。根据自由电子理论(式 1)[21]：

$$\varepsilon'' \approx 1/(2\pi\varepsilon_0\rho f) \quad (1)$$

式中：ρ 为材料的电阻率；ε_0 为真空介电常数；f 为电磁波的频率。由于介电常数虚部ε''值随着 La^{3+}掺杂比例的增加而增大，故样品的电阻率在整体减小，电导率整体增大，样品中导电网络更易形成。此外，还观察到 ε'和ε''曲线均出现了小的多幅波动，该现象可能是产物固有偶极子取向极化、产物晶粒间的界面极化以及邻近 La^{3+}与 Sn^{4+}离子间空间电荷极化等因素共同造成的。

磁导率实部 μ'随 La^{3+}掺杂比例的增加而增加，在整个频率范围内数值在 1.0 到 1.2 之间；磁导率虚部 μ''在整个频率范围内几乎为 0，这主要是因为产物没有磁性组分的缘故，满足纯介电损耗材料的条件，即：μ'=1，μ''=0。因而 La^{3+}掺杂 SnO_2 中空微纳米球的微波吸收特性主要来源于介电损耗而不是磁损耗。

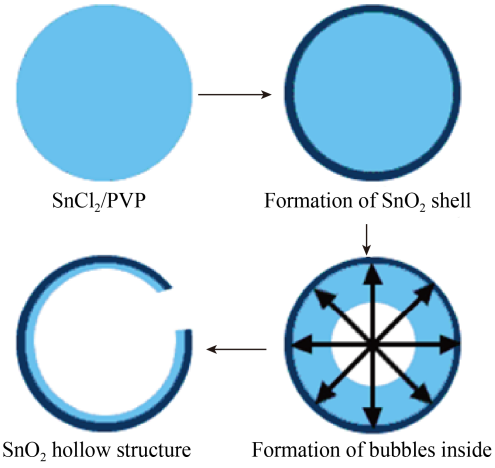
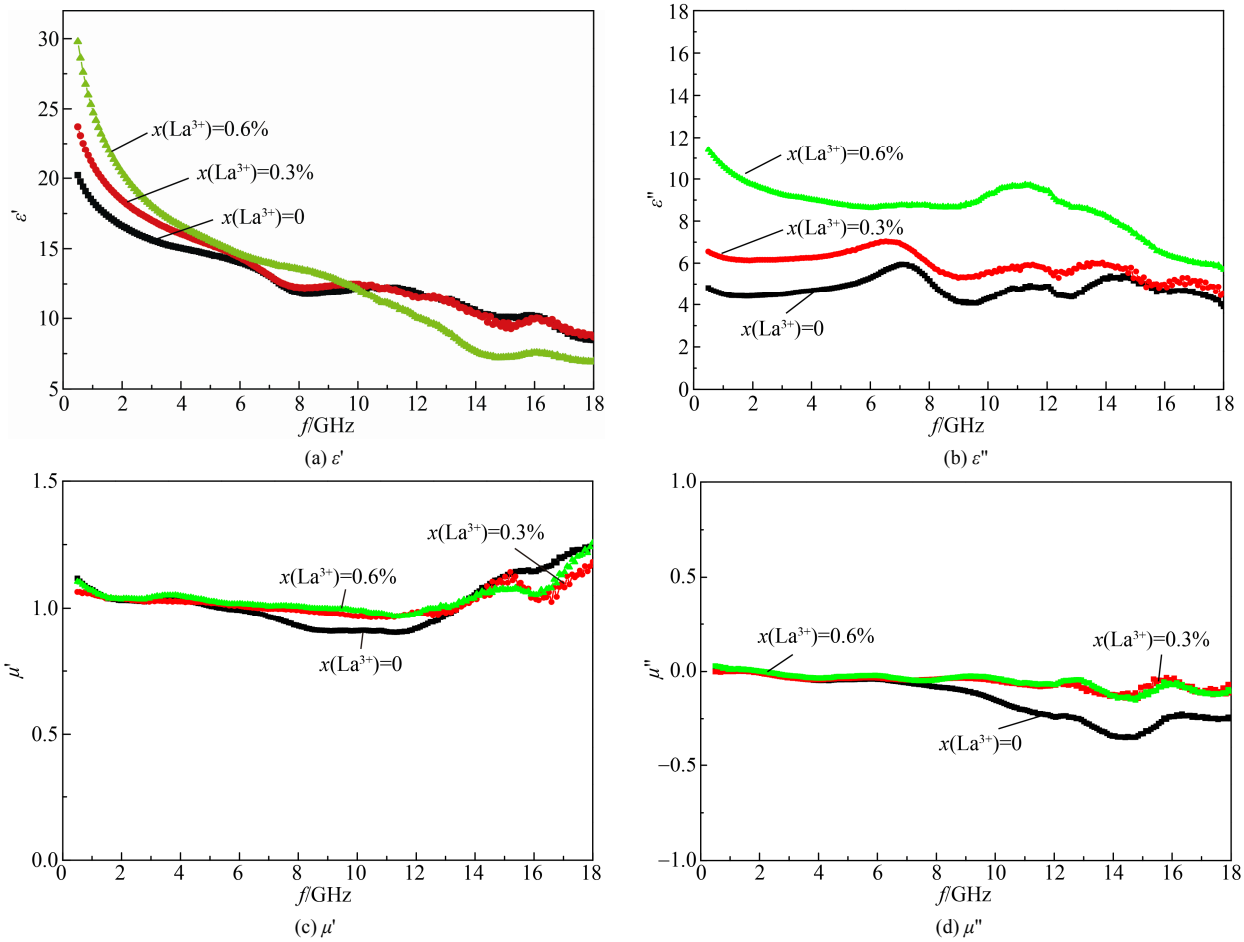


图 7　内部中空结构形成机理示意图

Fig. 7　Schematic diagram of hollow-structure formation mechanism



ε' is real part of dielectric constant; ε'' is imaginary part of dielectric constant; μ' is real part of magnetic permitivity; μ'' is imaginary part of magnetic permitivity.

图 8　La^{3+}掺杂 SnO_2 中空微纳米球的电磁参数

Fig. 8　Permittivity and permeability of La^{3+} doped SnO_2 hollow spheres

吸波材料的反射率受到材料的电磁特性、电磁波频率和吸波涂层厚度等因素的综合影响[22]。图 9 为 La^{3+}掺杂 SnO_2 中空微纳米球(x=0、0.3%、0.6%)在厚度 2 mm、电磁波垂直入射时的反射率曲线图。由图 9 可见，当匹配厚度相同时，La^{3+}掺杂比例为 0.6%的产物吸波效果最佳：最低反射率为–29 dB，对应的吸收频率为 11.1 GHz，低于–10 dB 的吸收频带为 10.0~13.0 GHz，带宽达到 3.0 GHz。图 10 为不同厚度的 La^{3+}掺杂比例为 0.6%产物的反射率随频率变化的曲线图。从图 10 可见，该样品随匹配厚度的增加，最低反射率向低频方向移动，这些可以用 1/4 波长匹配模型解释[23]。在 8 GHz 以下的最佳匹配厚度为 4 mm，在此厚度下吸波性能优良：最低反射率为–27 dB，对应的吸收频率为 4.9 GHz，低于–10 dB 的吸收频带为 4.5~5.8 GHz，带宽为 1.3 GHz。

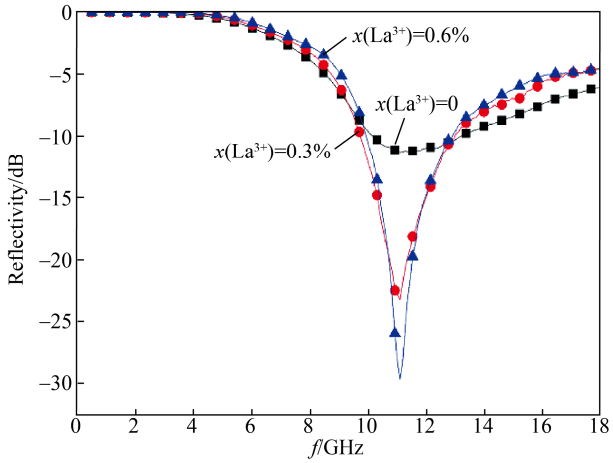


图 9 La^{3+}掺杂 SnO_2 中空微纳米球在 2 mm 厚度下的反射率曲线

Fig. 9 Reflectivity of La^{3+} doped SnO_2 hollow spheres at 2 mm

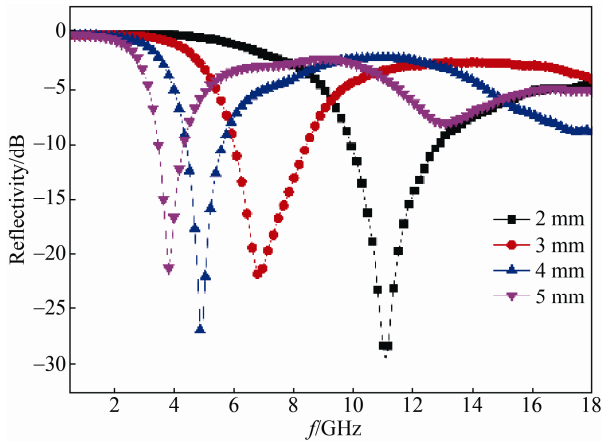


图 10 La^{3+}掺杂 SnO_2 中空微纳米球(x=0.6%)在不同厚度下的反射率曲线

Fig. 10 Reflectivity of La^{3+} doped SnO_2 hollow spheres (x=0.6%) at different thickness

La^{3+}掺杂 SnO_2 中空微纳米球良好的低频吸波性能主要由其成分和中空的结构共同决定：1) La^{3+}的掺杂，虽没有改变 SnO_2 的晶体结构，但随着 La^{3+}掺杂比例增大，体系的电导率也随之增大，形成了导电网络，进而增强了电子的跃迁，在电磁场的作用下材料的介电损耗提高；2) 中空结构的形成，电磁波可以通过阻抗匹配进入球体内部，也可以直接从孔洞入射进入球腔内部。显然，后者更加容易，这样不仅减少了电磁波在球体表面的反射，使电磁波更多的进入到球腔进行多次震荡而被损耗，而且，电磁波在球腔内消耗后，仍有一部分经孔洞反射出来，反射出来的电磁波又会进入到相邻中空球腔内继续被损耗，因而大量电磁波被吸收[24]。

3 结论

1) 采用电喷法结合后续高温煅烧技术制备了 La^{3+}掺杂 SnO_2 中空微纳米球。La^{3+}的加入未改变 SnO_2 的晶体结构，产物均为单一四方相金红石型 SnO_2。

2) La^{3+}可对体系的微波吸收性能进行调控。La^{3+}掺杂比例为 0.6%(摩尔分数)的产物吸波效果最佳：在频率为 11.1 GHz 时，最低反射率为–29 dB，低于–10 dB 的吸收频带为 10.0~13.0 GHz，带宽为 3.0 GHz；该掺杂比例的产物随匹配厚度增加，最低反射率向低频移动，在 8 GHz 以下的最佳匹配厚度为 4 mm。

3) La^{3+}掺杂 SnO_2 中空微纳米球具有良好的低频吸波性。La^{3+}掺杂使体系形成了导电网络，增强了电子的跃迁，使材料在电磁场的作用下介电损耗增加。而且中空结构的形成减少了电磁波在球体表面的反射，更容易、更多的进入到中空微纳米球的球腔，经过多次震荡而被损耗，加强了对电磁波的吸收。

参考文献:

[1] ZHAO B, ZHAO W Y, SHAO G, et al. Corrosive synthesis and enhanced electromagnetic absorption properties of hollow porous Ni/SnO_2 hybrids[J]. Dalton Trans, 2015, 44: 15984–15993.

[2] 顾海权. 二氧化锡光学、气敏和磁学性质的研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2012.
GU Haiquan. Study on optical, gas sensitive and magnetic properties of SnO_2 (in Chinese, dissertation). Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2012.

[3] OH H S, NONG H N, STRASSER P. Preparation of mesoporous Sb-, F-, and In-doped SnO_2 bulk powder with high surface area for use as catalyst supports in electrolytic cell[J]. Adv Funct Mater, 2015, 25: 1074–1081.

[4] 滕繁, 刘涌, 王伟, 等. 掺氟二氧化锡/二氧化钛复合薄膜的光催化和低辐射性能[J]. 硅酸盐学报, 2012, 38(5): 283–288.
TENG Fan, LIU Yong, WANG Wei, et al. J Chin Ceram Soc, 2012, 38(5): 283–288.

[5] WANG H K, DOU K P, TEOH W Y, et al. Engineering of facets, band structure, and gas-sensing properties of hierarchical Sn^{2+}-doped SnO_2 nanostructures[J]. Adv Funct Mater, 2013, 23: 4847–4853.

[6] MANJULA P, BOPPELLA R, MANORAMA S V. A facile and green approach for the controlled synthesis of porous SnO_2 nanospheres: Application as an efficient photocatalyst and an excellent gas sensing material[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4: 6252–6260.

[7] GUBBALA S, CHAKRAPANI V, KUMAR V, et al. Band-edge engineered hybrid structures for dye-sensitized solar cells based on SnO_2 nanowires[J]. Adv Funct Mater, 2008, 18: 2411–2418.

[8] MISHRA M, SINGH A P, SINGH B P, et al. Performance of a nanoarchitectured tin oxide@reduced graphene oxide composite as a shield against electromagnetic polluting radiation[J]. ACS Adv, 2014, 4: 25904–25911.

[9] LUO H L, XIONG G Y, YANG Z W, et al. Facile preparation and extraordinary microwave absorption properties of carbon fibers coated with nanostructured crystalline SnO_2[J]. Mater Res Bull, 2014, 53: 123–131.

[10] ZHAO B, FAN B B, XU Y W, et al. Preparation of honeycomb SnO_2 foams and configuration-dependent microwave absorption features[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(47): 26217–26225.

[11] IMRAN S, SHAHZAD N, MUHAMMAD N A, et al. Spin canting effect and microwave absorption properties of Sm-Mn substituted nanosized material[J]. J Magn Magn Mater, 2015, 395: 159–165.

[12] ZHAO S, ZHENG J, JIANG F, et al. Co-precipitation synthesis and microwave absorption properties of $CaMnO_3$ doped by La and Co[J]. J Mater Sci, 2015, 26(11): 1245–1253.

[13] 刘渊, 刘祥萱, 王煊军, 等. 铈离子掺杂镍基铁氧体的制备及其吸波性能[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(6): 756–760.
LIU Yuan, LIU Xiangxuan, WANG Xuanjun, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(6): 756–760.

[14] 刘嘉玮, 王建江, 许宝才, 等. 钙钛矿型 $La_{1-x}Ba_xMnO_3(0\leqslant x\leqslant 0.5)$ 的红外发射率和微波吸收性能[J]. 航空材料学报, 2017, 37(5): 29–34.
LIU Jiawei, WANG Jianjiang, XU Baocai, et al. J Aeronaut Mater (in Chinese), 2017, 37(5): 29–34.

[15] 李俊寿, 石随林, 赵芳, 等. SnO_2/Zn_2SnO_4 纳米结构的制备及光谱性质[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(S1): 6–9.
LI Junshou, SHI Suilin, ZHAO Fang, et al. Rare Met Mater Eng (in Chinese), 2013, 42(S1): 6–9.

[16] 闫军, 崔海萍, 游毓聪, 等. 无机阴离子掺杂对 TiO_2 薄膜光催化性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(S1): 873–875.
YAN Jun, CUI Haiping, YOU Yucong, et al. Rare Met Mater Eng (in Chinese), 2007, 36(S1): 873–875.

[17] WAGNER R S. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth[J]. Appl Phys Lett, 1964, 4: 89–90.

[18] WU Y Y, YANG P D. Direct observation of vapor-liquid-solid nanowire growth[J]. J Am Chem Soc, 2001, 123: 3165–3166.

[19] YANG P, LIEBER C M. Nanorod-superconductor composites: A pathway to materials with high critical current densities[J]. Science, 1996, 273: 1836–1840.

[20] RONG Q, DU Y C, WANG Y, et al. Rational design of yolk-shell C@C microspheres for the effective enhancement in microwave absorption[J]. Carbon, 2016, 98: 599–606.

[21] WEN F S, XIANG J Y, HAO C X, et al. Manipulating magnetic anisotropy of the ultrathin Co_2FeAl full-heusler alloy film *via* growth orientation of the Pt buffer layer[J]. J Magn Magn Mater, 2013, 343: 281–285.

[22] 许宝才. 磁性空心微珠的自反应淬熄法制备及吸波性能研究[D]. 石家庄: 军械工程学院, 2013.
XU Baocai. Preparation and wave absorption properties of magnetic hollow microspheres by self-reaction quenching (in Chinese, dissertation). Shijiazhuang: Mechanical Engineering College, 2013.

[23] WEN F S, ZHANG F, LIU Z Y. Investigation on microwave absorption properties for multiwalled carbon nanotubces/Fe/Co/Ni nanopowders as lightweight absorbers[J]. J Phys Chem C, 2011, 115(29): 14025–14030.

[24] 蔡旭东, 王建江, 许宝才, 等. LiZn 铁氧体空心微珠的自反应淬熄法制备及其低频吸波性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(8): 2038–2043.
CAI Xudong, WANG Jianjiang, XU Baocai, et al. Rare Met Mater Eng (in Chinese), 2015, 44(8): 2038–2043.

※　※　※　※　※　※　※　※　※　※　※



赵芳，陆军工程大学石家庄校区副教授。先后参与国家自然科学基金、军内科研等应用基础研究项目及其他科研课题十余项。在国内外学术刊物上发表研究论文 37 篇，其中被三大索引收录 24 篇。主要研究方向为微纳米功能材料。