

多金属 MOF 衍生多孔碳微波吸收性能研究进展

韩国栋^{1,2}, 孙勇^{1,2}, 周俊祥^{1,2}, 王钰登^{1,2}, 田晓霞¹, 屈绍波^{1,2}

(1. 空军工程大学基础部, 西安, 710051; 2. 苏州实验室, 西安, 710051)

摘要 在对单金属 MOF 衍生多孔碳微波吸收性能研究进展的基础上进行了拓展, 继续研究了多金属 MOF 衍生多孔碳材料做微波吸收材料的吸波原理和相较于单金属 MOF 衍生多孔碳的优势。分别从双磁性金属 MOF 多孔碳、单磁性金属 MOF 多孔碳和三金属 MOF 多孔碳 3 个方面论述了其研究进展。综合上述进展分析了多金属 MOF 衍生多孔碳做吸波材料存在的问题并对其未来发展方向做出了展望和预测。

关键词 多金属 MOF 衍生多孔碳; 吸波材料; 微波吸收

DOI 10.3969/j.issn.2097-1915.2024.01.001

中图分类号 TB332 **文献标志码** A **文章编号** 2097-1915(2024)01-0001-10

Research Progress on Microwave Absorption Performance of Multi-Metal MOF-Derived Porous Carbon

HAN Guodong^{1,2}, SUN Yong^{1,2}, ZHOU Junxiang^{1,2}, WANG Yudeng^{1,2},
TIAN Xiaoxia^{1,2}, QU Shaobo^{1,2}

(1. Fundamentals Department, Air Force Engineering University, Xi'an 710051, China;
2. Suzhou National Laboratory, Xi'an 710051, China)

Abstract Based on the research progress on microwave absorption performance of monometallic MOF-derived porous carbon, this article continues to study the current status and absorption principles of multi-metal MOF derived porous carbon materials, and their advantages compared to the single monometallic MOFs derived-porous carbon. The research progress of bimagnetic metal MOF derived-porous carbon, single magnetic metal MOF derived-porous carbon, and trimetal MOF-derived porous carbon were discussed in this paper, respectively. In view of the above progress, we analyzed the problems of multi-metal MOF-derived porous carbon absorbed materials and made the predictions for the future development.

Key words multi-metal MOF-derived porous carbon; absorbed material; microwave absorption

不同单金属 MOF 衍生多孔碳的微波吸收性能已有相关总结论述^[1-2]。MOF 自身的热稳定性、独特的三维孔道结构和不同金属种类使得其同时拥介电损耗、磁损耗以及优异的阻抗匹配能力。正是因为如

此, 单金属 MOF 衍生多孔碳成为了微波吸收材料中不可替代的一种, 也是越来越多研究者致力于探索的热点课题。

然而, MOF 的中心金属并不只是一种金属, 由于

收稿日期: 2023-05-15

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3806200); 国家自然科学基金(61971435, 62201609); 中国博士后科学基金(2022M723878); 陕西省科技创新团队基金(2023JC-QN-0020)

作者简介: 韩国栋(1995-), 男, 陕西咸阳人, 博士生, 研究方向为电磁吸波材料。E-mail: 2278858287@qq.com

通信作者: 王钰登(1989-), 男, 内蒙古巴彦淖尔人, 博士, 讲师, 研究方向为纳米粒子的制备及改性/纳米复合材料。E-mail: wangyudeng-nwpu@163.com

引用格式: 韩国栋, 孙勇, 周俊祥, 等. MOF 衍生多孔碳微波吸收性能研究进展[J]. 空军工程大学学报, 2023, 24(6): 1-10. HAN Guodong, SUN Yong, ZHOU Junxiang, et al. Research Progress on Microwave Absorption Performance of Multi-Metal MOF-Derived Porous Carbon[J]. Journal of Air Force Engineering University, 2023, 24(6): 1-10.

结构的特殊性以及不同组分之间的配位方式和配位环境的不同,经常会有 2 种或 2 种以上的金属原子出现在 MOF 的中心结构中,例如:Co/Ni-MOF(74)、Fe/Co-MOF、In/Mg-MOF^[3-6] 等等。这些多金属 MOF 及其衍生物在气体吸附、能源储存、环境净化领域表现出了优异的应用性能,甚至超越了单金属 MOF。因此,接下来本文将总结和论述多金属 MOF 衍生多孔碳在微波吸收领域的应用并展望其发展前景。

根据微波吸收和阻抗匹配原理,好的吸波材料需要兼顾介电常数和磁导率之间的关系,对于 MOF 衍生的多孔碳材料,即需要平衡碳材料和磁性物质的比例。单金属 MOF 衍生多孔碳的金属种类和数量单一,导致磁性物质的引入量受限,阻抗匹配问题较难解决。而多金属 MOF 可以很好地克服该问题,无论是碳化前的磁性金属原子还是碳化后得到的金属氧化物均可以匹配碳材料的介电损耗^[7-11]。因此,研究多金属 MOF 衍生碳的衍生物是必要的。本文从多金属的种类出发,分别对双磁性金属 MOF、单磁性金属 MOF 和三金属 MOF 加以研究,并对多金属 MOF 衍生碳的未来发展趋势作出展望。

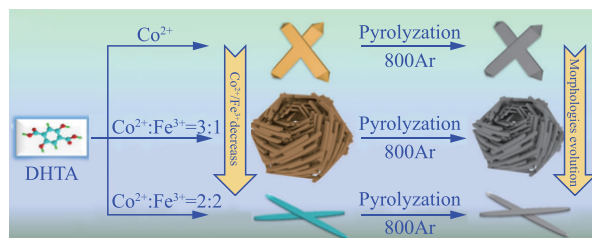
1 双金属 MOF 多孔碳

双金属碳材料的吸波性能一般更优于单金属多孔碳材料,这是因为两种金属多孔碳在做吸波材料时会将不同金属和碳材料的优势共同结合起来,起到多重吸收的效果。而在这些多重吸收机制中,“德拜”偶极子极化和表面极化为主要的吸收机理。多孔结构和多重元素的共同作用也是达到优异的吸波性能的主要原因,如果可以对这种类型的结构加以深入的探索,在吸波领域乃至 MOF 领域都一定会有新的研究突破和进展。

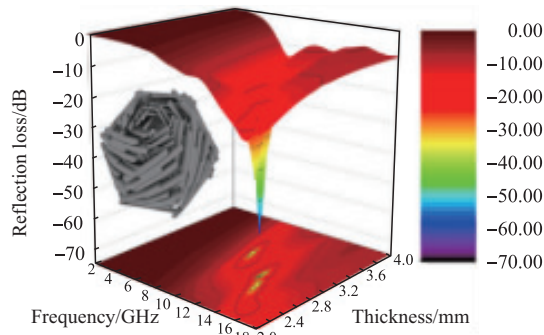
1.1 双磁性金属 MOF 多孔碳

Ji 等^[12]通过热解的方法开发出 Fe/Co 复合多孔碳材料,前驱体材料为 ZIF-67。当材料厚度为 1.2 mm 时展现出了-21.7 dB 的反射强度和 5.8 GHz 的有效带宽(12.2~18 GHz)。同时,随着 Fe 元素含量的增加,复合材料的磁性也在逐渐增强。对比 Co/NPC,Fe-Co/NPC 展现出了更为优异的吸波性能,如图 1 所示。Wang 等^[13]以 MOF-74 作为前驱体材料,中心金属同样选择了 Fe 和 Co,通过对 2 种金属含量的调控实现了不同形貌的吸波材料。未含有 Fe 原子的复合材料 Co@C 展现出最好的介电损耗性能,随着 Fe 原子含量的增加,复合材料的介电损耗性能有所下降但磁损耗性能有明显增强,材料的阻抗匹配值也越接近于 1。当金属 Co 和 Fe 的比例为 3:1 时形成一种分层“雀巢状”结构,如图 1(a)所示。经过

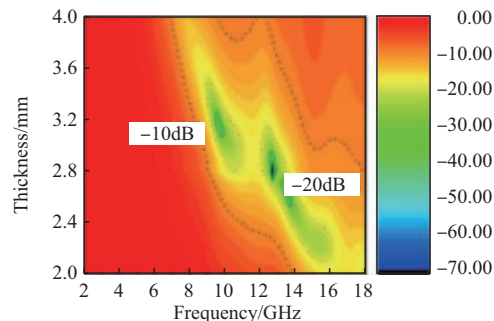
800 °C 高温碳化后得到的 Co/Fe@C 复合材料展现出了最好的阻抗匹配和损耗性能。当匹配厚度为 2.8 mm,频率为 12.7 GHz 时的最大反射损耗值为-61.8 dB,有效带宽达到了 9.2 GHz。实际上是通过调节 Fe 原子的引入量来在阻抗匹配和损耗性能之间做出了平衡。Wei 等^[14]同样以 ZIF-67 为前驱体材料,以铁氰化钾为 Fe 源,水热法和磁力搅拌是主要的合成方法。ZIF-67 和铁氰化钾的摩尔比为 1:1,碳化温度为 550 °C,合成得到了 CoFe@C 中空结构。ZIF-67 和铁氰化钾摩尔比为 1:2 和 1:0 作为变量对照,经过吸波测试可知当二者的摩尔比为 1:1 时性能达到最佳,如图 1(e)所示,匹配厚度为 5.8 mm 时在频率为 4.08 GHz 处反射强度达到了最大值-44.1 dB,匹配厚度为 2.3 mm 时有效带宽达到了 5.20 GHz(9.7~14.9 GHz)。相较于文献^[12],虽然吸波与损耗机理相似,但是后者在改变二者的摩尔比例时复合材料的形貌并未出现较大的变化,这说明 MOF 材料的选择也是决定吸波性能的一个重要因素,不同的 MOF 其金属与有机配体的配位连接方式不同造成了当二者之间任意一个发生变化时得到结构就会发生变化,作为吸波材料时电磁参数也会发生相应的变化。MOF 材料的该种可调节性为其作为吸波材料提供了一定的前提条件。



(a) 不同 Fe、Co 含量的复合材料 Co/Fe@C 合成过程



(b) Co/Fe@C-800 复合材料反射值三维示意图



(c) Co/Fe@C-800 复合材料反射值二维等高线

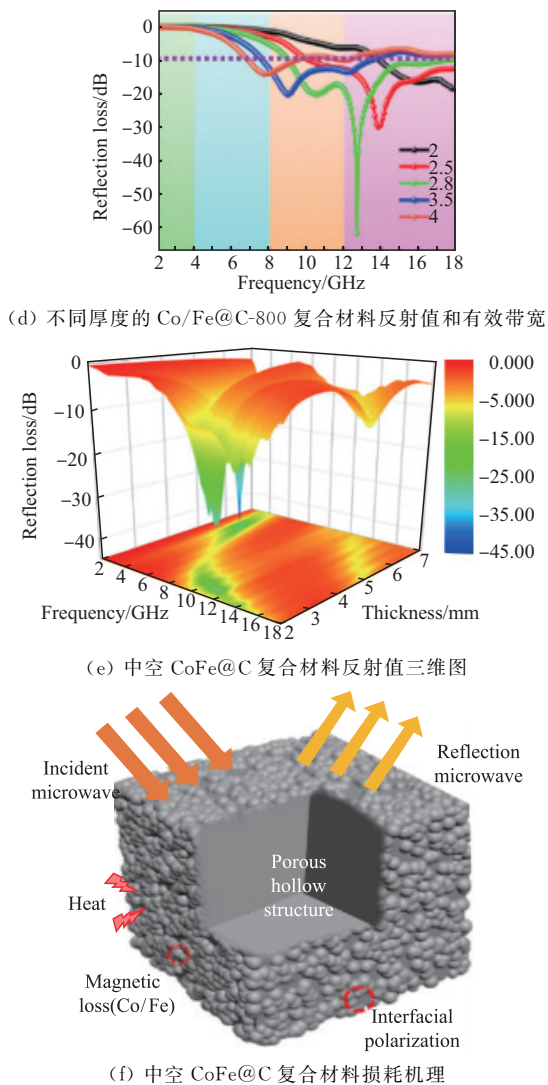
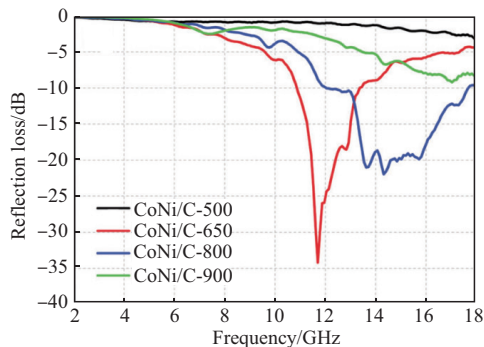


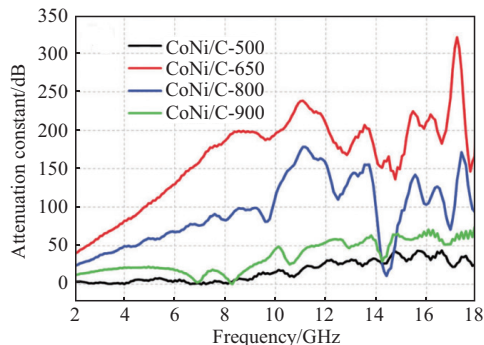
图 1 Co/Fe@C-800 和中空 CoFe@C 复合材料图

Liu 等^[15]采用了简单的高温碳化对 Co/Ni-MOF 进行热处理,在这个过程中对碳化的温度做对比,分别研究了 500 °C、650 °C、800 °C、950 °C 下复合材料所展现出的吸波性能,见图 2。实验结果表明:碳化温度升高材料的石墨化程度增加,电导率增加使得介电损耗能力增强,但由于介电常数的增大使得阻抗匹配效果也会减弱,因此过高的温度会对材料的损耗能力带来负面影响。当碳化温度为 650 °C 时,材料的 ϵ_r 和 u_r 比值接近 1,材料的阻抗匹配效果达到最佳,与此同时,双磁性金属 Co/Ni 所带来的磁损耗,界面极化损耗以及由于较大的比表面积引起的对偶极化和弛豫极化损耗都对电磁波的衰减起到了重要的作用。当匹配厚度为 1.8 mm 频率为 15.6 GHz 时最佳反射强度达到了 -74.7 dB,有效带宽为 15.1 GHz(2.9~18 GHz)。Xu 等^[16]以双磁性金属 Co/Ni 作为中心金属原子,以均苯三甲酸(H₃BTC)作为有机配体,合成为 Co/Ni-BTC 材料,为了有效导电网路的形成引入了 rGO,使得 MOF 颗粒生长在二维片状皱缩的 rGO 层上,在 Co/Ni-BTC 的合成过程中引入了表面活性剂 PVP,将金属颗粒的大小限制在“低于 5 nm”,

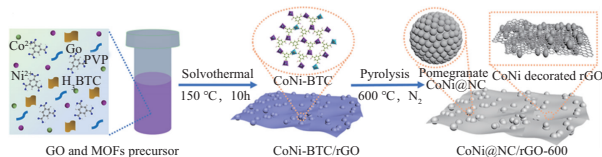
这可以避免金属原子之间的团聚现象,从而增强表面极化现象,如图 2(c)所示。为了更进一步实现阻抗匹配和微波吸收性能在高温热解的过程中使用了氮气氛围,让 N 原子可以掺杂到复合材料之中,通过 XPS 分析也证明了在复合材料中分别引入了吡啶 N 和吡咯 N,如图 2(d)所示。在氮化温度为 600 °C 下得到了类似石榴状多孔碳复合材料 CoNi@NC/rGO-600, CoNi 即相当于中心的石榴籽。当其作为吸波材料时,有效带宽达到了 6.7 GHz,反射强度为 -68 dB。Wang 等^[17]以为 2,5-二羟基对苯二甲酸作为有机配体,通过共沉淀法合成得到了合成纳米线状 NiCo-MOF-74,利用 700 °C 下高温热解 2 h 的方法得到了 NiCo-MOF-74@CNT。为了使材料拥有特殊的孔道微观结构和优异的电磁波吸收性能,对金属 Co 和 Ni 的比例进行了调控(3:1,2:2,1:3,0:4),当 NiCo 比例为 2:2 所得到的复合材料拥有最均匀的微观结构且在表面未出现任何团聚现象,如图 2(g)-(h)介电损耗和磁损耗因子均处于 4 种不同比例复合材料的最佳位置。当匹配厚度为 2.6 mm 时,最小反射强度达到了 -58.8 dB,有效带宽为 6.5 GHz(11.5~18 GHz)。该结果充分证明了在导电网络和磁性金属的双重损耗机理下阻抗匹配能力大大提升,微波吸收能力得到了有效提高。



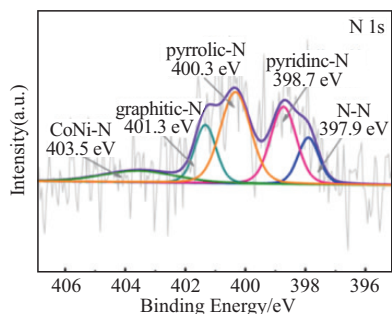
(a) 不同温度下得到的 Co/Ni-MOF 复合材料反射值



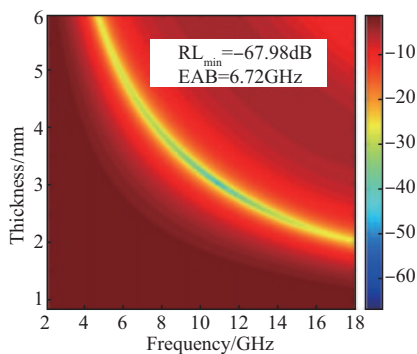
(b) 不同温度下得到的 Co/Ni-MOF 复合材料损耗因子



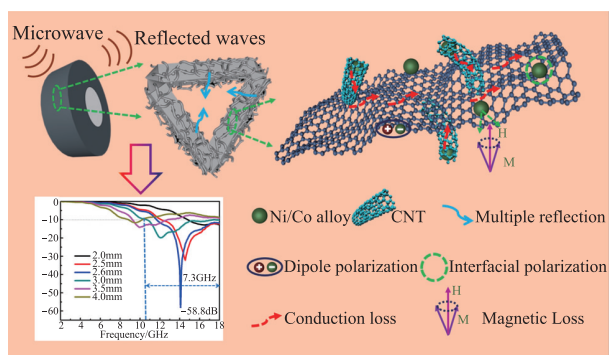
(c) CoNi@NC/rGO-600 复合材料合成过程



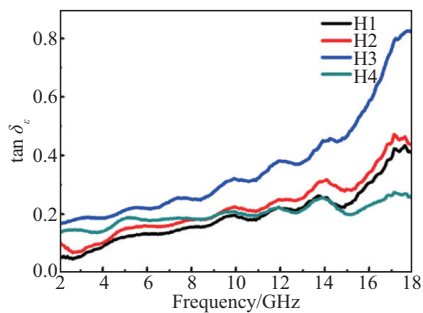
(d) CoNi@NC/rGO-600 复合材料中 N 原子类型 XPS



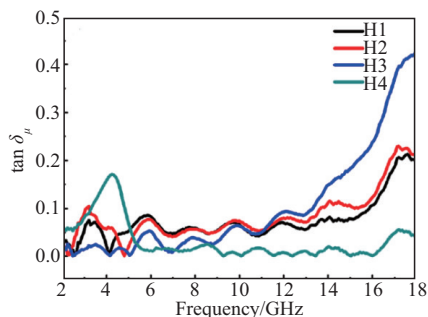
(e) CoNi@NC/rGO-600 反射值二维等高线



(f) NiCo-MOF-74@CNT 复合材料损耗机理



(g) 不同比例的 NiCo 复合材料 NiCo-MOF-74@CNT 介电损耗因子



(h) 不同比例的 NiCo 复合材料 NiCo-MOF-74@CNT 磁损耗因子

图 2 CoNi@NC/rGO-600、NiCo-MOF-74@CNT 复合材料图

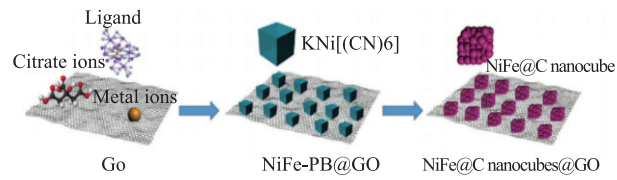
Yang 等^[18]通过水热法在石墨烯的基体材料上合成 Fe/Ni-MOF 颗粒,随后分别在 600 °C、700 °C、800 °C 下高温烧结得到 NiFe@C@GO 复合材料,见图 3。通过测试发现,NiFe@C@GO-800 材料因展现出较高的复介电常数和复磁导率使得其拥有较强的损耗能力,但是也导致了该材料的阻抗匹配效果较差,相比较而言 NiFe@C@GO-700 的复介电常数和磁导率更为接近,阻抗匹配效果更佳,吸波性能更为优异。当匹配厚度为 2.8 mm 时,在频率为 7.7 GHz 的前提下最佳反射强度值为 -51 dB。作者提出了衡量有效带宽的方式为宽带百分比,如图 3 所示,计算式为:

$$\omega_p = (f_{up} - f_{low}) / f_0 \times 100\% \quad (1)$$

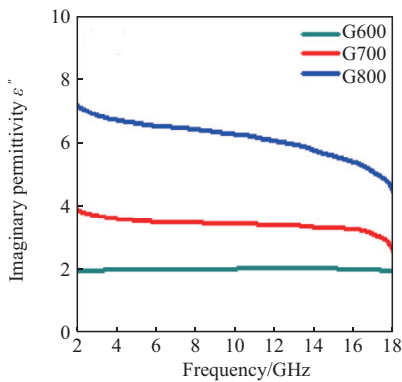
式中: f_{up} 为有效带宽的上边界; f_{low} 为有效带宽的下边界; f_0 为有效带宽范围的中心频率。当 ω_p 越大表示有效带宽范围越宽。同样地对于不同地材料来说 f_0 不同,因此 f_0 也可被认为是衡量有效带宽的另一个物理量,文中的 3 种复合材料的带宽百分比分别为:37.6%、38.6%、35.8%,可以看出 NiFe@C@GO-700 的有效带宽在三者之间为最佳。Zhu 等^[19]在对 Fe/Ni 的比例调节方面做了大量的工作,对 Fe-Ni 比为 10:0、9:1、8:2、7:3、6:4、5:5、4:6、3:7、2:8、1:9、和 0:1 分别做了研究和相关性能的测试。对比后发现当 Fe:Ni 在 5:5~8:2 时,复合材料的反射强度值均大于 -30 dB,有效带宽在 2 GHz 以上,吸波性能最好的是 Fe:Ni 为 8:2 时得到的复合材料 $Fe_{0.8}Ni_{0.2}@C$ 。通过介电常数虚部和磁导率虚部值的变化曲线可以看出,含 Fe 量较多的复合材料损耗主要来自于介电损耗,随着 Ni 含量的增加磁损耗有所增强,但是根据 u''_r 中无共振峰可知该类复合材料的磁损耗主要由涡流损耗引起的。为了更好地研究材料的微波损耗机理建立了材料的阻抗匹配模型: $Z = R + jX$ 。将复合材料的阻抗匹配过程分别等效为电阻-电感、电阻-电容和电阻模型。 R 为阻抗匹配模型的实部代表着电阻所消耗的能量, X 为阻抗匹配模型的虚部代表着电容所存储的能量。从图 4 可以看出, $Fe_{0.8}Ni_{0.2}@C$ 材料中阻抗匹配模型的实部 R 值为 0.5~2,这意味着电磁波以热能的形式损耗掉,也就是说这时候的复合材料等同于电阻。虚部 X 值为 1.0~1.2,当值小于 0 时损耗主要来自于界面极化损耗,这时的复合材料类比于电容。当值大于 0 时损耗主要来自于磁损耗中的环流损耗,这时的复合材料类比于电感。当该模型建立后,可以更加清晰并直观地反应出复合材料的阻抗匹配和损耗机理,

为后续的研究提供了方向。

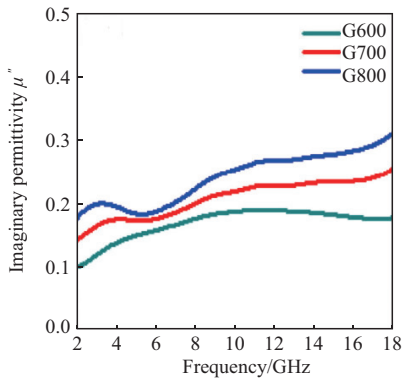
双磁性金属多孔碳材料不仅从金属个数和种类上相比单金属有了更多的选择, 而且从 2 种金属之间的加入比例, 各自金属氧化物的界面效应以及和碳材料之间的协同损耗作用方面都有了明显的改进。双磁性金属的损耗机制更为复杂多样, 所带来的磁损耗强度更大, 因此也需要处理好与阻抗匹配之间的平衡问题。



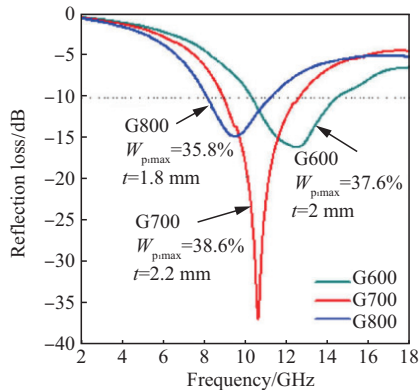
(a) NiFe@C@GO 复合材料合成过程



(b) 介电常数虚部

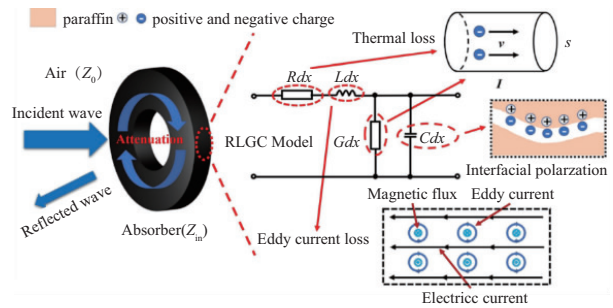


(c) 磁导率虚部

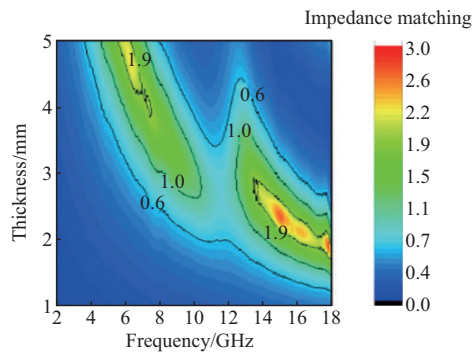


(d) 反射值

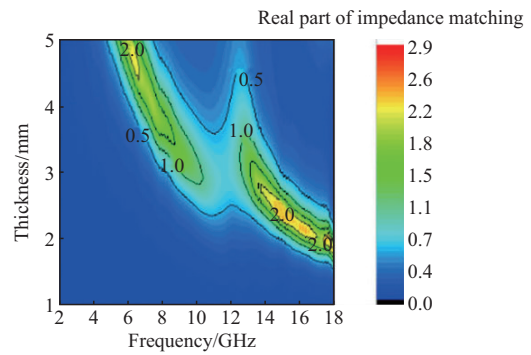
图 3 不同温度下得到的 NiFe@C@GO 复合材料



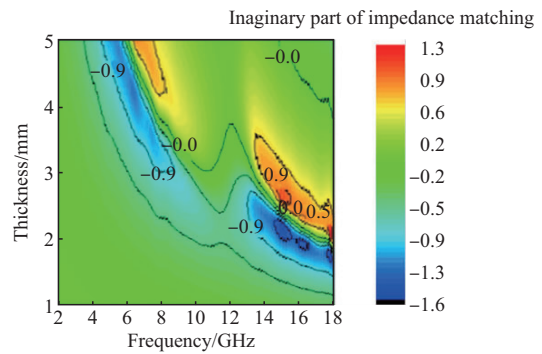
(a) $Fe_{0.8}Ni_{0.2}@C$ 复合材料微波损耗机理



(b) $Fe_{0.8}Ni_{0.2}@C$ 复合材料阻抗匹配值



(c) $Fe_{0.8}Ni_{0.2}@C$ 复合材料阻抗匹配实部值



(d) $Fe_{0.8}Ni_{0.2}@C$ 复合材料阻抗匹配虚部值

图 4 不同温度下的 NiFe@C@GO、 $Fe_{0.8}Ni_{0.2}@C$ 复合材料

1.2 单磁性双金属 MOF 多孔碳

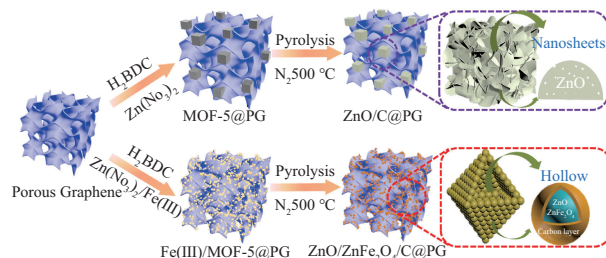
双金属 MOF 的金属组成种类是多样的, 不仅仅包含了 2 种金属都为磁性金属, 当然也包含了磁性金属和非磁性金属的组合。

Song 等^[20]以 MOF-5@PG 作为前驱体材料, 以直接在合成 MOF-5 的溶液中加入 $Fe(COOH)_3$ 的方式引入磁性金属 Fe 得到 $Fe-MOF-5@PG$ 复合材料, 100 °C 干燥处理后对 $Fe-MOF-5@PG$ 材料在氮气氛围下进行 500 °C 的高温碳化得到 ZnO/Zn-

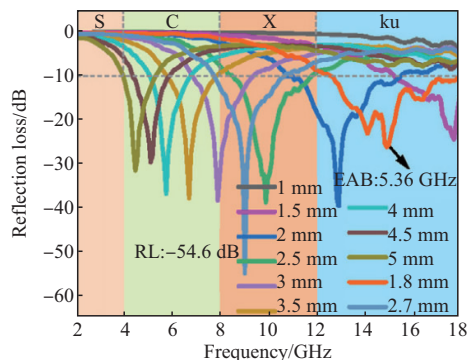
$\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{C}@\text{PG}$ 材料,图 5(a)为合成过程。当其用作吸波材料,匹配厚度为 2.7 mm 时,在频率为 9.04 GHz 时最小反射损耗值可以达到 -54.6 dB,有效带宽可以达到 5.36 GHz,见图 5。金属 Fe 的存在提高了复合材料的磁导率,增强了磁损耗,而 ZnO 结构的存在可对材料的介电常数进行有效地调控使得其阻抗匹配能力达到最佳。此结果充分验证了利用碳化后 MOF 独特的导电网格结构和非磁性金属、磁性金属相结合可以提高吸波材料的介电损耗和磁损耗,提高了材料的阻抗匹配能力,增加微波吸收性能。Wang 等^[21]人通过自组装固相煅烧法合成了 2 种核壳结构 $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{Sn}_2@\text{C}$ 和 $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{Sn}_2@\text{Air}@\text{C}$,前者为实心核壳结构内部为 SnO_2 和 Co_3Sn_2 小颗粒分子,而后者经过 NaOH 刻蚀之后内部的金属氧化物已经被完全去除掉即内部为空心结构,整个结构无磁性物质的参与在微波损耗过程中只需考虑介电损耗。经过对比二者的吸波性能可以发现,实心结构内部的 SnO_2 和 Co_3Sn_2 分子有利加强材料对电磁波的损耗,在吸波过程中表现出最佳的反射强度见图 6,三维反射图见图 7。当匹配厚度为 1.5 mm 时,6.8 GHz 处达到最小反射值 -56.2 dB。而空心结构的优势在于可以保证更好地阻抗匹配特性和有效带宽,其在 11.0 GHz 处的最佳反射强度为 -56.8 dB,有效带宽为 6.1 GHz(11.0~17.1 GHz),如图 8 所示。该结果表明当复合材料内部为空心结构时候,电磁波会更容易进入到材料内部也就是说阻抗匹配效果会更佳但当内部为实心颗粒时材料对于电磁波的损耗能力会更强,两种颗粒分子之间,颗粒分子与外壳碳材料表面之间存在界面极化,碳材料经过煅烧所暴露出的空缺点位会形成对偶极化。Wang 等^[22]采用 Zn 和 Ni 为中心金属,合成了 Zn-Ni-MOF,经过 400 °C,500 °C,600 °C 的高温氩气氛围下碳化并对 3 种复合材料的吸波性能进行对比。在高温碳化的过程中, Ni^{2+} 被还原成金属 Ni 存在于复合材料最内部, Zn^{2+} 与自由的氧离子发生结合形成 ZnO 存在复合结构的最外层,在这二者之间,由有机配体碳化得到的石墨作为“中间桥梁”存在于材料的中间,到此形成了 $\text{Ni}@\text{C}@\text{ZnO}$ -1、 $\text{Ni}@\text{C}@\text{ZnO}$ -2、 $\text{YS-Ni}@\text{C}@\text{ZnO}$ 3 种复合材料。 $\text{YS-Ni}@\text{C}@\text{ZnO}$ 在三者之间表现出了最为优异的微波吸收性能, Ni-C-ZnO 层就像是构成了一种半导体层。其碳化温度最高使得复合材料的石墨化程度最高,电子的转移速率更快介电损耗能力越强,除此以外,各个组分界面之间正负电荷的堆积会出现表面极化现象,同样地正负电荷之间的作用也会形成电偶极化现象再加上金属 Ni 的存在会有一些的磁损耗,当其加入量仅为 25% 时,匹配厚度为 2.5 mm 时,最佳反射值为 -55.8 dB,有效带宽达到了 4.1 GHz。

Ji 等^[23]研发了一种多种材料共同复合作用的核

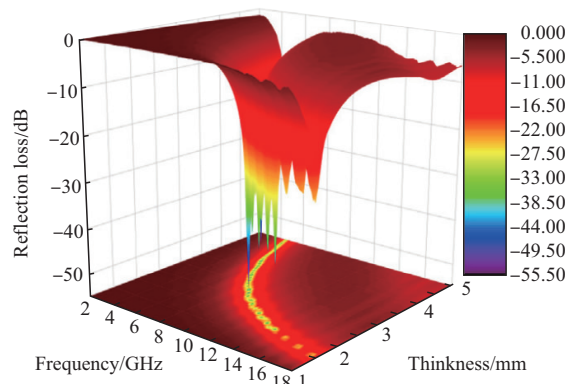
壳结构 $\text{Co}@\text{NPC}@\text{TiO}_2$ 在该结构中引入典型的半导体材料 TiO_2 拥有较强的介电损耗能力,同时其介电常数的实部 ϵ' 值较小,这意味着可通过 TiO_2 的加入量(1 mL,2 mL,3 mL)多少来调节复合材料的介电常数。多孔核-壳结构 $\text{Co}/\text{C}@\text{ZnO-rGO}$ 材料通过水热法获得,展现出非常优异的微波吸收性能,ZnO 拥有着较强的相对磁导率,引入其目的在于通过增加复合材料的磁导率来达到调控阻抗匹配的目的。



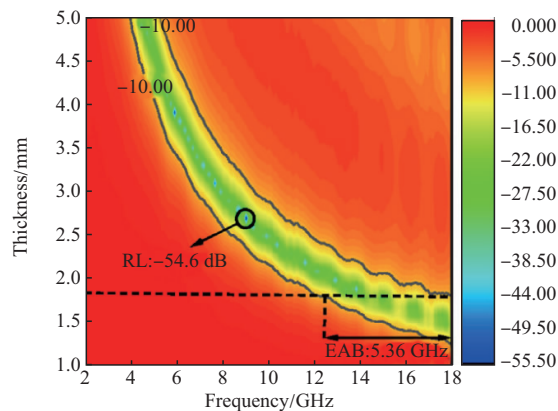
(a) $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{C}@\text{PG}$ 复合材料合成过程



(b) 反射值

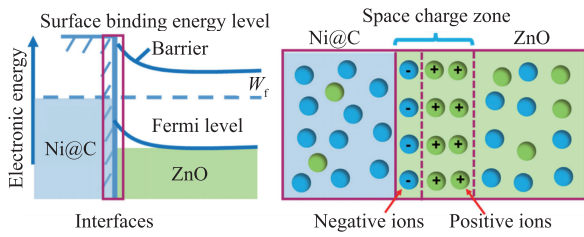


(c) 三维反射图

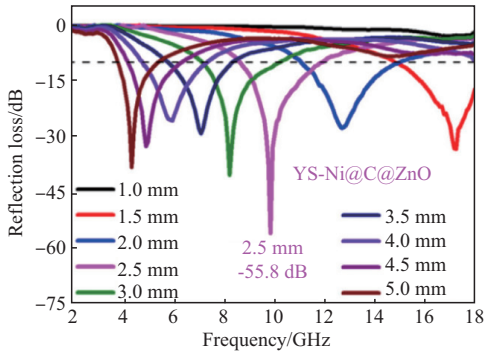


(d) 二维等高反射值图

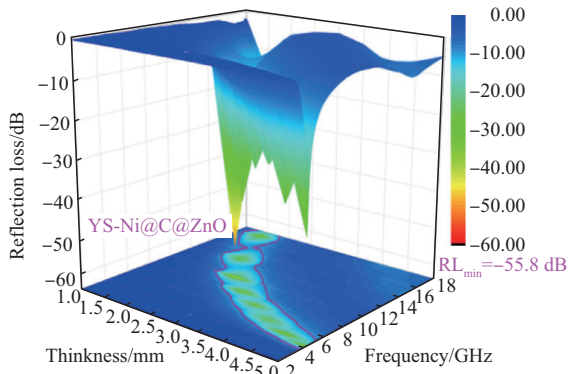
图 5 不同厚度的 $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{C}@\text{PG}$ 复合材料



(a) YS-Ni@C@ZnO 复合材料极化原理

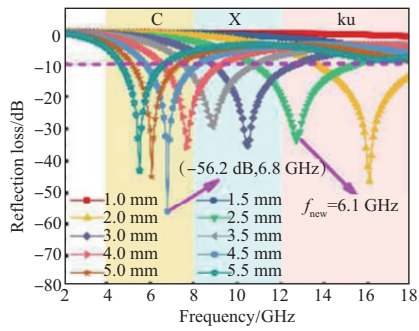


(b) 反射值

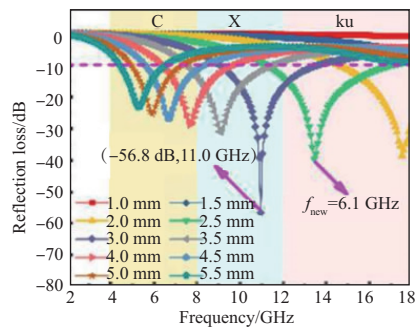


(c) 三维反射图

图 5 不同厚度的 YS-Ni@C@ZnO 复合材料

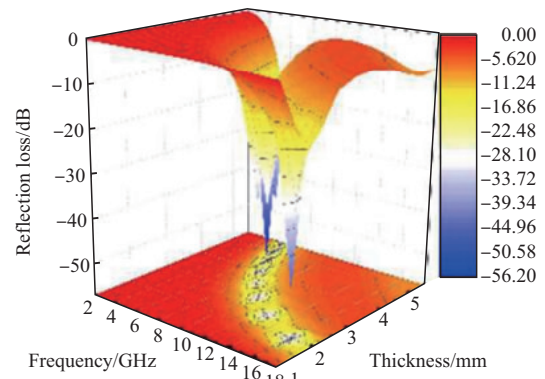


(a) SnO₂/Co₃Sn₂@C

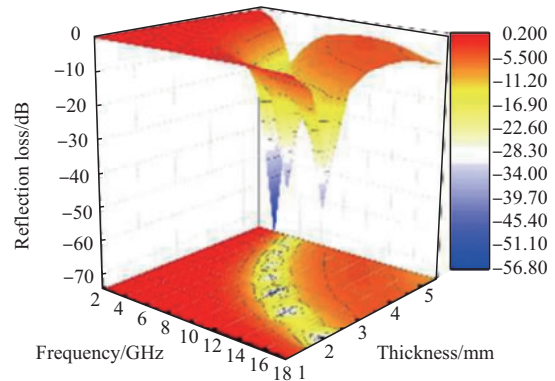


(b) SnO₂/Co₃Sn₂@Air@C

图 6 不同厚度的 2 种复合材料反射值图

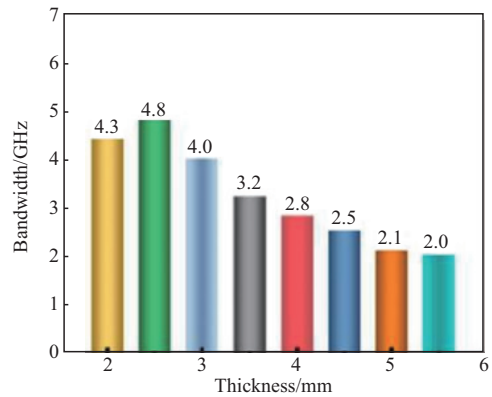


(a) SnO₂/Co₃Sn₂@C

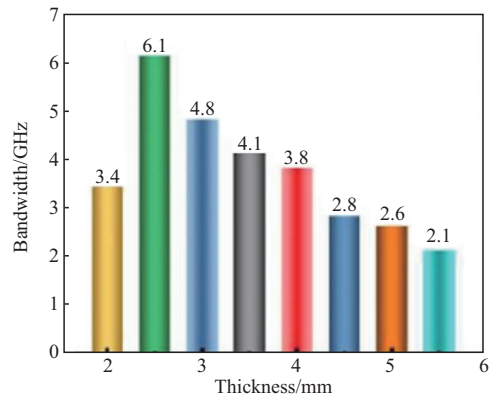


(b) SnO₂/Co₃Sn₂@Air@C

图 7 不同复合材料三维反射图



(a) SnO₂/Co₃Sn₂@C



(b) SnO₂/Co₃Sn₂@Air@C

图 8 不同厚度的 2 种复合材料三维反射图

对于单磁性金属多孔碳材料来说,非磁性金属及其氧化物是为了增加材料的阻抗匹配能力,这

类组合最容易形成地就是核壳结构或者空心结构,空心结构使得电磁波可以有效地进入材料内部,而核壳结构外部通常为非磁性金属氧化物颗粒,它们有的磁导率较弱或者介电常数较高,同样可以增加材料的阻抗匹配值。因此,双金属单磁性金属 MOF 多孔碳材料将会称为后续 MOF 碳的衍生物做吸波材料的主要发展趋势^[24-28]。

2 三金属 MOF 多孔碳

2 种金属作用下的复合结构展现出了较好的吸波性能,接下来讨论 3 种金属作用下的复合材料的吸波性能。Jing 等^[29]在 Co/Ni 双金属的基础上进行了拓展,通过水热法合成了 FeNiCo 三金属 MOF-74,在 N₂ 氛围下进行 2 h 的碳化处理并对碳化温度加以研究(600~900 °C)。在 700 °C 下,MOF-74 不仅保持三维球体形貌而且展现出较好的电磁微波吸收性能。当实际匹配厚度为 2.1 mm 时,在频率为 15.44 GHz 时反射强度可以达到 -64.75 dB,而最小值在 5.52 GHz 处为 -69.03 dB。

除此以外当制备样品厚度分别为 2.1 和 3.1 mm 时,材料对于微波吸收几乎完全覆盖了整个 Ku 和 X 波段。当厚度为 2.47 mm 时候,微波吸收的有效带宽达到了最大值为 8.08 GHz(9.92~18 GHz)。这样的优异的性能结果得益于碳化后仍然保留的三维球体碳导电网络和三种磁性金属的存在,增加了材料的介电损耗和磁损耗,提高了阻抗匹配能力,有利于提升其微波吸收性能。Fe/Ni/Co-MOF 通过水热法合成,在作为吸波材料时候展现出比双金属和单金属各做吸波材料时更为优异的吸波性能。

我们所列举出的为 3 种磁性金属(Fe/Ni/Co) MOF 衍生碳材料做吸波材料,结合上一部分单磁性双金属对于材料的阻抗匹配和损耗能力的优异作用可以考虑去设计对应的三金属 MOF 结构,例如:Fe/Co/Zn-MOF 结构、Ni/Fe/Ti-MOF 结构、Fe/Co/Cu-MOF 结构,在双磁性金属 MOF 的基础上引入另外一种非磁性金属或磁性金属氧化物等。目前这类文献报道的较少,MOF 碳的衍生物做吸波材料如若要引起越来越多的关注,该种三金属 MOF 碳的衍生物材料可以做为其中的一种发展方向^[30-33]。

表 1 多金属 MOF 多孔碳材料做吸波材料性能

Composite	Ratio/ %	RL value/ dB	f/ GHz	Matching thickness/ mm	Thickness/ mm	Value/ GHz	Range/ GHz	文献
ZnO/ZnFe ₂ O ₄ /C@PG	25	-54.6	9.04	2.7	1.80	5.36	12.64-18.00	20
Fe-Co/NPC	50	-21.7	15.10	1.2	1.00~1.50	5.80	12.2~18.00	12
CoNi@NC/rGO-600	25	-68.0	10.90	3.2	2.50	6.70	11.3~18.00	16
NiCo-MOF-74@CNT	95	-58.8	14.00	2.6	2.20	6.50	11.5~18.00	17
CoZn/C	40	-45.2	6.32	2.5	2.50	5.70	11.1~16.80	29
CoZn/NPC	30	-59.7	4.90	4.5	2.00	5.30	10.0~15.30	30
CoNi/C-650	30	-74.7	15.60	1.8	1.80	15.10	2.90-18.00	31
CoMo@NC	30	-44.8		2.5	2.50	4.32		32
MoW-NC	30	-55.6	11.30	2.8	2.80	8.80	9.20~18.00	33
CoNi@NG-NCPs	35	-45.7	10.30	3.0	2.50	4.32	11.28~15.60	34
FeCoNi-MOF-74	50	-64.8	15.44	2.1	2.47	8.08	9.92~18.00	29
Ni@C@ZnO	25	-55.8	9.80	2.5	2.50	4.10	8.00~12.10	22

3 总结和展望

多金属 MOF 衍生多孔碳在微波吸收领域的应用远不止这篇论文所报道的,与单金属 MOF 衍生多孔碳微波吸收性能研究进展研究^[26]相比,多金属 MOF 衍生多孔碳展现出了更大的研究潜力,无论是磁性金属还是磁性金属氧化物均在吸波过程中将其磁损耗特性有效地发挥出来,碳化温度、升温速率以及气氛氛围的不同也使得材料的电磁参数发生着改变,尤其是磁导率。除此以外,多金属 MOF 衍

生多孔碳也为界面极化的发生提供了更多的活性物质,增加了材料的损耗能力,这一点要远超过单金属 MOF 衍生多孔碳的应用。

但是,目前对于多金属 MOF 衍生多孔碳的研究和报道较少,尤其是在前驱体中金属种类的选择上并没有针对性的去调控磁性金属和非磁性金属的配比,只是通过改变金属的种类来得到不同的金属氧化物。另外,对于 3 种或 3 种以上的多金属 MOF 衍生多孔碳的研究甚少,随着金属种类的增加,MOF 材料做为吸波材料的实际应用前景也会逐渐增加。因此,对于多金属 MOF 衍生多孔碳的应用

前景提出以下几点展望:

1)同单金属 MOF 衍生多孔碳相同,能否将设计得到的 MOF 衍生碳材料作为一个单独的超材料或者超表面单元模拟仿真,通过在 CST 中输入其相关参数来设计不同的超材料结构,可以考虑将其加工成智能化结构来进行实际应用^[34-35]。

2)三金属 MOF 的吸波效果好于双金属 MOF 和单金属 MOF,从该点出发,利用三金属 MOF 作为前驱体,对各个金属所占的比例进行调控,并且在 3 种金属选择的时候可以有意地将磁性金属和非磁性金属选择进去,使各个组分的功能效果最大化将成为可能。

3)当 MOF 的中心金属达到限制(3 种),能否从化学结构出发,尝试着改变 MOF 的结构孔道和晶胞参数,使其更容易满足作为吸波材料的条件?例如:设计孔道结构高度对称、相似的 MOF 来满足宽域大角度下的入射。

参考文献

- [1] 韩国栋,孙勇、周俊祥,等. 单金属 MOF 衍生多孔碳微波吸收性能研究进展[J]. 空军工程大学学报, 2023, 24(6): 2-14.
- [2] 阮艳莉, 查煜澄, 张萌. 有机金属框架衍生物的制备及其在锂离子电池隔膜改性中的应用[J]. 天津工业大学学报, 2020, 39(5): 56-60.
- [3] 高卓, 杨婷婷, 田忠贞. 铁钴 MOF 的制备及电解水析氧性能研究[J]. 山东化工, 2023, 52(7): 1-4.
- [4] 陈裕鑫, 金虹, 刘琛, 等. 钴铁双金属有机骨架及其衍生碳材料的制备与电化学性能研究[J]. 江西科学, 2022, 40(5): 976-979, 1003.
- [5] MAHMOUD IDRIS A, JIANG X Y, TAN J, et al. Dye-Sensitized Fe-MOF Nanosheets as Visible-Light Driven Photocatalyst for High Efficient Photocatalytic CO₂ Reduction[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 607: 1180-1188.
- [6] CHEN Q Y, LI S J, XU H Y, et al. Co-MOF as an Electron Donor for Promoting Visible-Light Photoactivities of G-C₃N₄ Nanosheets for CO₂ Reduction[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2020, 41(3): 514-523.
- [7] CAO Z, CHEN L, JIANG F L, et al. Incorporating Three Chiral Channels into an In-MOF for Excellent Gas Absorption and Preliminary Cu²⁺ Ion Detection [J]. Crystal Growth & Design, 2019, 19(7): 3860-3868.
- [8] ZHAI Q G, BU X H, MAO C Y, et al. Systematic and Dramatic Tuning on Gas Sorption Performance in Heterometallic Metal-Organic Frameworks[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(8): 2524-2527.
- [9] CHI L, XU Q, LIANG X Y, et al. Iron-Based Metal-Organic Frameworks as Catalysts for Visible Light-Driven Water Oxidation[J]. Small, 2016, 12(10): 1351-1358.
- [10] WANG S B, WANG X C. Multifunctional Metal-Organic Frameworks for Photocatalysis [J]. Small, 2015, 11(26): 3097-3112.
- [11] LI X C, ZHENG J, HE C J, et al. MOF-Derived Cu-C Loaded with SnO_x as a Superior Anode Material for Lithium-Ion Batteries[J]. Electrochimica Acta, 2019, 326: 134960.
- [12] ZHANG X M, JI G B, LIU W, et al. Thermal Conversion of Fe₃O₄ @ metal-Organic Framework: A New Method for an Efficient Fe-Co/Nanoporous Carbon Microwave Absorbing Material [J]. Nanoscale, 2015, 7(30): 12932-12942.
- [13] WANG L, WEN B, YANG H B, et al. Hierarchical Nest-Like Structure of Co/Fe MOF Derived CoFe@C Composite as Wide-Bandwidth Microwave Absorber [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020, 135: 105958.
- [14] WEI S, CHEN T, WANG Q, et al. Metal-Organic Framework Derived Hollow CoFe@C Composites by the Tunable Chemical Composition for Efficient Microwave Absorption[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 593: 370-379.
- [15] WANG Y L, YANG S H, WANG H Y, et al. Hollow Porous CoNi/C Composite Nanomaterials Derived from MOFs for Efficient and Lightweight Electromagnetic Wave Absorber [J]. Carbon, 2020, 167: 485-494.
- [16] XU X Q, RAN F T, FAN Z M, et al. Bimetallic Metal-Organic Framework-Derived Pomegranate-Like Nanoclusters Coupled with CoNi-Doped Graphene for Strong Wideband Microwave Absorption[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(15): 17870-17880.
- [17] WANG L, WEN B, BAI X Y, et al. NiCo Alloy/Carbon Nanorods Decorated with Carbon Nanotubes for Microwave Absorption[J]. ACS Applied Nano Materials, 2019, 2(12): 7827-7838.
- [18] YANG Z H, LV H L, WU R B. Rational Construction of Graphene Oxide with MOF-Derived Porous NiFe@C Nanocubes for High-Performance Microwave Attenuation[J]. Nano Research, 2016, 9(12): 3671-3682.
- [19] JIN L Q, YI P S, WAN L, et al. Thickness-Controlable Synthesis of MOF-Derived Ni@N-Doped Carbon Hexagonal Nanoflakes with Dielectric-Magnetic Synergy Toward Wideband Electromagnetic Wave Absorption [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,

- 427; 130940.
- [20] SONG S W, ZHANG A T, CHEN L, et al. A Novel Multi-Cavity Structured MOF Derivative/Porous Graphene Hybrid for High Performance Microwave Absorption[J]. *Carbon*, 2021, 176: 279-289.
- [21] WANG S Y, PENG S S, ZHONG S T, et al. Construction of $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{Sn}_2@\text{C}$ and $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{Sn}_2@\text{Air}@\text{C}$ Hierarchical Heterostructures for Efficient Electromagnetic Wave Absorption[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(35): 9465-9474.
- [22] WANG L, YU X F, LI X, et al. MOF-Derived Yolk-Shell $\text{Ni}@\text{C}@\text{ZnO}$ Schottky Contact Structure for Enhanced Microwave Absorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123099.
- [23] ZHANG X M, JI G B, LIU W, et al. A Novel Co/TiO_2 Nanocomposite Derived from a Metal-Organic Framework: Synthesis and Efficient Microwave Absorption[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(9): 1860-1870.
- [24] LIAO Q, HE M, ZHOU Y M, et al. Highly Cuboid-Shaped Heterobimetallic Metal-Organic Frameworks Derived from Porous $\text{Co}/\text{ZnO}/\text{C}$ Microrods with Improved Electromagnetic Wave Absorption Capabilities [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(34): 29136-29144.
- [25] LIU X F, CHEN Y X, CUI X R, et al. Flexible Nanocomposites with Enhanced Microwave Absorption Properties Based on $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ Nanorods and Polyvinylidene Fluoride [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(23): 12197-12204.
- [26] MIRZAEI O, HUYNEN I, ZAREINEJAD M. Electromagnetic Wave Absorption Characteristics of Single and Double Layer Absorbers Based on Trimetallic $\text{FeCoNi}@\text{C}$ Metal-Organic Framework Incorporated with MWCNTS [J]. *Synthetic Metals*, 2021, 271: 116634.
- [27] HUANG L X, DUAN Y P, YANG X, et al. Ultra-Flexible Composite Metamaterials with Enhanced and Tunable Microwave Absorption Performance [J]. *Composite Structures*, 2019, 229: 111469.
- [28] KONG W J, DU W J, LIU K P, et al. Launching Deep Subwavelength Bulk Plasmon Polaritons through Hyperbolic Metamaterials for Surface Imaging with a Tuneable Ultra-Short Illumination Depth [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(38): 17030-17038.
- [29] PAN J J, XIA W, SUN X, et al. Improvement of Interfacial Polarization and Impedance Matching for Two-Dimensional Leaf-Like Bimetallic (Co , Zn) Doped Porous Carbon Nanocomposites with Broadband Microwave Absorption[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 512: 144894.
- [30] FENG W, WANG Y M, CHEN J C, et al. Metal Organic Framework-Derived CoZn Alloy/ N -Doped Porous Carbon Nanocomposites: Tunable Surface Area and Electromagnetic Wave Absorption Properties [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(1): 10-18.
- [31] LIU C, QIAO J, ZHANG X, et al. Bimetallic MOF-Derived Porous CoNi/C Nanocomposites with Ultra-Wide Band Microwave Absorption Properties[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(42): 16546-16554.
- [32] LIU P B, GAO S, HUANG W H, et al. Hybrid Zeolite Imidazolate Framework Derived N -Implanted Carbon Polyhedrons with Tunable Heterogeneous Interfaces for Strong Wideband Microwave Attenuation [J]. *Carbon: An International Journal Sponsored by the American Carbon Society*, 2020, 159(1): 83-93.
- [33] ZHANG X, YAN F, ZHANG S, et al. Hollow N -Doped Carbon Polyhedron Containing CoNi Alloy Nanoparticles Embedded within Few-Layer N -Doped Graphene as High-Performance Electromagnetic Wave Absorbing Material[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(29): 24920-24929.
- [34] KIM T, BAE J Y, LEE N, et al. Hierarchical Metamaterials for Multispectral Camouflage of Infrared and Microwaves[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(10): 1807319.
- [35] HUANG L X, DUAN Y P, YANG X, et al. Ultra-Flexible Composite Metamaterials with Enhanced and Tunable Microwave Absorption Performance [J]. *Composite Structures*, 2019, 229: 111469.

(编辑:徐楠楠)