

单金属 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^{1,2}, 王甲富^{1,2}, 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 现阶段, 电子仪器和设备受到空前关注, 但是电磁波污染问题也随之加剧, 电磁吸波材料可以保护人体和仪器设备免受其干扰, 而且对于军用设备的隐身也会起到重要的作用。金属有机框架(MOFs)是一种三维多孔结构, 其合成方法简单, 尺寸形貌和孔径大小可控, 形状结构稳定。其衍生的多孔碳材料因具有较强的导电性和较大的比表面积等优点使其成为热门的应用材料。在微波吸收领域, MOF 衍生多孔碳材料也展现出巨大潜力。文中从 MOF 的中心金属出发, 对单金属 MOF 衍生多孔碳材料的研究现状和吸波原理进行了介绍, 详细总结了其在微波吸收领域的研究进展, 并综合上述进展分析了单金属 MOF 衍生多孔碳做吸波材料存在的问题, 最后对其未来发展方向做出了展望和预测。

关键词 金属有机框架; 微波吸收; MOF 碳的衍生物; 吸波材料

DOI 10.3969/j.issn.2097-1915.2023.06.001

中图分类号 TB332 **文献标志码** A **文章编号** 2097-1915(2023)06-0002-13

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

HAN Guodong^{1,2}, SUN Yong^{1,2}, ZHOU Junxiang^{1,2}, WANG Yudeng^{1,2}, TIAN Xiaoxia^{1,2},
WANG Jiafu^{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 Recently, paying close attention to the electronic instruments and equipment in this area is unprecedented. However, with the use of these instruments, the wave pollution of electromagnetic wave is sharpening. The demands in developing electromagnetic absorbed materials, protect not only the healthy of human body and equipment, but also a important role in the stealth of military equipment. Metal Organic Frameworks (MOFs) is a new kind of porous structure emerged in recent years. And the uniform of MOF is morphology in method, controllable in pore size, and stable in structure. Except for this, the synthesis methods of MOF is simple. The MOF-derived porous carbon not only have strong conductivity and large specific surface area, but also exposed active sites during the carbonization process, these advantages can be used in many popular application fields. In the microwave absorption, MOF-derived porous carbon materials have considerable potential. This review introduces the research status and absorbed principles monometallic of MOF-derived porous carbon, and summarizes the research progress of monometallic MOF

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

引用格式: 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. HAN Guodong, SUN Yong, ZHOU Junxiang, et al. Research Progress on Microwave Absorption Performance of Monometallic MOF-Derived Porous Carbon[J]. Journal of Air Force Engineering University, 2023, 24(6): 2-14.

derived porous carbon, in the microwave absorption. Based on the above-mentioned reasons, the problems of monometallic MOF-derived porous carbon absorbed materials are analyzed and the predictions for the future development are made.

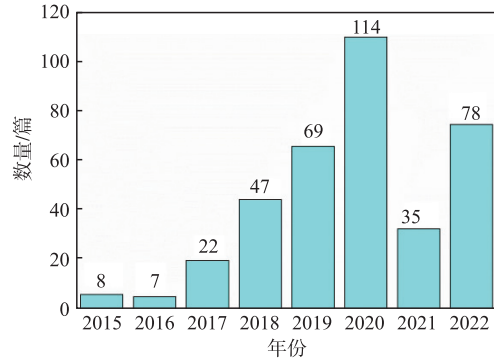
Key words metal organic frameworks; microwave absorbed; MOF-rived porous carbon; absorbed material

电子科学和信息技术的蓬勃发展为国家军事事业提供了强大的支撑,但是电磁波对人体的辐射以及在环境中对电子设备正常运行的干扰也无法避免。开发具有更强衰减能力、更宽吸收带宽和更轻重量的电磁波吸收材料以解决电磁波危害十分必要。

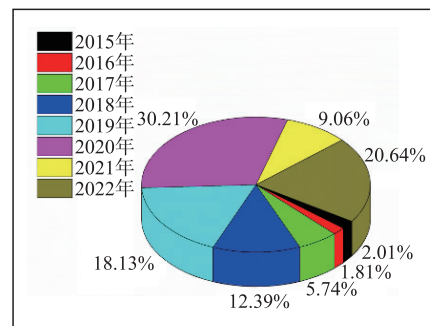
根据损耗类型的不同可以将吸波材料分为电阻型材料、电损型材料、磁损型材料 3 类。电阻型材料包括:多孔碳(PC)、石墨烯(GO)、碳纳米管(CNTs)^[1-5]等,具有较高的电导率,对电磁波的损耗能力较强,但是阻抗匹配效果较差,使得电磁波无法有效地进入材料内部。电损型材料包括二氧化锆(ZrO_2)、二氧化硅(SiO_2)、砷化镓(GaAs)^[6-8]等,力学性能稳定,但对电磁波的衰减能力较弱。磁损型材料包括金属 Fe、Ni、Co,金属氧化物 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 ^[9-12]等,磁损耗能力很强但密度较大,且截止频率较低,实际应用受到限制。由于单一吸波材料吸波强度低和吸波带宽窄,所以不具备频带宽、厚度薄、质量轻、吸收强等特点。因此将拥有不同损耗机理的吸波材料进行复合成为可行方案。而目前现有的复合吸波材料由于合成步骤较为复杂多变,尺寸不可控制,反应过程形貌颗粒团聚现象较为严重导致其在微波频段内的有效带宽较窄且损耗强度较低。因此,急需开发一种形貌尺寸可控且简单易得的复合材料来作为微波吸收材料。

金属有机框架(metal organic framework, MOF)材料因其种类多样和结构孔道特殊已经在气体吸附分离、能源储存、环境优化和再生处理等领域^[13-20]得到应用。MOF 由中心金属和有机配体组成,中心金属的不同决定了其种类不同,有机配体决定了其孔道和结构的多样性,目前已知的 MOF 已达到 2 000 多种。MOF 拥有可选择的金属、可调的孔径、较大的比表面积和多样的拓扑结构。MOF 作为前驱体材料经过高温热解后可得到碳基和金属基化合物,并且可保留 MOF 的原形貌,热解后得到的 MOF 衍生碳材料化学结构可调,组分和孔径尺寸均匀,表面积较大。这些特点使得 MOF 衍生碳材料成为吸波领域中重要且不可或缺的一种。近些年关于 MOF 及其衍生物做吸波材料的文献越来越

多^[21-27],见图 1。



(a) 2015—2022 年文章数



(b) 不同年份发表文章占比饼图

图 1 MOF 及衍生物做吸波材料文章情况

MOF 衍生碳材料保留了 MOF 原有的多孔结构,这有利于电磁波的进入,而且碳导电网络会增强材料的电导损耗,除保留多孔碳材料以外其原位生成的金属/金属氧化物颗粒簇可调节磁损耗和介电损耗,改善阻抗匹配效果,促进电磁波吸收。因此,如何通过设计 MOF 的中心金属和有机配体种类、热解温度和时间以及复合其他损耗材料来达到调控衍生碳材料电磁参数和吸波性能的目的是当前研究的热点问题。中心金属的种类和个数都对 MOF 结构在各个领域的应用起到了至关重要的作用。在气体吸附领域,In-MOF 对于 CO_2 的吸附能力和热稳定性要优于 Fe-MOF 和 Co-MOF^[28-30];In/Co-MOF 的选择性吸附能力强,循环利率较高^[31];Au-MOF 和 Cu-MOF 在光催化电催化领域的应用较为广泛^[32-33];在能源领域,Li/Co/Ni-MOF 用于锂离子电池正极材料的循环性能和倍率性能要好于 Co/Ni-MOF 和 Li/Co-MOF^[34-39];而在电磁波领域,除 Co、Ni、Fe 3 种磁性金属以外,Zn、Cu、Ti 等非磁性金属以及金属氧化物拥有较高的化学稳定性和较强的磁导率,可以作为调节电磁波与自由空间阻抗

匹配的选择材料^[40-43]。综上所述可以看出,不同的中心金属以及不同个数的中心金属所形成的 MOF 结构均可以在不同应用领域发挥自身的优势。因此,本文以 MOF 的中心金属种类作为切入点,结合电磁损耗机制,概括了近些年 MOF 衍生碳基吸波材料的研究进展,详细阐述了 MOF 衍生碳材料在吸波领域的研究成果,最后通过分析总结期望对其在吸波吸收领域的前景提供见解。

1 MOF 衍生多孔碳材料吸波原理

1.1 吸波原理

根据传输线理论,当电磁波入射到材料表面时会发生 3 种现象:反射、吸收、透射,见图 2。优异的吸波材料要求反射和透射的电磁波尽可能小,让更多的电磁波进入材料内部并损耗掉它。因此吸波材料需要满足 2 个条件:出色的阻抗匹配效果和强大的损耗能力。用相对介电常数($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$)和相对磁导率($\mu_r = \mu' - j\mu''$)来描述电磁波, ϵ' 和 μ' 为相对介电常数和相对磁导率的实部,它们表示材料对电磁波的储存能力; ϵ'' 和 μ'' 为相对介电常数和相对磁导率的虚部,它们表示材料对电磁波的损耗能力,对应的 $\tan\delta_\epsilon = \epsilon''/\epsilon'$ 为介电损耗的损耗因子, $\tan\delta_\mu = \mu''/\mu'$ 为磁损耗的损耗因子,将介电损耗因子和磁损耗因子结合起来就是整个材料的损耗参数: $\tan\delta = \tan\delta_\epsilon + \tan\delta_\mu$ 。 $\tan\delta_\epsilon$ 和 $\tan\delta_\mu$ 数值更大的一方在对电磁波的损耗中占据主导作用^[44]。

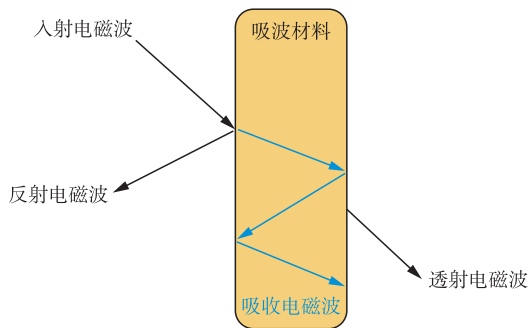


图 2 电磁波在吸波材料中的传播示意图

要保证电磁波能够有效进入材料内部,这就要求材料的阻抗值与自由空间阻抗值(377Ω)相匹配,关于阻抗匹配能力的表达式为:

$$Z = |Z_{in} / Z_0| = \left| \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left[\frac{2\pi j f d}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right] \right| \quad (1)$$

式中: f 为频率; d 为吸波材料的匹配厚度; c 为光速; Z_{in} 和 Z_0 分别为吸波材料的输入阻抗和自由空间的阻抗值。 $|Z_{in}/Z_0|$ 值越接近于 1 时则说明该吸

波材料的阻抗匹配性能越好,电磁波也就越容易进入材料内部^[19-20]。而微波吸收计算过程是基于传输线理论的,用来评价材料吸波能力的是反射损耗(reflection loss, RL),较小的反射值表示材料对电磁波的吸收能力较强。根据传输线理论,反射损耗的计算式为:

$$L_R = 20 \log \left| \frac{(Z_{in} - Z_0)}{(Z_{in} + Z_0)} \right| \quad (2)$$

反射损耗与吸收率之间的关系表达式为:

$$\text{Absorptance}(100\%) = 100 - 100 \times 10^{L_R/10} \quad (3)$$

除反射损耗(RL)以外,反射系数 R 也可以评估材料的吸波性能:

$$R = \left| \frac{(Z_{in} - Z_0)}{(Z_{in} + Z_0)} \right| \quad (4)$$

R 越小表示材料的吸波能力越强^[45-47]。

从上述公式可以看出,当 $L_R < -10$ dB 时,吸收率大于 90%。这时的频率范围称之为有效带宽,有效带宽和反射损耗是评价材料吸波性能的主要标准。

1.2 介电损耗

介电损耗原理可以理解为将微波能量通过吸波材料和入射波电场之间的相互作用转化成热能而损耗掉。介电损耗的表现形式为极化损耗和电导损耗。极化损耗主要包括离子极化、电子极化、对偶极化和界面极化等,如图 3 所示。

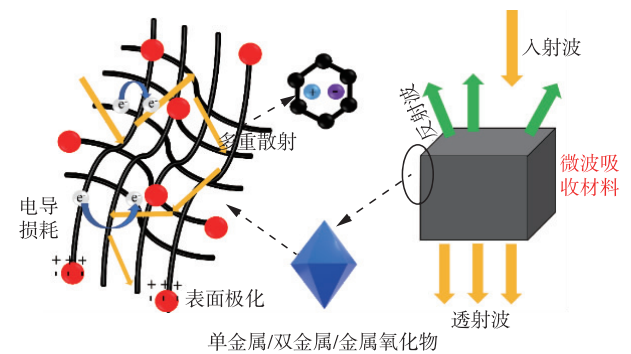


图 3 MOF 衍生物做微波吸收材料介电损耗机理图

当一对电偶极子与入射电场发生相互作用时,电偶极子的运动方向会被重新定义,形成定向运动^[25-27]。这个过程会对介电常数产生较大影响,称其为对偶极化。界面极化又称空间电荷极化,由于介电材料组分的不均匀性以及其它不完整性,导致电子的分布不均匀不能相互中和,形成空间电荷层,从而改变空间的电场。电导损耗也是介电损耗的主要表现形式。

$$\epsilon'' = \delta / 2\pi f \epsilon_0 \quad (5)$$

式中: δ 为复合材料的电导率。电导损耗是由材料不同的电导率引起的,在电磁波入射进入材料内部以后,不同形态和维度的导电材料会对电磁波产生不同程度的损耗,例如三维导电网络对于电磁波的损耗程度要好于二维片状导电材料。但是过高的电导率会影响材料的阻抗与自由空间阻抗匹配程度,从而使得电磁波难以进入吸波材料内部,在材料表面就形成了较大的反射^[48]。因此需要平衡二者之间的关系。

除极化损耗和电导损耗以外还有一个导致介电损耗的主要原因:介电弛豫,又称为介电松弛,它表示电介质材料在外加电场移去或其作用下从一个瞬时非平衡极化状态经历一段时间达到一个新的极化平衡状态的整个过程。其中经历的这段时间称为电介质的极化稳态时间及弛豫时间。而在电磁波损耗过程中最为常见的是德拜弛豫^[49-50]。德拜弛豫方程见式(6)、式(7):

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (6)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{\delta}{\omega\epsilon_0} \quad (7)$$

式中: ϵ_{∞} 为高频区域的相对介电常数; ϵ_s 为吸波材料的静态介电常数; ϵ_0 为自由空间的介电常数; ω 和 δ 分别为材料的固有频率和电导率。在低频区域,弛豫极化的建立可以跟得上电场的变化, ϵ' 趋近于 ϵ_s ,对应的 ϵ'' 非常小,介电损耗也较小。当电场变化频率加快时,弛豫极化跟不上电场的变化速度,介电常数逐渐减小至 ϵ_{∞} ,对应的 ϵ'' 逐渐增大,同时对应的介电损耗达到最大值^[51-52]。联立式(6)、式(7)可以得到:

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_{\infty}}{2}\right)^2 + \epsilon''^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{2}\right)^2 \quad (8)$$

由此可以看出,德拜过程是一个以 $\left(\frac{\epsilon_s + \epsilon_{\infty}}{2}, 0\right)$ 为圆心, $\frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{2}$ 为半径的圆方程。每个半圆代表着一个德拜极化过程,半圆的数目越多表示德拜极化的次数越多,半圆的半径越大表示德拜极化或介电损耗的强度越大。德拜极化一般会出现材料表面有缺陷、空位或者具有含氧官能团($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$ 等)的复合材料中。

1.3 磁损耗

磁损耗型吸波材料是通过磁介质将电磁波转化为热量等其他形式的能量将其衰减掉,其主要包括:涡流损耗、磁滞损耗、共振损耗。微波频段内起主要作用的是涡流损耗和自然共振损耗^[53]。当材料在

非均匀磁场中移动或处于时变磁场中时,根据法拉第电磁感应定律,导体中会产生感应电流,感应电流所引起的损耗称为涡流损耗,其可以被定义为:

$$C_0 = \frac{u''}{(u')^2 f} = \frac{2}{3} \pi u_0 \delta d^2 \quad (9)$$

式中: δ 为材料的电导率; d 为吸波材料厚度。当吸波材料的厚度确定时, C_0 随着频率的变化而不发生任何改变。式(9)可用于判断微波损耗是否仅仅由涡流损耗所引起。自然共振通常被认为是磁损耗中最重要的损耗,其本质是磁矩围绕磁各向异性场的阻尼运动。自然共振可描述为:

$$2\pi f_r = \gamma H_a \quad (10)$$

$$H_a = \frac{4k_1}{3u_0 M_s} \quad (11)$$

式中: f_r 为自然共振频率; γ 为回磁比; H_a 为各向异性能量; K_1 为各向异性系数; u_0 为自由空间磁导率; M_s 为饱和磁化强度。可以看出自然共振频率和各向异性能量有着极其密切的关系,作为磁性物质也可以有效诱导电磁波进入避免在高频区发生“集肤效应”。MOF因结构稳定和组分均匀使得其碳的衍生物中不会产生团聚现象,这将有利于环流损耗和共振损耗的发生^[54-55]。

综上所述,MOF碳的衍生物材料作为吸波材料的优势可以归结为:①MOF是一种三维多孔结构,在经过高温热解后得到的仍然是多孔结构,多孔结构的存在有利于电磁波有效地进入吸波材料,增加复合材料与自由空间的阻抗匹配;②MOF自身的结构稳定性和热稳定性使得其在高温下仍能保持原有的形貌结构,高温热解后得到碳的导电网络骨架可以将电磁波进行多重散射,有效地损耗电磁波;③在对前驱体材料选择时可有针对性地选择磁性和非磁性金属的组合,在经过热解后也可得到相应地磁性金属氧化物,增加对电磁波的磁损耗;④高温热解后拥有较大的比表面积、点位缺陷(含氧官能团)、活性位点以及在不同界面所存在的不同材料颗粒使得复合材料具有非常优异的介电损耗能力;⑤MOF自身重量较轻,在经过热解或者碳化后得到的复合材料更是具有较小的质量密度。因此MOF碳的衍生物作为吸波材料是轻质型吸波材料的一个发展方向。

2 MOF 衍生多孔碳材料应用为微波吸收材料

传统碳基吸波材料突破了高共振频率和高磁导率的限制,降低了涂敷难度,增加了吸波强度,易满

足“薄、轻、宽、强”的迫切需求。一些碳基吸波材料如碳纳米管,石墨烯以及介孔碳等已经越来越多地应用于吸波材料,取得了较好的吸波效果。传统的碳材料制备虽然简单,但其孔径的大小以及孔道结构的分布在人为设计的基础上需要借助其他辅助手段实现。另外,由于单一碳材料电导率较高,其作为吸波材料时的阻抗匹配效果较差,需要引入或复合一些磁性金属或金属氧化物来平衡介电常数与磁导率的差异、优化阻抗匹配,这会直接增加试验的难度与成本。

MOF 碳的衍生物在经过高温热解后不仅可以保留其自身所具有的孔道结构而且会生成大量的碳材料,其磁性中心金属离子也会变成对应的磁性金属或氧化物。MOF 碳的衍生物材料很好地解决了传统碳材料做吸波材料时所存在的问题。因此,与传统碳材料相比,MOF 碳的衍生物是一种更好的吸波材料。

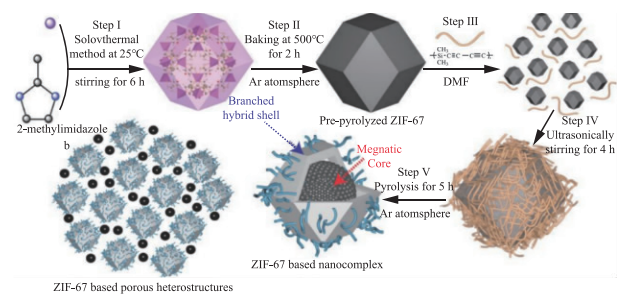
2.1 单金属 MOF 多孔碳

当中心为一种金属原子的 MOF 结构所衍生的碳材料称为单金属 MOF 多孔碳材料。磁损耗型金属 Co、Ni、Fe 经常被用在此类复合材料之中。

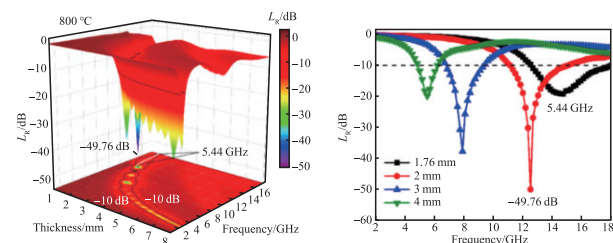
2.1.1 Co-MOF 多孔碳

Zhang 等^[56]通过对比不同热解温度下得到的复合材料 Co@C 电磁吸波性能得出:当热解温度为 800 °C 时得到材料的吸波性能最佳,在匹配厚度为 1.76 mm 时,有效带宽可达到 5.44 GHz,当匹配厚度为 2 mm 时最小反射强度为 -49.76 dB。Co@C 复合材料的制备简单易得,只通过一步热解便可得到最终材料,通过不同的热解温度来调控电磁参数(介电常数和磁导率)的方法也为后续 MOF 衍生碳做电磁吸波材料的研究和发展提供了借鉴,见图 4。也有研究者利用自生长法在碳基材料上合成 Co-MOF,通过热解处理的方法增加二者的有效结合并且形成导电网络,增加表面极化损耗和介电损耗。Wang 等^[57]将氨化处理的 ZIF-67 和石墨浆料加入氢氧化铵和氨水的混合溶液中,氨化处理主要是为后续的氮掺杂做好铺垫。将上述得到的材料在氮气氛围下 650 °C 热解处理得到 ZIF-67@NRGO 复合材料,见图 5。当该复合材料用作电磁吸波材料匹配厚度为 2 mm,频率为 12.1 GHz 时的最小反射值为 -73.4 dB,吸收带宽为 5.3 GHz(9.9~15.2 GHz)。根据其电磁波吸收性能可以看出,ZIF-67 和石墨之间共价键的存在可以加速电子的转移,从而形成优良的导电网络,再加上不同界面之间引起的界面极化效应,阻抗匹配良好,共同使得 ZIF-67

@NRGO 复合材料拥有出色的吸波性能。



(a) Co@C 复合材料合成过程



(b) Co@C 复合材料三维反射图

图 4 Co@C 复合材料

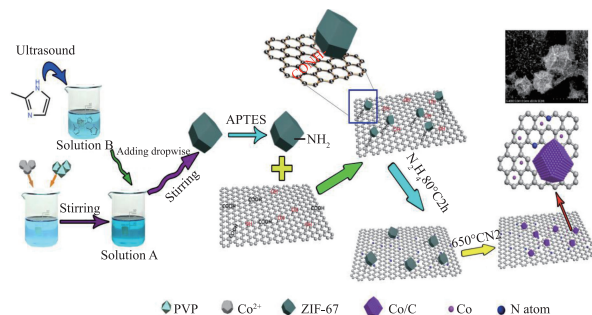


图 5 ZIF-67@NRGO 复合材料合成过程示意图

Co-MOF 属于磁性金属 MOF,无论是通过直接合成还是在碳材料模板上通过自生长的方法得到,均可作为吸波材料。不同的热解温度、碳材料的二次引入以及氨化、硫化处理等方法均是为了从不同的角度来调控材料的电磁参数,使得材料和电磁波的阻抗匹配效果最好,对电磁波的损耗能力达到最强。

2.1.2 Ni-MOF 多孔碳

Ni-MOF 的衍生碳材料在微波吸收中的应用也很常见,Ni-MOF 合成的方法简单且产量充分,由二价金属 Ni 和均苯三甲酸(H₃BTC)反应得到。Yang 等^[58]通过控制中空球状 Ni-MOF 的反应合成时间(6 h,8 h,10 h)来达到 Ni-MOF 形状各异性的目的,在此基础上通过热解得到 Ni-MOF 碳的复合材料,如图 6 所示。通过控制反应时间可以得到形状各异型的 Ni-MOF 结构,而表面形成的不同形状的 Ni 颗粒在吸收电磁波时可以展现出多重共振行为,从而提升材料的磁损耗能力。通过对比几种材料的吸波性能可以得出,当合成时间为 8 h 和 10 h,匹配

厚度为 1.8 mm 和 4.6 mm 时,有效带宽可达到 6.8 GHz 和 6.2 GHz。Liu 等^[61]报道了一种杨梅核壳状的微孔复合材料 Ni-MOF/C,从图 7 可以看出当热处理温度为 700 °C 时,复合材料的介电常数和磁导率处于最优的位置,值也更为接近。在匹配厚度为 1.8 mm 的条件下反射损耗达到了 -73.2 dB,其中有效带宽也达到了 4.8 GHz。而通过控制热解时间来达到改变空心 Ni-MOF 的表面形貌为后续的研究提供了一个方向,不仅可以关注点集中在后处理的时间和温度,也可以通过 MOF 前驱体的反应合成时间来达到调节材料吸波能力的目的。

Di 等^[59]在合成 Ni-MOF 的过程中加入了多孔碳材料(PC),通过超声分散的方式使 PC 均匀地分布在 Ni-MOF 的外部周围,紧接着在 600 °C 氮气氛围碳化 PC 和 Ni-MOF 的复合物 2 h,得到 MPC@Ni/C。当作为吸波材料时 MPC@Ni/C 展现出了相比 Ni-MOF 和 PC 更为优异的性能,金属 Ni 的氧化物和碳纳米片之间的协同作用提高了材料的阻抗匹配和衰减能力。当 MPC@Ni/C 在混合物中质量分数为 20%,匹配厚度为 2.2 mm 时最小反射值达到了 -73.8 dB,有效带宽达到了 5.8 GHz,如图 8(a)~(b) 所示。Wang 等^[60]将酸化后的 CNT 与 Ni-MOF 结合,并且对 CNT 的量进行对比和调控(0.1 g, 0.2 g, 0.3 g),CNT 自身独特的结构特点使其已经成为一种特殊的导电路径,有利于电子的迁移,提高电导损耗(图 9)。而 Ni-MOF 颗粒与 CNT 界面之间形成的界面极化损耗也提高了复合材料的损耗能力。当 CNT 含量为 0.2 g,匹配厚度为 5 mm,频率为 4.5 GHz 时,最大吸收强度为 -24.32 dB。

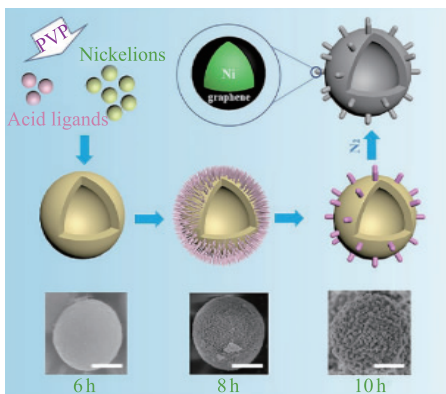


图 6 不同合成时间得到的 Ni-MOF 形状形貌图

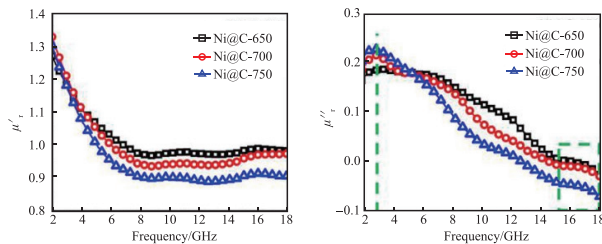
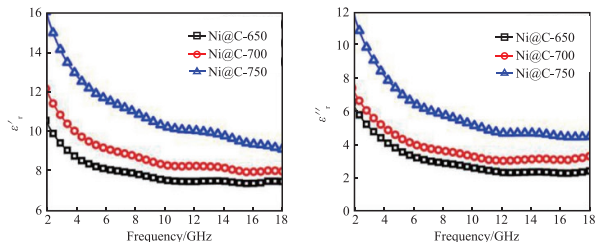
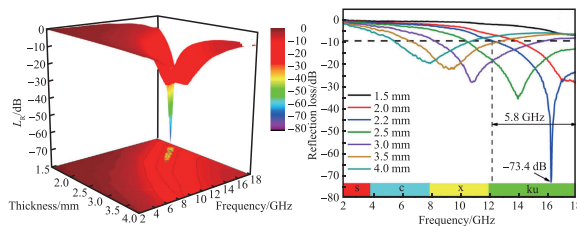


图 7 不同温度下的 Ni@C 复合材料介电常数



(a) MPC@Ni/C 反射值三维图 (b) 不同厚度的 MPC@Ni/C 反射值和有效带宽图

图 8 吸波材料 MPC@Ni/C

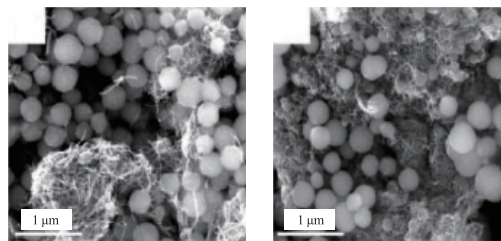


图 9 0.2CNT@Ni-MOF 形貌图

与 Co-MOF 相比, Ni-MOF 制备方法更加简单,产量易得。后续处理也更为多样化,除调控热解温度和材料含量以外,反应时间也是一种调节手段,时间不同导致材料的形貌以及晶体在各个方向的晶格参数不同从而形成形状各异性材料,材料的形状各异性所引起的多重共振是磁损耗的主要方式,而空心状的结构将有利于电磁波的进入,增加了对电磁波的损耗能力。

2.1.3 Fe-MOF 多孔碳

在微波吸收领域应用最早也是最为广泛的 MOF 材料是 Fe-MOF。金属 Fe 包括其相关的金属氧化物 Fe₂O₃、Fe₃O₄ 等因自身成本低,化学稳定性、环境友好性以及吸收性能强,使得它们在微波吸收中起着非常重要的作用。

Xiang 等^[62]采用一步合成方法制得了 Fe₃O₄@NPC 复合材料。如图 10 所示,将 Fe-MOF 在 700 °C 氮气氛围热解 5 min 得到 Fe₃O₄@NPC 材料。复合材料中 Fe₃O₄/Fe₃O₄、Fe₃O₄/C 之间形成的界面极化可提升材料的介电损耗能力,在碳材料表面留下的 Fe₃O₄ 磁性颗粒,可以提升复合材料的磁损耗能力,介电损耗和磁损耗的共同作用提高了材料的吸波性能。当 Fe₃O₄@NPC 复合材料作吸波材料时,匹配厚度为 3 mm 时在频率为 9.8 GHz 处最佳反射值为 -65.5 dB,有效带宽为 4.5 GHz。简单易得的实验结果为 Fe-MOF 在微波吸收领域的应用提供了新的方向和思路。

Fei 等^[63]采用最经典的 Fe-MOF 结构 MIL-88, 对 MIL-88 氮气氛围下 600 °C 碳化处理后得到 C-MIL-88 多孔结构。将 C-MIL-88 和 GNP 分散后加入含氧基的 CNF 溶液中, CNF 在二者之间起到更好的结合作用, 形成 C-MIL-88/GNP/C-MIL-88 的三明治结构, 为了对比, 分别制备了 2~5 层三明治结构。图 11 为所制得的 5 层三明治结构。通过对比复合材料的吸波性能可以看出, 当三明治层数为 5 时复合材料的反射强度和吸收率均达到了最好。粒子的表面极化效果和 Fe_3O_4 带来的磁损耗随着层数的增加而逐渐增加, 这使得阻抗匹配效果也变得更好。当复合材料的层数为 5 时, 材料的厚度为 0.12 mm, 吸收率达到 86%。该结果对吸波领域增加复合材料的层数方面有一定启发, 但前提是必须保证材料的匹配厚度, 如果密度太大会和研发轻质吸波材料的要求背道而驰。与文献^[63]相比, Yang 等^[64]同样采用了 MIL-88 作为前驱体材料, 在氮气气氛下对 MIL-88 硫化处理, 得到 $\text{Fe}_7\text{S}_8/\text{C}$ 复合材料, 过程如图 12 所示。Fe 的硫化物相对其氧化物来说具有更好的化学稳定性和更高的电子电导率。通过改变铁盐的量来达到调控硫化铁和碳材料的比例。在这个过程中对比不同比例的二者含量可以看出: 随着 Fe_7S_8 含量的增加复合材料的阻抗匹配能力在逐渐增强, 使得电磁波可以很顺利地进入吸波材料内部, 而随着碳材料含量和电子的转移速率增加, 使得电磁波的有效损耗增加, 有利于提升复合材料的吸波性能。当二者的加入量发生变化时, 复合材料的电磁参数也在发生变化, 电磁参数的改变也就意味着可以选择拥有最优吸波性能的材料。而当加入 0.5 mmol 的 Fe 盐时, 对应的碳材料含量为 33.9%, 在匹配厚度为 1.67 mm 的基础上, $\text{Fe}_7\text{S}_8/\text{C}$ 材料在 12.08 GHz 处的最小反射损耗达到了 -68.86 dB。当匹配厚度为 1.45 mm 时, 有效带宽达到了 4.56 GHz, 该复合材料展现出了非常优异的微波吸收性能。

Ding 等^[65]将 MIL-53 与石墨烯结合, 通过高温碳化得到 MCC/rGO 复合材料。对比 MCC6, MCC6/rGO, MCC7, MCC7/rGO 4 种材料的吸波性能发现, 在 600 °C 碳化后, 随着氧化石墨的引入 MCC6/rGO 的介电常数增加阻抗匹配效果减弱, 因此与 MCC6/rGO 相比, MCC6 材料更适合做吸波材料。而在 700 °C 下得到的 MCC7 材料的介电常数相较于 MCC6 有所下降, 而引入 rGO 使得 MCC7/rGO 材料的介电损耗因子增加, 有效带宽和损耗性能都得到了提升。MCC6 的匹配厚度为 2.66 mm 时, 最佳反射值为 -62.53 dB, 有效带宽为 5.2 GHz。当 MCC7/rGO 的匹配厚度为 3.25 mm 时, 反射值可以达到 -43.13 dB, 有效带宽达到 11.68 GHz, 如图 13 所示。随着复合材料中碳比例的上

升, 材料的电导损耗会增加, 而复合材料的阻抗匹配性能会下降, 这就削弱了其吸波性能。而当温度继续升高时, 复合材料中的金属氧化物颗粒增加, 介电损耗性能降低, 磁损耗增强, 阻抗匹配减弱, 而石墨的引入会增强复合材料的介电损耗能力和阻抗匹配能力从而形成更大范围内的微波吸收, 因此电磁波参数的调节是一个动态平衡的过程。

Fe-MOF 的改性研究方法相较于 Co-MOF 和 Ni-MOF 都明显增多, 这是因为 Fe 的氧化物、硫化物都具有较高的化学稳定性和磁损耗特性, 对于复合材料电磁参数的调节又有更大的空间和更多的选择, 此外, Fe-MOF 自身的种类多样性使得其在很多领域都具有一定的应用前景。

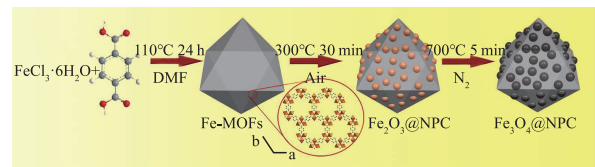


图 10 $\text{Fe}_3\text{O}_4@NPC$ 复合材料合成过程示意图

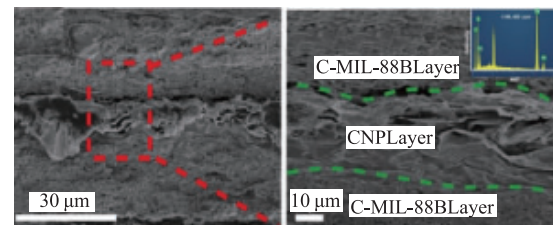


图 11 5 层 C-MIL-88/GNP/C-MIL-88 形貌图

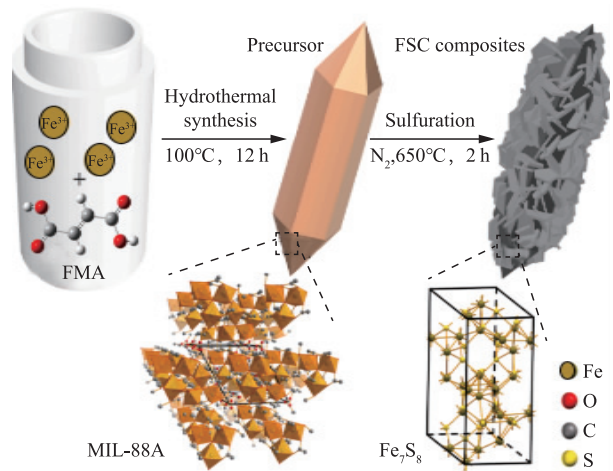


图 12 $\text{Fe}_7\text{S}_8/\text{C}$ 复合材料合成过程示意图

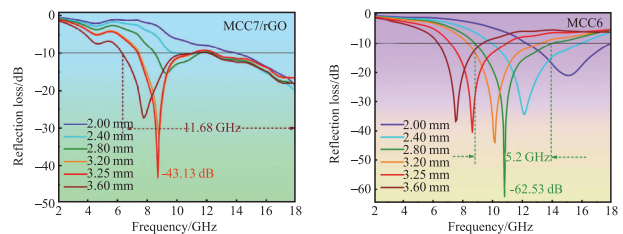


图 13 不同厚度的 MCC/rGO 复合材料反射值和有效带宽

2.1.4 Cu-MOF 多孔碳

除常见的 Co、Ni、Fe 3 种磁性金属以外, 以 Cu 为中心金属合成的 MOF 结构在电磁吸波领域的应

用在近些年也得到了越来越多的关注。引入 Cu 或其氧化物是为了调节介电常数从而平衡阻抗匹配和损耗之间的关系。Jiao 等^[66]在 Cu-MOF 的合成过程中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, 通过 Cu 和 S 之间的成键机理形成 MOF-Mo 结构, 700 °C 热解后通过盐酸的刻蚀除掉金属离子, 复合材料中的金属以化合物的形式存在, 最终得到 Cu/C 纳米复合物, 合成过程见图 14。在热解过程中引入 Mo 可以促进碳导电网络的形成, 同时形成的 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CuO}$, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Cu}$ 几种不同的组分也可在电磁波入射时增加界面极化损耗, 从而提高材料的吸波性能。通过实际测试证明含有 Cu 的复合材料的微波吸收能力要强于未含有 Cu 的复合材料, 与此同时含有 Cu 的复合材料对微波的损耗能力要弱于不含有 Cu 的复合材料。因此也需要通过调节材料的加入量来在二者之间做出平衡。如图 15 所示, 在实际匹配厚度为 4.2 mm 的前提下, Cu/C 复合材料的最小反射损耗在频率为 6.76 GHz 时可以达到 -52 dB, 有效带宽可达到 6.8 GHz。Cu 虽为非磁性金属, 但其本身或其金属氧化物可以达到调控材料阻抗匹配和吸波损耗的目的。

Ma 等^[67]通过一种外力作用模板的方法合成了 CuO/C 复合材料结构。对 ZIF-67 在 700 °C 下对其进行氮化处理, 为了除掉金属颗粒只留下 ZIF 的骨架将 Co@NPC 浸泡在浓度为 10% 的 HF 溶液中, 得到 NPC 多孔结构, 合成过程见图 16。最后将 Cu 盐(硝酸铜)加入 NPC 的分散液中, 通过毛细作用使得 Cu 的氧化物和 NPC 结构相结合, 搅拌 3 h 后放入管式炉中氮气氛围下热解, 得到 S-300、S-450、S-600。通过对比包括 NPC 在内的几种材料的吸波性能发现, NPC 对电磁波有着较强的介电损耗能力, 但是因其与自由空间阻抗匹配能力较差使得电磁波未进入内部在表面就已经被全部反射, 当加入 Cu 的氧化物后, 复合材料 S-300 展现出了较好的阻抗匹配和对电磁波损耗能力, 此时的 Cu 盐以 CuO 的形式存在, 引入 CuO 会降低介电常数的实部和虚部, 增加了阻抗匹配能力, 使得电磁波可以完全进入材料内部, 当电磁波进入材料内部后, CuO 其自身之间包括与 NPC 之间的表面极化、对偶极化等都有利于增加对电磁波的损耗。而当温度再次升高 (450 °C, 600 °C) 时, 由于 CuO 会被还原为 Cu, 整个复合材料的电导率会再次增加, 从而增加材料的介电常数使得阻抗匹配失效, 因此 S-450 和 S-600 均表现出较差的电磁波损耗能力。如图 17 所示, 当 S-300 的匹配厚度为 1.55 mm 时, 在 14.9 GHz 处的最理想反射值达到了 -57.5 dB, 有效带宽为 13

~17.7 GHz。该结果展现了一种新的思路, 和对应的中心金属一样不可能所有的 MOF 结构都可以在吸波领域, 这样就需要找到合适地结构作为模板, 在此基础上引入想要的金属或者金属氧化物, 通过选择金属种类、加入量、反应时间、温度等因素来调节电磁参数, 获得性能较为优异的 MOF 衍生吸波材料。

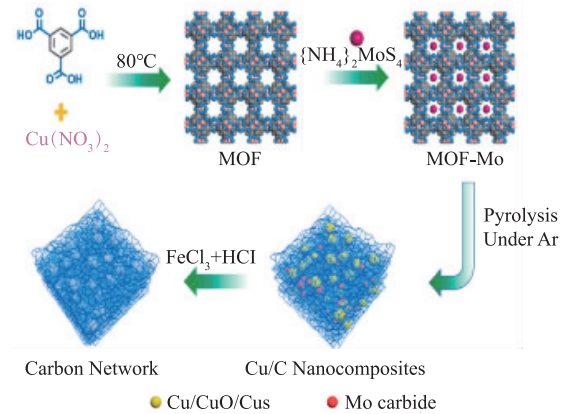


图 14 Cu/C 复合材料合成过程示意图

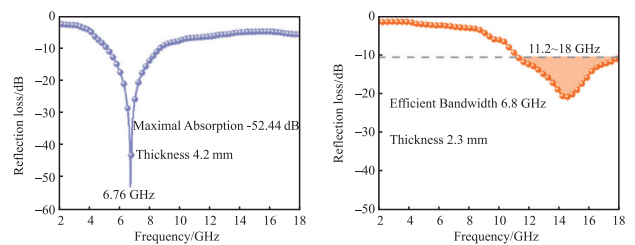


图 15 Cu/C 最佳反射值和有效带宽

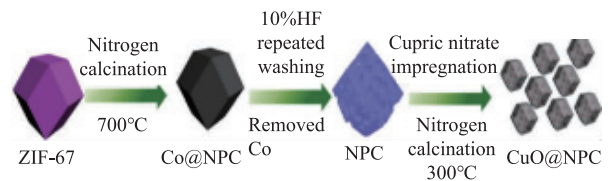


图 16 CuO@NPC 复合材料合成过程

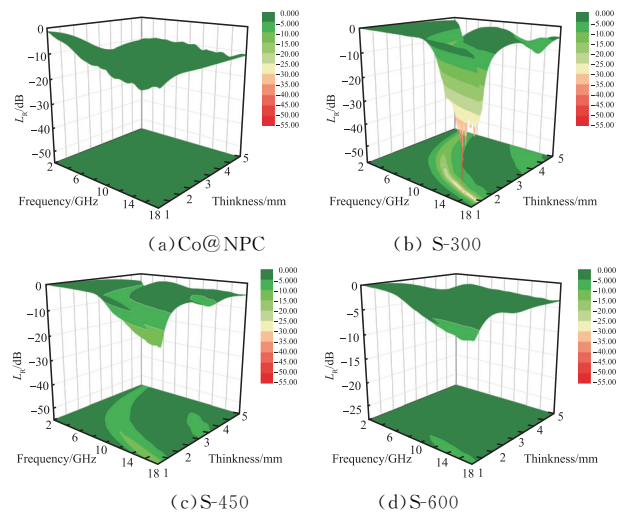


图 17 复合材料反射值三维图

2.1.5 Ti-MOF 多孔碳

Ma 等^[68]没有将关注点放在 Co、Fe、Ni 几种常见的金属上, 而是采用 Ti 作为中心金属通过水热法

合成了 MIL-125 (Ti), 金属 Ti 毒性低、氧化还原活性好并且稳定性较好。通过高温一步碳化的方法制备得到了 TiO_2/C 复合材料, 在这其中对碳化的温度做出了改变和调节 (600°C , 700°C , 800°C , 900°C)。改变碳化温度也意味着在复合材料中 TiO_2 和碳含量不同, 当热解温度为 800°C 时得到的 ST-800 石

墨化程度最高, 也说明 ST-800 的电导损耗性能最佳。当匹配厚度为 1.6 mm 时, 其有效吸收带宽为 4.6 GHz ($13.4\sim 18\text{ GHz}$), 最佳反射值为 -49.6 dB 。相比于其他 MOF 衍生的碳材料, ST-800 展现出了较为优异的吸波性能。

表 1 单金属 MOF 多孔碳材料做吸波材料性能

Composite	Ratio/ %	L_R value/ dB	f / GHz	Matching thickness/ mm	Thickness/ mm	Value/ GHz	Range/ GHz	文献
Co@C	40	-49.76	5.80	1.76	2.00	5.44	8.40~14.20	[56]
Co@C@NRGO	20	-73.4	12.10	2.00	2.00	5.30	9.90~15.20	[57]
MPC@Ni/C	20	-73.8	16.30	2.20	2.20	5.80	12.20~18.00	[59]
CNT/Ni-MOF	25	-24.3	4.50	5.00	5.00			[60]
Ni@C-700	50	-73.2	12.30	2.20	1.80	4.80	13.20~18.00	[61]
Fe_3O_4 @NPC	40	-65.5	9.80	3.00	3.00	4.50	7.80~12.30	[62]
C-MIL-88/GNP	50	28.0	12.10		0.12	4.20	8.20~12.40	[63]
$\text{Fe}_7\text{S}_8/\text{C}$	65	-68.8	12.08	1.67	1.45	4.56	12.32~16.88	[64]
MCC/rGO	50	-62.5	10.80	2.66	3.60	11.68	6.32~18.00	[65]
Cu/C	50	-52.0	6.76	4.20	2.30	6.80	11.20~18.00	[66]
CuO/C	50	-57.5	14.90	1.55	1.55	4.70	13.00~17.70	[67]
Co@NPC@ TiO_2	50	-51.7	13.80	1.65	1.20~5.00	14.70	3.30~18.00	[49]
TiO_2/C	60	-49.6	15.50	1.60	1.60	4.60	13.40~18.00	[80]

3 总结与展望

MOF 因其种类的多样性和结构孔道的可调性吸引了很多领域研究者的兴趣和眼光, 而单金属 MOF 衍生的多孔碳材料在微波吸收领域的应用非常广泛, 许多研究成果并没有列举出来, 只是阐述了一些具有代表性的成果。MOF 的衍生物材料几乎可以满足作为吸波材料所需要的全部要求, 从吸波材料与自由空间的阻抗匹配到对电磁波的损耗, 包括电导损耗、介电损耗和磁损耗^[69-72], 这些均可用 MOF 衍生碳材料中的相关机理来解释, 其中包括: 均匀地金属颗粒、较大的比表面积、较大的孔径范围、磁性金属、磁性金属氧化物、非磁性金属氧化物、热解导致的活性位点的暴露和晶格的缺陷, 以及由金属原子附近的碳骨架构成的导电网络^[73-76]。但是, MOF 在用做吸波材料时也存在一些缺陷, 也需要研究者们逐步解决。

首先, MOF 自身导电性太差使其无法满足阻抗匹配性能和对微波的电导损耗性能, 必须通过一定的热处理或者与碳材料的结合, 这会耗费更多的材料和时间, 而且 MOF 的产量很低且原材料价格较为昂贵, 再经过热解处理成本就更高^[77-80]。其次, 无论是 MOF 还是其衍生碳材料的应用都停留在实验阶段, 还未走向产业化, 将其推向工业化生产, 还需要很长的路要走, 选择一些易于合成且产量较大的 MOF 用作吸波材料或许可以成为一条新路

径。最后, 超材料、超表面等是目前电磁波吸收领域应用较为火热的, 可借助超材料、超表面的原理设计更适合的 MOF 的化学结构^[81-83] 以达到更好的吸波效果。MOF 衍生物做吸波材料的应用前景, 见图 18。

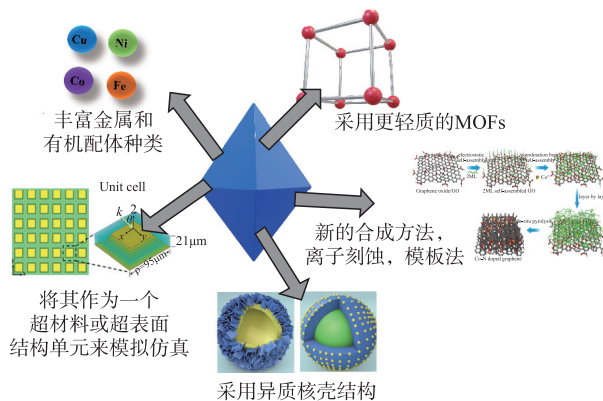


图 18 MOF 衍生物做吸波材料应用前景示意图

基于 MOF 在吸波领域的应用前景, 提出了以下的方向和展望:

1) 可将设计得到的 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得到超材料结构, 考虑将其加工成智能化结构来进行实际应用^[84-85]。

2) 继续丰富 MOF 中心金属和有机配体的种类, 尝试去探索和研究一些除 Co、Fe、Ni 以外的其他金属所构成的 MOF 结构, 前文已经提到了 Cu、Ti 等。探索新的结构和框架才能有更多的机会去扩大它们在微波吸收领域的应用。

3)MOF 的产量较低,一方面可以从选择 MOF 的种类出发,另一方面可以考虑新的合成方法。有机配体和金属离子的刻蚀或者自组装方法已经吸引了越来越多的关注,合成温度、时间、溶剂种类以及压力都将会影响其合成结果^[86-90]。

4)在微波频段电磁波的波长为毫米尺寸,仅仅依靠微米甚至是纳米级别的 MOF 及其衍生碳材料来对其进行吸波损耗会有杯水车薪的问题存在?因此,根据设计 MOF 的中心金属和有机配体组成种类的同时,也需要考虑能否合成出毫米级别的 MOF,以此来和微波波段的电磁波相对应,达到更好的损耗效果。另外,也可以考虑将微米级别的 MOF 颗粒用在与其对应的红外波段,来测试其是否可以作为一种新型的红外吸收材料。

参考文献

- [1] SONG W L, ZHANG K L, CHEN M J, et al. A Universal Permittivity-Attenuation Evaluation Diagram for Accelerating Design of Dielectric-Based Microwave Absorption Materials: A Case of Graphene-Based Composites [J]. Carbon an International Journal Sponsored by the American Carbon Society, 2017,118 (1): 86-97.
- [2] WANG P, CHENG L, ZHANG Y, et al. Electrospinning of Graphite/SiC Hybrid Nanowires with Tunable Dielectric and Microwave Absorption Characteristics[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 104(1):68-80.
- [3] ZHEN H, WANG H, XU X. Preparation of Porous Carbon Nanofibers with Remarkable Microwave Absorption Performance Through Electrospinning [J]. Materials Letters, 2019, 249(8):210-213.
- [4] MU C, SONG J, WANG B, et al. Two Dimensional Materials and One Dimensional Carbon Nanotubes Composites for Microwave Absorption[J]. Nanotechnology, 2017,29(2):025704-025712.
- [5] CHEN C, XI J, PENG L, et al. Porous Graphene Microflowers for High-Performance Microwave Absorption [J]. Nano-Micro Letters, 2018, 10 (2): 26-37.
- [6] LI W, LI C, LIN L, et al. Foam Structure to Improve Microwave Absorption Properties of Silicon Carbide/Carbon Material [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(11):2658-2664.
- [7] WANG S, GONG H Y, ZHANG Y J, et al. Microwave Absorption Properties of Polymer-Derived SiCN (CNTs) Composite Ceramics[J]. Ceramics International, 2021, 47(1):1294-1302.
- [8] CHEN D, LUO F, GAO L, et al. Dielectric and Microwave Absorption Properties of Divalent-Doped Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ Ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(13):4440-4445.
- [9] LIU X, GUO H Z, XIE Q S, et al. Enhanced Microwave Absorption Properties in GHz Range of Fe₃O₄/C Composite Materials[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2015,649(1):537-543.
- [10] ZHOU M, DENG M, WAN G, et al. MIL-100(Fe) Decorated on Graphene Using as Wideband Microwave Absorption Material[J]. Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2021,29(10):1-6.
- [11] GUAN H, WANG Y, DONG C, et al. A Novel Microwave Absorption Material of Ni Doped Cryptomelane Type Manganese Oxides[J]. Ceramics International, 2015, 41(4):5688-5695.
- [12] YIN P F, ZHANG L M, TANG Y T, et al. Earthworm-Like (Co/CoO)@C Composite Derived from MOF for Solving the Problem of Low-Frequency Microwave Radiation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 881(1):160556.
- [13] STRAUSS I, MUNDSTOCK A, TREGER M, et al. Metal-Organic Framework Co-MOF-74-Based Host-Guest Composites for Resistive Gas Sensing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11 (15): 14175-14181.
- [14] WAHIDUZZAMAN, ALLMOND K, STONE J, et al. Synthesis and Electrospinning of Nanoscale MOF (Metal Organic Framework) for High-Performance CO₂ Adsorption Membrane[J]. Nanoscale Research Letters, 2017, 12(1):6-18.
- [15] SONG C L, LI G H, YANG Y, et al. 3D Catalytic MOF-Based Nanocomposite as Separator Coatings for High-Performance Li-S Battery[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 381(1):122701-122710.
- [16] GAO X, DU Y, ZHOU J, et al. Large-Scale Production of MOF-Derived Coatings for Functional Interlayers in High-Performance Li-S Batteries[J]. ACS Applied Energy Materials, 2018,1(12):6986-6991.
- [17] RAOOF J B, HOSSEINI S R, OJANI R, et al. MOF-Derived Cu/Nanoporous Carbon Composite and Its Application for Electro-Catalysis of Hydrogen Evolution Reaction [J]. Energy, 2015, 90 (4): 1075-1081.
- [18] MICHERONI D, LAN G, LIN W. Efficient Electrocatalytic Proton Reduction with Carbon Nanotube-Supported Metal-Organic Frameworks[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140 (46): 15591-15595.
- [19] GOPI S, AL-MOHAIMEED A M, AL-ONAZI W A, et al. Metal Organic Framework-Derived Ni-Cu Bimetallic Electrocatalyst for Efficient Oxygen Evolution Reaction[J]. Journal of King Saud University - Science, 2021, 33(3):101379-101384.
- [20] EZHIL VILIAN A T, DINESH B, MURUGANANTHAM R, et al. A Screen Printed Carbon Electrode

- Modified with an Amino-Functionalized Metal Organic Framework of Type MIL-101(Cr) and with Palladium Nanoparticles for Voltammetric Sensing of Nitrite[J]. *Microchimica Acta*, 2017,184(12):4793-4801.
- [21] WEI H, TIAN Y, CHEN Q, et al. Microwave Absorption Performance of 2D Iron-Quinoid MOF[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405(1):126633-126638.
- [22] WU Q, WANG J, JIN H, et al. MOF-Derived Rambutan-Like Nanoporous Carbon/Nanotubes/Co Composites with Efficient Microwave Absorption Property [J]. *Materials Letters*, 2019,244(1):138-141.
- [23] ZHU X Y, QIU H F, CHEN P, et al. Graphitic Carbon Nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) in Situ Polymerization to Synthesize as Efficient Electromagnetic Microwave Absorption Materials [J]. *Carbon*, 2021, 176 (1): 530-539.
- [24] WU Q, JIN H, CHEN W, et al. Graphitized Nitrogen-Doped Porous Carbon Composites Derived from ZIF-8 as Efficient Microwave Absorption Materials [J]. *Materials Research Express*, 2018, 5 (6): 065602-065611.
- [25] LIU L L, WANG L, LI Q Q, et al. High-Performance Microwave Absorption of MOF-Derived Core-Shell Co @ N-doped Carbon Anchored on Reduced Graphene Oxide[J]. *ChemNanoMat*, 2019, 5(4): 558-565..
- [26] WU F, LI Q, LIU Z, et al. Fabrication of Binary MOF-Derived Hybrid Nanoflowers via Selective Assembly and Their Microwave Absorbing Properties [J]. *Carbon*, 2021,182(1):484-496.
- [27] SHU J C, YANG X Y, ZHANG X R, et al. Tailoring MOF-Based Materials to Tune Electromagnetic Property for Great Microwave Absorbers and Devices [J]. *Carbon*, 2020, 162(1):157-171.
- [28] IDRIS A M, JIANG X, TAN J, et al. Dye-Sensitized Fe-MOF Nanosheets as Visible-Light Driven Photocatalyst for High Efficient Photocatalytic CO_2 Reduction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 607(2):1180-1188.
- [29] CHEN Q, LI S, XU H, et al. Co-MOF as an Electron Donor for Promoting Visible-Light Photoactivities of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ Nanosheets for CO_2 Reduction[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(3):514-523.
- [30] CAO Z, CHEN L, JIANG F, et al. Incorporating Three Chiral Channels into an In-MOF for Excellent Gas Absorption and Preliminary Cu^{2+} Ion Detection [J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19 (7): 3860-3868.
- [31] 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.
- [32] CHI L, XU Q, LIANG X, et al. Iron-Based Metal-Organic Frameworks as Catalysts for Visible Light-Driven Water Oxidation[J]. *Small*, 2016, 12(10): 1351-1358.
- [33] WANG S, WANG X. Multifunctional Metal-Organic Frameworks for Photocatalysis[J]. *Small*, 2015, 11 (26):3097-3112.
- [34] LI X, ZHENG J, WANG C, et al. MOF-Derived Cu-C Loaded with SnO_x as a Superior Anode Material for Lithium-Ion Batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 326(1):134960-134970.
- [35] DU M, HE D, LOU Y, et al. Porous Nanostructured ZnCo_2O_4 Derived from MOF-74: High-Performance Anode Materials for Lithium Ion Batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2017,26(4):673-680.
- [36] ABDELMAOULA A E, SHU J, CHENG Y, et al. Core-Shell MOF-in-MOF Nanopore Bifunctional Host of Electrolyte for High-Performance Solid-State Lithium Batteries [J]. *Small Methods*, 2021, 5 (8): 2100508-2100517.
- [37] MA Y, HE J, KOU Z, et al. MOF-Derived Vertically Aligned Mesoporous Co_3O_4 Nanowires for Ultrahigh Capacity Lithium-Ion Batteries Anodes[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(14):1800222.
- [38] DONG C, XU L. Cobalt-and Cadmium-Based Metal-Organic Frameworks as High-Performance Anodes for Sodium Ion Batteries and Lithium Ion Batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9 (8): 7160-7168.
- [39] DU Z Q, LI Y P, WANG X X, et al. Enhanced Electrochemical Performance of Li-Co-BTC Ternary Metal-Organic Frameworks as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries [J]. *Dalton Transactions*, 2019,48(6):2013-2018.
- [40] LI X H, WANG L, LI X, et al. Multi-Dimensional $\text{ZnO} @ \text{MWCNTs}$ Assembly Derived from MOF-5 Heterojunction as Highly Efficient Microwave Absorber[J]. *Carbon*, 2021, 172(1):15-25.
- [41] ZHU G, LI X, WANG H, et al. Microwave Assisted Synthesis of Reduced Graphene Oxide Incorporated MOF-Derived ZnO Composites for Photocatalytic Application[J]. *Catalysis Communications*, 2017, 88 (1):5-8.
- [42] ZHU H, JIAO Q, FU R R, et al. $\text{Cu/NC} @ \text{Co/NC}$ Composites Derived from Core-Shell $\text{Cu-MOF} @ \text{Co-MOF}$ and Their Electromagnetic Wave Absorption Properties[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021,613(1):182-193.
- [43] HUANG M, WANG L, YOU W, et al. Single Zinc Atoms Anchored on MOF-Derived N-Doped Carbon Shell Cooperated with Magnetic Core as an Ultrawideband Microwave Absorber[J] *Small*, 2021, 17(30):

- 1-10.
- [44] LIU P, GAO S, WANG Y, et al. Core-Shell CoNi@ Graphitic Carbon Decorated on B,N-Codoped Hollow Carbon Polyhedrons toward Lightweight and High-Efficiency Microwave Attenuation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(28): 25624-25635.
- [45] MA M, LI W, TONG Z, et al. NiCo₂O₄ Nanosheets Decorated on One-Dimensional ZnFe₂O₄@SiO₂@C Nanochains with High-Performance Microwave Absorption[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 578(1):58-68.
- [46] LI Z, HAN X, YAN M, et al. MOFs-Derived Hollow Co/C Microspheres with Enhanced Microwave Absorption Performance[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(7):8904-8913.
- [47] HUANG D Q, KANG F Y, DONG C L, et al. A Second-Order Cross Fractal Meta-Material Structure Used in Low-Frequency Microwave Absorbing Materials[J]. *Applied Physics A*, 2014, 115(1):627-635.
- [48] ZHANG X J, ZHU J Q, YIN P G, et al. Tunable High-Performance Microwave Absorption of Co_{1-x}S Hollow Spheres Constructed by Nanosheets within Ultralow Filler Loading [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(49):1800761.
- [49] PAN Y F, WANG G S, LIU L, et al. Binary Synergistic Enhancement of Dielectric and Microwave Absorption Properties: A Composite of Arm Symmetrical PbS Dendrites and Polyvinylidene Fluoride [J]. *Nano Research*, 2017, 10(1):284-294.
- [50] WAN Y J, ZHU P L, YU S H, et al. Anticorrosive, Ultralight, and Flexible Carbon-Wrapped Metallic Nanowire Hybrid Sponges for Highly Efficient Electromagnetic Interference Shielding[J]. *Small*, 2018, 14(27):1800534.
- [51] QIAO J, ZHANG X, LIU C, et al. Non-Magnetic Bimetallic MOF-Derived Porous Carbon-Wrapped TiO₂/ZrTiO₄ Composites for Efficient Electromagnetic Wave Absorption [J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13(1):1-16.
- [52] QIAO J, ZHANG X, XU D, et al. Design and Synthesis of TiO₂/Co/Carbon Nanofibers with Tunable and Efficient Electromagnetic Absorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122591.
- [53] QIAO J, ZHANG X, LIU C, et al. Facile Fabrication of Ni Embedded TiO₂/C Core-Shell Ternary Nanofibers with Multicomponent Functional Synergy for Efficient Electromagnetic Wave Absorption[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 200(1):180343.
- [54] NING M Q, KUANG B Y, HOU Z L, et al. Layer By Layer 2D MoS₂/rGO Hybrids: An Optimized Microwave Absorber for High-Efficient Microwave Absorption[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 470(1): 889-907.
- [55] CAO M S, SONG W L, HOU Z L, et al. The Effects of Temperature and Frequency on the Dielectric Properties, Electromagnetic Interference Shielding and Microwave-Absorption of Short Carbon Fiber/Silica Composites[J]. *Carbon*, 2010, 48(3):788-796.
- [57] WANG Y, DI X, GAO X, et al. Rational Construction of Co@C Polyhedrons Covalently-Grafted on Magnetic Graphene As a Superior Microwave Absorber[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 843(1):156031.
- [58] YANG Z, ZHANG Y, LI M, et al. Surface Architecture of Ni-Based Metal Organic Framework Hollow Spheres for Adjustable Microwave Absorption [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2 (12): 7888-7897.
- [59] DI X, WANG Y, LU Z, et al. Heterostructure Design of Ni/C/Porous Carbon Nanosheet Composite for Enhancing the Electromagnetic Wave Absorption[J]. *Carbon*, 2021, 179(1):566-578.
- [60] WANG J F, YANG J F, YANG J, et al. Design of a Novel Carbon Nanotube and Metal-Organic Framework Interpenetrated Structure with Enhanced Microwave Absorption Properties [J]. *Nanotechnology*, 2020, 31(39):394002.
- [61] LIU D, DU Y, XU P, et al. Waxberry-Like Hierarchical Ni@C Microspheres with High-Performance Microwave Absorption [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 17(7):5037-5046.
- [62] XIANG Z, SONG Y M, XIONG J, et al. Enhanced Electromagnetic Wave Absorption of Nanoporous Fe₃O₄@ Carbon Composites Derived from Metal-Organic Frameworks[J]. *Carbon*, 2019, 142(1):20-31.
- [63] FEI Y, LIANG M, CHEN Y, et al. Sandwich-Like Magnetic Graphene Papers Prepared with MOF-Derived Fe₃O₄-C for Absorption-Dominated Electromagnetic Interference Shielding [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 59(1): 154-165.
- [64] YANG Y, XU D, LYU L, et al. Synthesis of MOF-Derived Fe₇S₈/C Rod-Like Composites by Controlled Proportion of Carbon for Highly Efficient Electromagnetic Wave Absorption[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 142(3):106246.
- [65] DING L, HUANG Y, XU Z, et al. MIL-53(Fe) Derived MCC/rGO Nanoparticles with Excellent Broadband Microwave Absorption Propertiest[J]. *Composites Communications*, 2020, 21(1):100362.
- [66] JIAO Y, CHENG S, WU F, et al. MOF Guest Complex Derived Cu/C Nanocomposites with Multiple Heterogeneous Interfaces for Excellent Electromagnetic Waves Absorption[J]. *Composites Part B:Engineering*, 2021, 211(1):108643.

- [67] MA J N, ZHANG X M. Direct Synthesis of MOF-Derived Nanoporous CuO/Carbon Composites for High Impedance Matching and Advanced Microwave Absorption[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(48): 11419-11426.
- [68] MA J N, LIU W, LIANG X H, et al. Nanoporous TiO₂/C Composites Synthesized from Directly Pyrolysis of a Ti-Based MOFs MIL-125(Ti) for Efficient Microwave Absorption[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 728(1): 138-144.
- [69] WANG L, YU X, LI X, et al. MOF-Derived Yolk-Shell Ni@C@ZnO Schottky Contact Structure for Enhanced Microwave Absorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 383(1): 1-10.
- [70] SHU R W, LIU W J, WU Y, et al. Fabrication of Nitrogen-Doped Cobalt Oxide/Cobalt/Carbon Nanocomposites Derived from Heterobimetallic Zeolitic Imidazolate Frameworks with Superior Microwave Absorption Properties[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 178(12): 107518.
- [71] OUYANG J, HE Z L, ZHANG Y, et al. Trimetallic FeCoNi@C Nanocomposite Hollow Spheres Derived from Metal-Organic Frameworks with Superior Electromagnetic Wave Absorption Ability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(42): 39304-39314.
- [72] HU Q M, YANG R L, YANG S D. Metal-Organic Framework-Derived Core-Shell Nanospheres Anchored on Fe-Filled Carbon Nanotube Sponge for Strong Wideband Microwave Absorption[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(8): 10577-10587.
- [73] XIANG J, ZHANG X H, YE Q, et al. Structural Design and Absorption Properties of Double-Layer Microwave Absorbers Based on Li_{0.35}Zn_{0.3}Fe_{2.35}O₄ and Carbon Nanofibers[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, 30(4): 845-852.
- [74] HOU Z R, XIANG J, ZHANG X K, et al. Microwave Absorption Properties of Single-and Double-Layer Absorbers Based on Electrospun Nickel-Zinc Spinel Ferrite and Carbon Nanofibers[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(14): 12258-12268.
- [75] DU M, YAO Z, ZHOU J, et al. Design of Efficient Microwave Absorbers Based on Multi-Layered Polyaniline Nanofibers and Polyaniline Nanofibers/Li_{0.35}Zn_{0.3}Fe_{2.35}O₄ Nanocomposite [J]. *Synthetic Metals*, 2017, 223(1): 49-57.
- [76] BHATTACHARJEE Y. Core-Shell Nanomaterials for Microwave Absorption and Electromagnetic Interference Shielding: A Review[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(2): 949-972.
- [77] MA M L, BI Y X, TONG Z Y, et al. Recent Progress of MOF-Derived Porous Carbon Materials for Microwave Absorption[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(2): 16572-16591.
- [78] HAN X P, HUANG Y, DING L, et al. Ti₃C₂T_x MXene Nanosheet/Metal-Organic Framework Composites for Microwave Absorption[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 4(1): 691-701.
- [79] WEI H, TIAN Y, CHEN Q, et al. Microwave Absorption Performance of 2D Iron-Quinoid MOF[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405(1): 126637.
- [80] SONG S, ZHANG A, CHEN L, et al. A Novel Multi-Cavity Structured MOF Derivative/Porous Graphene Hybrid for High Performance Microwave Absorption[J]. *Carbon*, 2021, 176(6): 279-289.
- [81] ZHAO Y, WANG W, WANG J, et al. Constructing Multiple Heterogeneous Interfaces in the Composite of Bimetallic MOF-Derivatives and rGO for Excellent Microwave Absorption Performance [J]. *Carbon*, 2021, 173(1): 1059-1072.
- [82] 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.
- [83] CHENG Z, CHENG Q, YANG J, et al. Broadband Metamaterial for Optical Transparency and Microwave Absorption[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(14): 1-5.
- [84] PAUL T, MENZEL C, ROCKSTUHL C, et al. Advanced Optical Metamaterials[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(21): 2354-2357.
- [85] YOON G, KIM I, RHO J. Challenges in Fabrication towards Realization of Practical Metamaterials [J]. *Microelectronic Engineering*, 2016, 163(9): 7-20.
- [86] YAO K, LIU Y. Plasmonic Metamaterials[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2014, 3(2): 177-210.
- [87] WU X, SU Y, SHI J. Perspective of Additive Manufacturing for Metamaterials Development[J]. *Smart Materials and Structures*, 2019, 28(9): 093001.
- [88] HONG D H, SHIM H S, HA J S, et al. MOF-on-MOF Architectures: Applications in Separation, Catalysis, and Sensing [J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2021, 42(7): 956-969.
- [89] LIU C, WANG J, WAN J, et al. MOF-on-MOF Hybrids: Synthesis and Applications[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 432: 213734.
- [90] IKIGAKI K, OKADA K, TOKUDOME Y, et al. MOF-on-MOF: Oriented Growth of Multiple Layered Thin Films of Metal-Organic Frameworks[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 131(21): 6960-6964.

(编辑:徐楠楠)