

CoFeCu-ZIF 衍生材料的制备及吸波性能研究

刘瑞林¹, 刘容含¹, 肖立嵘^{1,4}, 倪翠^{1*}, 杨凡³, 侯传信¹, 杨晓阳¹,
张玉平¹, 杜伟^{1,2*}, 解秀波^{1*}

(1. 烟台大学环境与材料工程学院, 山东烟台 264005; 2. 山东航空学院/山东省黄河三角洲生态环境科学重点实验室, 山东滨州 256600; 3. 烟台文化旅游职业学院智能制造工程系机械制造及自动化教研室, 山东烟台 264003; 4. 浪潮集团有限公司, 山东济南 250101)

摘要: 随着科技的迅速发展, 电子产品的广泛应用引发了电磁干扰问题, 从而影响了人类健康及精密仪器的正常运行, 尤其是对国防军工领域的对信息安全构成了严重威胁。金属有机框架(MOF)衍生碳基复合材料因制备简单、力学性能稳定、质量轻、金属配位点丰富等特点, 成为备受关注的多损耗机制吸波材料。然而, MOF 衍生材料的吸波性能目前仍有较大的提升空间。针对这一问题, 采用简单的沉淀析出法和煅烧工艺, 制备了不同结构的 CoFe-ZIF、CoCu-ZIF 和 CoFeCu-ZIF 衍生材料。通过 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对制备材料的物相、形貌及结构进行了表征。结果表明, MOF 衍生材料具有六面体或八面体结构, 并且其内部存在大量不规则孔洞, 这有利于电磁波的衰减。通过调控 Fe 及 Cu 金属离子的配位方式, 可显著改善衍生材料的吸波性能。吸波性能测试结果表明: CoCu-ZIF 样品的最大吸收带宽(EAB)达到了 6.3 GHz(厚度 1.2 mm), 最小反射损耗(RL_{\min} 值)达到了 -20.98 dB(厚度 1.5 mm), 展现出优异的吸波性能; CoFeCu-ZIF 样品的 EAB_{\max} 达到了 3.36 GHz(厚度 2.4 mm), RL_{\min} 值为 -19.18 dB(厚度 4.2 mm), 并且在阻抗匹配性能方面表现最佳。通过探索 Fe 和 Cu 离子对材料物相及形貌的影响, 揭示了 MOF 衍生材料的吸波性能的变化规律, 为 MOF 体系的系统优化及吸波性能提升提供了新的研究方向。(专精特新·电磁波吸收与屏蔽用新型材料的研究进展专辑十二之七)

关键词: 金属有机框架; MOF 衍生碳; 电磁波吸收; 反射损耗; 阻抗匹配; 吸收带宽; 复合材料; 性能调控
中图分类号: TM25 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9981(2025)01-0082-09

引文格式: 刘瑞林, 刘容含, 肖立嵘, 等. CoFeCu-ZIF 衍生材料的制备及吸波性能研究[J]. 材料研究与应用, 2025, 19(1): 82-90.

LIU Ruilin, LIU Ronghan, XIAO Lirong, et al. Preparation and Microwave Absorption Properties of CoFeCu-ZIF Derived Materials[J]. Materials Research and Application, 2025, 19(1): 82-90.

0 引言

随着现代科学技术的迅速发展, 电子信息及无线通讯等得到广泛运用。目前, 以电磁波为载体进行数据传输的计算机、雷达等通信类精密设备, 在改善了人类生活质量的同时也带来了诸多问题^[1-4], 如数据传输中断或错误、损坏电子元件、导航系统失灵等^[5-9]。电磁波污染已成为现代社会的一大环境问题, 严重影响着人类健康和电子设备的正常运行。吸波材料能够将入射电磁波转化为热量等其他形式

的能量而耗散电磁波, 对减弱电磁辐射污染具有重要作用, 因此电磁吸波材料成为了研究热点。此外, 电磁吸波材料涂层能够提高飞行器的隐蔽性能, 对提高我国国防实力具有重大意义。随着吸波材料研究的深入, 对其提出了薄厚度、低密度、宽吸收频带、高吸收能力的要求^[10], 因此研发出宽频带、低反射损耗、最优阻抗匹配性能及工艺简单的高性能吸波材料刻不容缓。

根据损耗机制, 吸波材料可以分为磁介质型、电

收稿日期: 2024-08-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(52101274; 52472131); 山东省自然科学基金项目(ZR2020QE011; ZR2022ME089); 烟台大学青年拔尖人才项目(2219008)

作者简介: 刘瑞林, 硕士研究生, 研究方向为吸波材料。E-mail: 2419744981@qq.com。

通信作者: 倪翠, 硕士, 讲师, 研究方向为吸波材料。E-mail: nicui@ytu.edu.cn;

杜伟, 博士, 教授, 研究方向为吸波材料、能源材料。E-mail: duwei@ytu.edu.cn;

解秀波, 博士, 副教授, 研究方向为吸波材料、储氢材料。E-mail: xiuboxie@ytu.edu.cn。

阻型和电介质型。磁介质型吸波材料,主要指的是通过自然共振、交换共振和涡流损耗耗散电磁波的材料,包括磁性金属及其合金和铁氧体等^[11]。虽然磁介质型吸波材料的有效吸收频带较宽,但是其存在密度大及趋肤效应等问题。电阻型吸波材料,主要指的是通过导电损失将电磁波转化为热能而耗散的材料。电介质型吸波材料,主要指的是通过极化弛豫作用耗散电磁波的材料,包括钛酸钡、碳化硅、氮化硅、二氧化硅、氧化锌和MXene等^[12]。电介质型吸波材料具有质轻及优异的热稳定性和强介电损耗能力等优点,但是也存在成本高、吸收频带窄、均匀性差等缺点。综上所述可知,单一组分往往难以同时满足厚度薄、重量轻、吸收能力强、吸收频带宽、阻抗匹配性能好等,严重限制了其在实际场合的应用。因此,制备复合型吸波材料,成为解决这个问题有效策略。随着研究的深入和新材料的不断涌现,复合吸波材料的性能和应用范围将进一步拓展,为电磁波吸收领域的发展提供新的机遇^[13]。

金属有机框架(MOFs)是由有机配体与不同金属离子或金属团簇进行有机配位而形成的一种新型的多孔晶体材料,其具有比表面积大、孔隙率高及结构具有周期性等特点,成为研究学者关注的焦点,并在催化、储能、药物研发、气体分离等领域中得到广泛应用^[14-15]。同时,MOF具有磁损耗、介电损耗及优异的阻抗匹配能力,在电磁吸波领域中也展现出巨大的潜力^[16]。南京航空航天大学刘伟^[17]等以Fe为金属中心元素,配体为均苯三酸Fe-MOF前驱体,制得了Fe/C复合吸波材料,该材料在1.7 mm匹配厚度下有效吸收频带可达4.19 GHz,在1.8 mm处的反射损耗峰值可达-68.52 dB。

ZIF作为MOF材料中的一种,是有机咪唑酯交联到过渡族元素上,从而形成高孔隙率及高稳定性的沸石咪唑骨架结构。其中,ZIF-67凭借出色的孔隙率,在吸波材料的制备中备受青睐,其由二价钴离子与2-甲基咪唑自组装而成,具有较强的电磁波吸收能力^[18]。周^[19]等通过硝酸镍对ZIF-67模板蚀刻及结合水热硫化工艺,制备出介电损耗/磁损耗的C/NiCo₂S₄材料,以实现电磁波的高效吸收,该材料在1.7 mm的匹配厚度下实现了5.54 GHz的有效带宽,并且在1.5 mm处的最大反射损耗为-36.44 dB。此外,部分具有中心金属原子Fe、Co、Ni离子或其杂化物的MOFs,可以通过在惰性气氛中的热处理自然地转化为磁性碳基衍生物。由MOF获得的磁性碳基化合物具有低密度、多孔结

构、优异的可调性、强磁性和介电损耗能力的特点,在电磁波吸收领域引起了人们广泛的兴趣。韩^[20]等通过溶热法和高温碳化法成功获得了具有花状结构的CoFe-MOF衍生CoFe@C复合材料,并通过调节Co/Fe摩尔比来优化吸波性能。当Co/Fe摩尔比为0.5:0.5时,该复合材料在2.1 mm匹配厚度下EAB可达5.8 GHz,在1.8 mm处的RL_{min}值为-54.0 dB。

本研究采用简单的沉淀析出法及煅烧工艺,制备出CoFe-ZIF、CoCu-ZIF和CoFeCu-ZIF衍生材料,研究Fe及Cu离子对材料物相及形貌的影响,以及衍生材料的吸波性能变化规律。

1 实验部分

1.1 CoFe-ZIF、CoCu-ZIF、CoFeCu-ZIF衍生材料的制备

首先将0.62 g的Co(NO₃)₂·6H₂O和0.106 g的FeCl₂·4H₂O分别溶于20 mL去离子水中,用磁力搅拌器搅拌均匀,制备成A溶液。将4 g的2-甲基咪唑溶于60 mL的去离子水中,用磁力搅拌器搅拌均匀,制备成B溶液。将B溶液倒入A溶液中,快速搅拌10 min后将容器封口静置4 h,然后在转速6 000 r·min⁻¹下进行离心处理,直至上层溶液清澈,随后在60 °C下干燥24 h,得到CoFe-ZIF。CoCu-ZIF和CoFeCu-ZIF的合成步骤与CoFe-ZIF相似,合成CoFeCu-ZIF的原料为0.128 g的Cu(NO₃)₂·3H₂O和0.053 g的FeCl₂·4H₂O,合成CoCu-ZIF的原料为0.064 g的Cu(NO₃)₂·3H₂O。将合成的样品放置在管式炉中并通入氩气进行煅烧,先以2 °C·min⁻¹速率升温至350 °C并保温2 h,再以5 °C·min⁻¹速率升温至800 °C并保温2 h,随炉冷却后得到黑色的CoFe-ZIF、CoCu-ZIF和CoFeCu-ZIF衍生材料。

1.2 测试试样的制备

将CoFe-ZIF、CoCu-ZIF、CoFeCu-ZIF衍生材料研磨成粉状,然后采用合适的填充比将已制备的粉体与石蜡混合,将混合物置于容器中,利用恒温磁力搅拌器加热至石蜡融化,并用药匙轻轻搅拌至混合物均匀,待冷却后置于模具中,施加压力制备成外径7 mm、内径3.04 mm的测试环,用于电磁性能测试。

1.3 设备及仪器

在实验过程中用到的试验设备和测试仪器名称、型号和用途列于表1。

表1 实验仪器名称及其型号
Table 1 Names and models of experimental instruments

| 仪器名称 | 型号 | 用途 |
|---------|-------------------|-----------|
| 鼓风干燥箱 | 9030A | 样品干燥 |
| 真空泵 | 2XZ-2 | 提供真空环境 |
| 电子天平 | BS/ST | 样品称取 |
| 管式炉 | OTF-1200X | 样品热处理 |
| 离心机 | TG18G | 样品分离 |
| 磁力搅拌器 | 85-2 | 样品搅拌 |
| X射线衍射仪 | Shimadzu XRD-7000 | 样品物相分析 |
| 扫描电子显微镜 | JEOL JSM-7610F | 样品形貌及能谱分析 |
| 矢量网络分析仪 | 3656D | 测试电磁参数 |

2 结果与分析

2.1 CoFe-ZIF、CoCu-ZIF、CoFeCu-ZIF 衍生材料的表征

通过 XRD 测试,分析了 CoFe-ZIF、CoCu-ZIF 和 CoFeCu-ZIF 衍生材料的晶体结构(见图1)。从图1可见,3种样品的强衍射峰均与 Co 的衍射峰(标准卡片 PDF#15-0806)相对应。结果可以确定,衍生材料中均含有单质钴^[21]。另外,CoFe 和 CoFeCu 的其他衍射峰与金属化合物物相 Co_7Fe_3 (标准卡片 PDF#50-0795)的衍射峰相似,只是峰位略有偏移^[22]。CoCu 和 CoFeCu 的衍射峰的峰值与 Cu(标准卡片 PDF#04-0836)相对应,可以确定样品中还含有单质铜^[23]。表明,前驱体材料 CoFe、CoCu 和 CoFeCu 被成功合成。

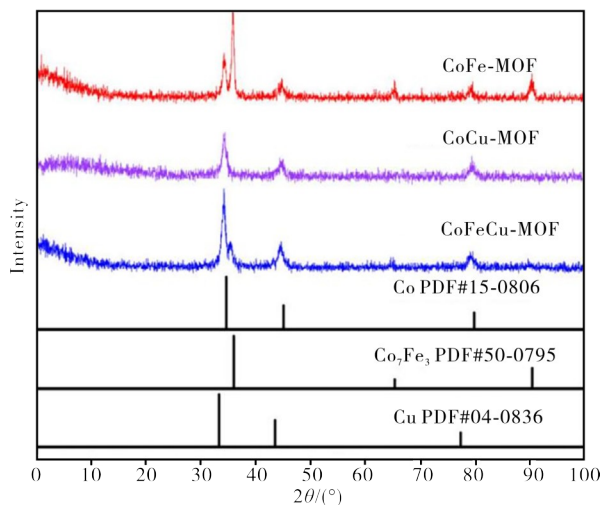
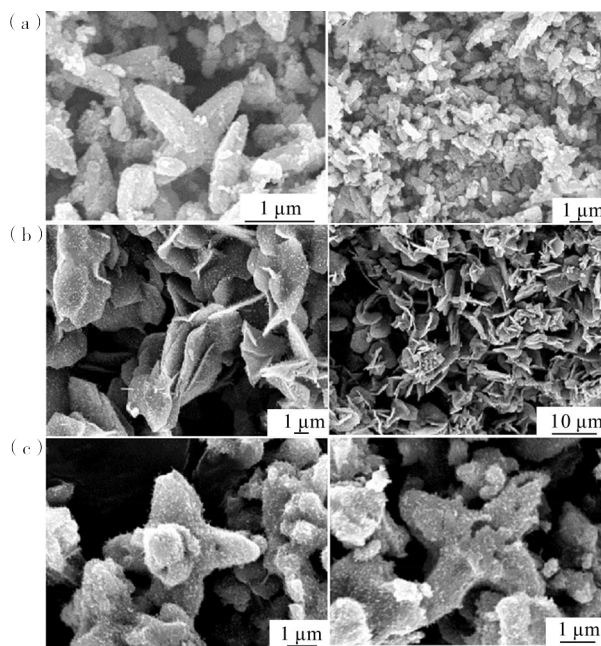


图1 CoFe、CoCu、CoFeCu-ZIF 衍生材料的 XRD 图
Figure 1 XRD patterns of CoFe, CoCu, CoFeCu-ZIF derived materials

图2为 CoFe、CoCu、CoFeCu-ZIF 衍生材料的扫描电子显微镜(SEM)图。从图2(a)可以看出,CoFe-ZIF 为多面体结构,颗粒尺寸在几百纳米至几微米之间,表面不光滑较为粗糙。从图2(b)可见,CoCu-ZIF 为片层状结构,颗粒尺寸大约 $10\ \mu\text{m}$ 。层状 CoCu-ZIF 的层间距较大,有利于阻抗匹配和电磁波的反射及散射,为其优异的电磁波吸收性能奠定了基础。从图2(c)可见,CoFeCu-ZIF 为六边形多面体多孔结构,尺寸大约 $10\ \mu\text{m}$,且表面非常粗糙并附着丰富的小颗粒,但结构相对稳定,未出现结构塌陷的现象。

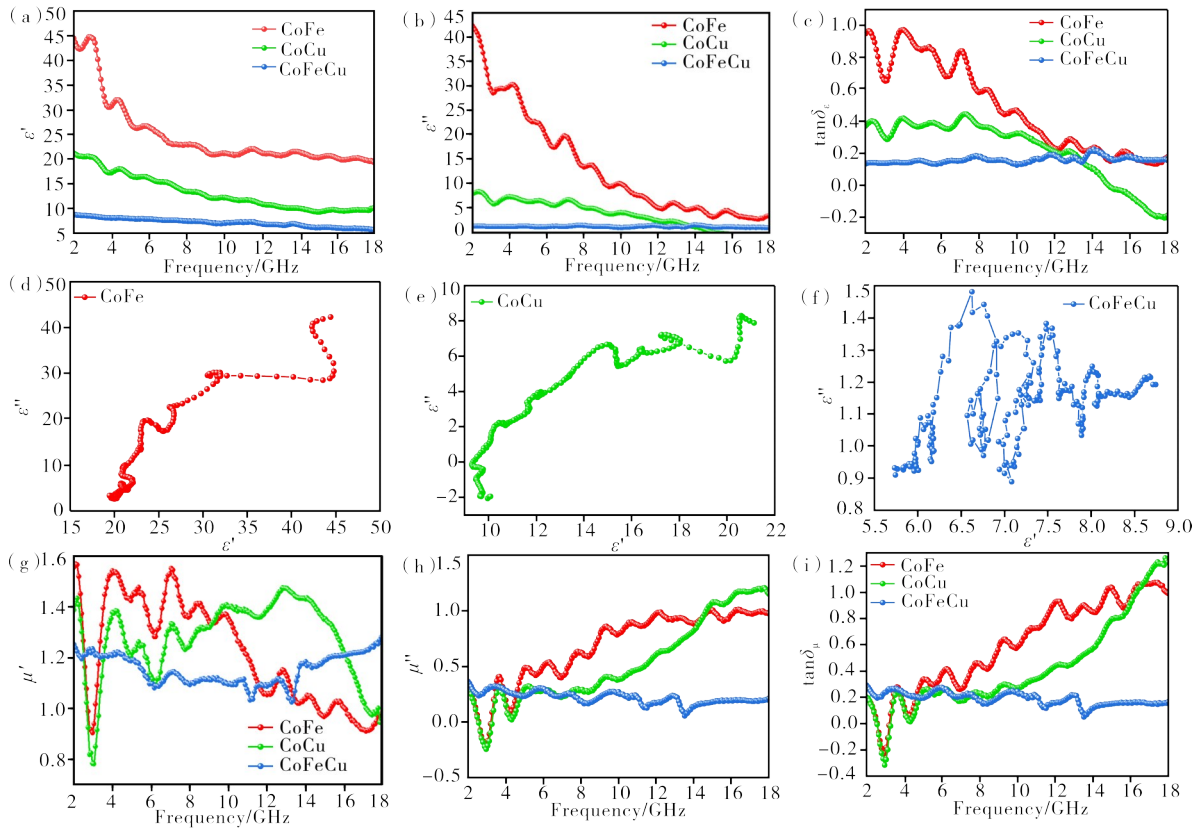


(a)—CoFe;(b)—CoCu;(c)—CoFeCu-ZIF。
图2 CoFe、CoCu、CoFeCu-ZIF 衍生材料的 SEM 图
Figure 2 SEM images of CoFe, CoCu, CoFeCu-ZIF derived materials

2.2 CoFe-ZIF、CoCu-ZIF、CoFeCu-ZIF 衍生材料的电磁性能

复介电常数和复磁导率是反映材料吸波性能的主要参数,利用矢量网络分析仪测量了 CoFe、CoCu、CoFeCu-ZIF 吸收体的电磁参数,结果如图 3 所示。从图 3(a)可见,介电实部(ϵ')随着频率的增加而逐渐降低,并伴有一些波动,其中 CoFe-ZIF 的 ϵ' 值最大。结果表明,CoFe-ZIF 具有优异的电能储存能力。从图 3(b)可见,介电虚部(ϵ'')的变化趋势与 ϵ' 相似,其中 CoFe-ZIF 的 ϵ' 、 ϵ'' 值均高于 CoCu 和 CoFeCu-ZIF。说明,CoFe-ZIF 具有较大的电能储存能力和耗散能力。然而,CoFe-ZIF 的较高 ϵ'' 值,表明材料具备高导电性,而电导率过高会导致电磁波不易被吸收^[24],而 CoCu 和 CoFeCu-ZIF 反而更容易吸收电磁波。从图 3(c)可见:当频率为 2—12 GHz

时,介电损耗($\tan\delta_\epsilon$)从低到高排列为 CoFe>CoCu>CoFeCu-ZIF;当频率为 12—18 GHz 时,CoFeCu 表现出更高的 $\tan\delta_\epsilon$ 值。 ϵ'' 值和 $\tan\delta_\epsilon$ 值在整个频率范围内呈现多个振动峰,表明存在德拜弛豫,这与 Cole-Cole 半圆的结果(见图 3(d)–(f))十分吻合。从图 3(g)可见,当频率为 2—18 GHz 时 CoFe、CoCu 和 CoFeCu-ZIF 的磁导实部(μ')值在 0.8—1.6 之间波动。其中,CoFe 和 CoCu-ZIF 的波动较为剧烈,在频率 3 GHz 附近时 μ' 值骤减至最低值,而 CoFeCu-ZIF 的 μ' 值波动相对平缓。从图 3(h)和图 3(i)可见,在频率 2—14 GHz 范围内,所有样品均表现出明显的共振峰。其中,CoFe 和 CoCu-ZIF 的磁损耗($\tan\delta_\mu$)值和磁导虚部(μ'')值随着频率的增加而增加,此外所有样品的 $\tan\delta_\mu$ 曲线与 μ'' 对应的变化曲线非常一致。



(a) —介电常数的实部; (b) —介电常数的虚部; (c) —介电损耗 $\tan\delta_\epsilon$; (d—f) —Cole-Cole 半圆; (g) —磁导实部; (h) —磁导虚部; (i) —磁损耗 $\tan\delta_\mu$ 。
 (a) —real part of permittivity; (b) —imaginary part of permittivity; (c) —dielectric loss $\tan\delta_\epsilon$; (d—f) —Cole-Cole semicircles; (g) —real part of permeability; (h) —imaginary part of permeability; (i) —magnetic loss $\tan\delta_\mu$.

图 3 CoFe、CoCu、CoFeCu-ZIF 衍生材料的电磁参数

Figure 3 Electromagnetic parameters of CoFe, CoCu, CoFeCu-ZIF derived materials

通常情况下,材料对电磁波的散耗用衰减常数(α)来评估。在频率 2—18 GHz 范围内,磁损耗机制

主要包括自然共振、交换共振和涡流损耗。其中,自然共振发生在低频区,交换共振发生在高频区,而涡

流损耗可以通过系数 C_0 来表示^[25-26]。图4为CoFe、CoCu和CoFeCu-ZIF衍生材料的电磁性能。从图4(a)可见,CoFe和CoCu-ZIF在8—18 GHz的频率范围内, α 值随着频率增大而增大,电磁波衰减能力从低到高排列为CoFe-ZIF>CoCu-ZIF>CoFeCu-ZIF。

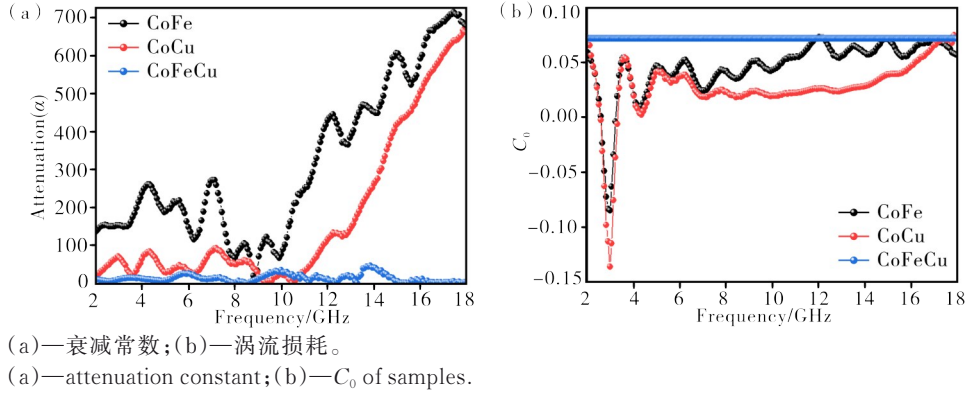


图4 CoFe、CoCu、CoFeCu-ZIF衍生材料的电磁性能

Figure 4 Electromagnetic properties of CoFe, CoCu, CoFeCu-ZIF derived materials

2.2 CoFe-ZIF、CoCu-ZIF、CoFeCu-ZIF 衍生材料的电磁波吸收性能

基于传输线理论,材料的反射损失(RL)可以通过下列公式得出^[27]。

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

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

式中, Z_{in} 、 Z_0 、 f 、 d 和 c 分别代表材料阻抗、自由空间阻抗、吸收体厚度、频率和光速。通过式(1)和式(2)可以看出,介电常数和磁导率越接近,也就是 Z_{in} 和 Z_0 的值更接近,RL值越小。当RL小于-10 dB

结果表明,CoFeCu-ZIF具有最佳的电磁波衰减能力,但需要考虑阻抗匹配因素。从图4(b)可见,CoFeCu-ZIF的 C_0 在整个频率范围内均为常数。表明,涡流损耗在磁损耗机制中占据重要作用。

时,代表对电磁波有效吸收,此时对应的频率范围被称为有效吸收带宽(EAB),对应的吸收体厚度被叫做匹配厚度^[28-29]。

图5为CoFe、CoCu、CoFeCu-ZIF衍生材料RL的3D图、2D投影图。从图5(a)可见,样品CoFe-ZIF在整个频率范围内 RL_{min} 均在-10 dB以上。表明,CoFe-ZIF不能有效吸收电磁波。从图5(b)可见,CoCu-ZIF吸收体在1.2 mm匹配厚度下实现了6.3 GHz的宽EAB,并且在1.5 mm厚度时 RL_{min} 达到-20.89 dB。从图5(c)可见,CoFeCu-ZIF吸收体的EAB值在2.4 mm匹配厚度下达到3.36 GHz,并且在4.2 mm厚度时 RL_{min} 高达-19.18 dB。

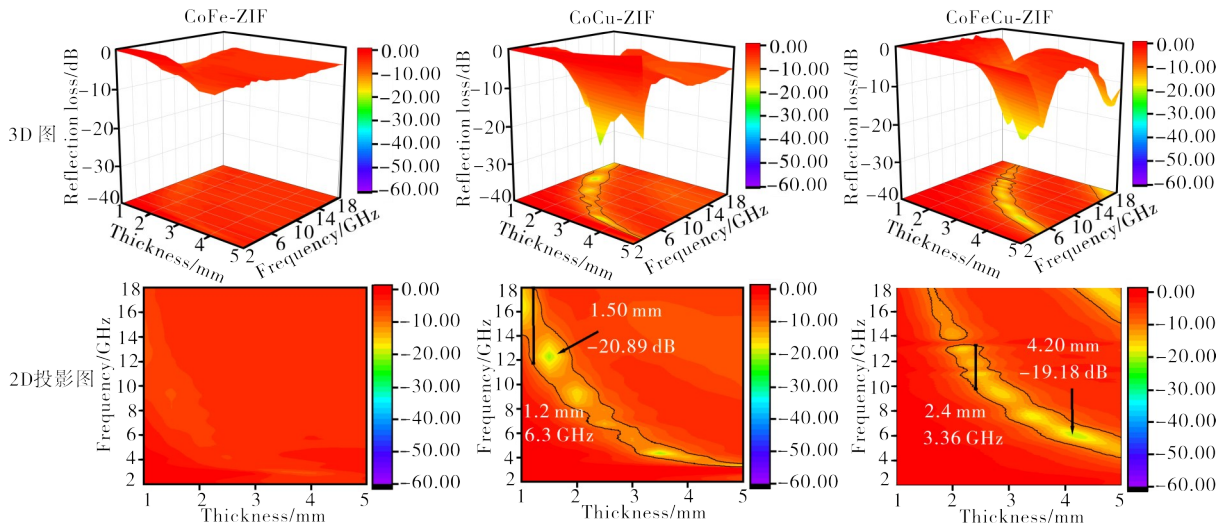
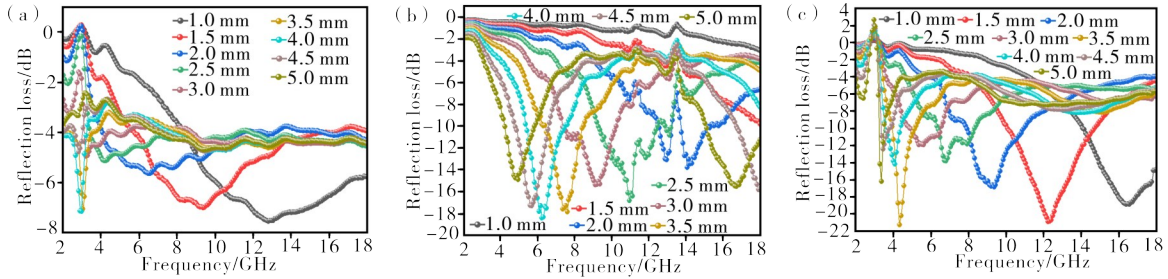


图5 CoFe、CoCu、CoFeCu-ZIF衍生材料反射损失(RL)的3D图、2D投影图

Figure 5 3D and 2D projection of reflection loss (RL) of CoFe, CoCu and CoFeCu-ZIF

图6为样品在1—5 mm特定厚度下和2—18 GHz频率范围内的RL曲线图。从图6可见,CoFe-ZIF在对应匹配厚度1 mm处的 RL_{min} 值达到了-7.5 dB,CoCu-ZIF在对应匹配厚度3.5 mm处的 RL_{min} 值达到了-21.2 dB,而CoFeCu-ZIF在匹配厚度4 mm

处的 RL_{min} 值达到了-18.4 dB。值得注意的是,CoCu和CoFeCu-ZIF在多个匹配厚度的电磁波吸收体的RL值均超过-10 dB(损失90%的入射电磁波)且覆盖频率较宽。表明CoCu和CoFeCu-ZIF均具有良好的电磁波吸收能力。



(a)—CoFe; (b)—CoCu; (c)—CoFeCu-ZIF。

图6 不同匹配厚度下CoFe、CoCu和CoFeCu-ZIF衍生材料的反射损耗

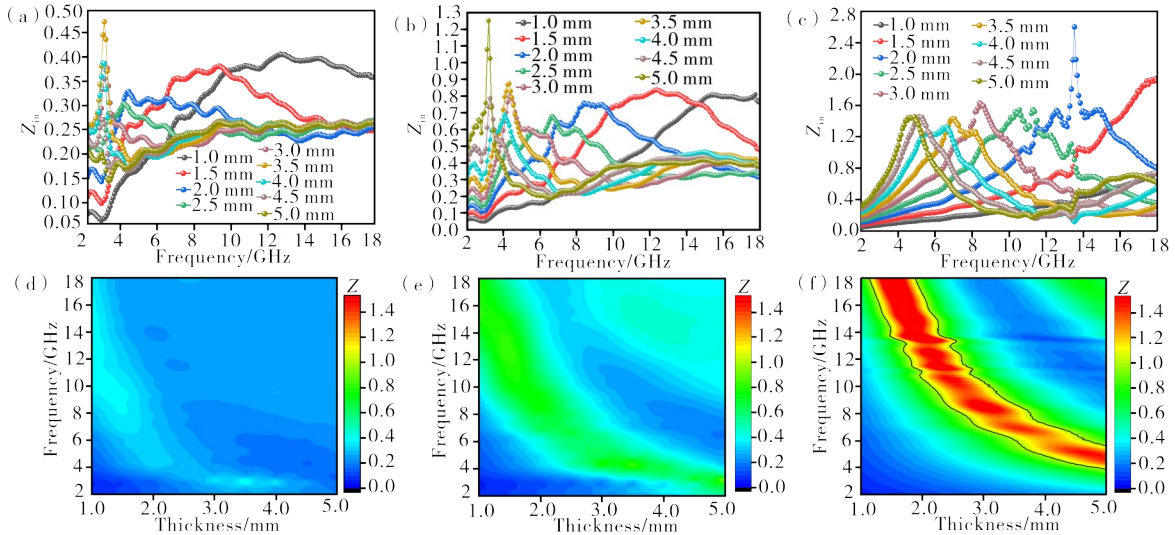
Figure 6 RL of CoFe, CoCu and CoFeCu-ZIF derived materials at different matching thicknesses

良好的阻抗匹配(Z)和较强的衰减能力是良好电磁波吸收材料的两个重要指标。

$$Z = |Z_{in}/Z_0| \quad (3)$$

基于式(2)和式(3),研究了CoFe、CoCu和CoFeCu的阻抗匹配特性。 Z 数值接近1.0意味着吸收器的输入阻抗与自由空间的阻抗匹配良好,其中EMW可以尽可能多地渗透到吸收器中,表面反射量较少^[30-31]。图7为CoFe、CoCu和CoFeCu的阻抗匹配和衰减能力。从图7可见,CoFe、CoCu和CoFeCu

的 Z 趋近于1(图中绿色区域部分)。结果表明:CoFeCu-ZIF吸收体的绿色区域最大,其具有最佳的阻抗匹配性能;CoCu-ZIF吸收体也存在较大的绿色区域,其阻抗匹配性能较好;CoFe-ZIF的绿色区域较少,其阻抗匹配能力较差。综上所述可知,CoCu样品具有低的反射损失值、宽的有效吸收频带;CoFeCu-ZIF样品的 Z 趋近于1的面积最大,表明其具有最显著的最佳阻抗匹配性能。表2为近期报道的MOF衍生物的吸波性能。



(a)—CoFe的阻抗匹配特性;(b)—CoCu的阻抗匹配特性;(c)—CoFeCu-ZIF的阻抗匹配特性;(d)—CoFe的Z值图;(e)—CoCu的Z值图;(f)—CoFeCu-ZIF的Z值图。

(a)—impedance matching characteristics of CoFe;(b)—impedance matching characteristics of CoCu;(c)—impedance matching characteristics of CoFeCu-ZIF;(d)—Z plots of CoFe;(e)—Z plots of CoCu;(f)—Z plots of CoCu-ZIF.

图7 不同匹配厚度下CoFe、CoCu和CoFeCu-ZIF衍生材料的阻抗匹配特性及值图

Figure 7 Impedance matching characteristics and plots of CoFe, CoCu and CoFeCu-ZIF derived materials at different matching thicknesses

表2 近期报道的MOF衍生物的吸波性能

Table 2 The recently reported microwave absorption properties of different MOF derivatives

| 样品 | RL _{min} /dB | EAB/GHz | 参考文献 |
|--|-----------------------|---------|------|
| Co-ZIF-67/GO | -22.4 | 4.6 | [32] |
| CoZn/CNT | -41.08 | 4.72 | [33] |
| P ₆ H ₇ -B ₃ O ₃ -CoNC@rGO _{6%} | -47.1 | 4.11 | [34] |
| Co/C | -28.24 | 4.6 | [18] |
| CoCu-ZIF | -20.98 | 6.3 | — |

3 结论

本研究以六水合硝酸钴、四水合氯化亚铁、三水合硝酸铜以及二甲基咪唑为原材料,采用沉淀析出法和煅烧法,制备出CoFe-ZIF、CoCu-ZIF和CoFeCu-ZIF衍生材料。CoCu-ZIF样品为片层状多孔结构,该结构能增长电磁波的传播路径,有利于电磁波的多重反射及散射,从而促进电磁波的衰减耗散,同时使电磁波更容易进入复合材料内部,优化了阻抗匹配。这是由于海绵衍生碳与Co、Cu之间的非均匀异质界面会产生许多极性键或电荷,在外电场的驱动下,导致电荷富集而触发界面极化弛豫行为,增强介电损耗能力,同时电子在衍生碳表面的移动吸收电磁能,并导致传导损耗,将电磁能转化为热能;磁性金属Co、Cu引起的自然共振和交换共振,有利于增强对电磁波的磁损耗效应。CoCu-ZIF材料的在1.2 mm匹配厚度下EAB_{max}达到6.3 GHz,在厚度1.5 mm处的RL_{min}值达到了-20.98 dB。本研究为寻找宽频带、低反射损耗、最优阻抗匹配性能、工艺简单的高性能吸波材料,提供了一种有前景的策略。

参考文献:

- [1] 樊益泽,刘亚青,苏晓岗,等.基于超材料的微波吸收复合材料研究进展[J].化工新型材料,2022,50(3): 236-245.
- [2] YIN P F, LAN D, LU C F, et al. Research progress of structural regulation and composition optimization to strengthen absorbing mechanism in emerging composites for efficient electromagnetic protection [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2024, 204: 204-224.
- [3] WANG B X, XU C Y, DUAN G Y, et al. Review of broadband metamaterial absorbers: From principles, design strategies, and tunable properties to functional applications [J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(14): 2213818.
- [4] 韩国栋,孙勇,周俊祥,等.多金属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): 1-10.
- [5] 欧品希,郑琦,江莞.MOFs衍生碳基复合吸波材料的设计及性能调控策略[J].陶瓷学报,2023,44(4): 651-661.
- [6] FENG S X, ZHAI F T, SU H H, et al. Progress of metal organic frameworks-based composites in electromagnetic wave absorption [J]. Materials Today Physics, 2023, 30: 100950.
- [7] SHAN Z, CHENG S Y, WU F, et al. Electrically conductive two-dimensional metal-organic frameworks for superior electromagnetic wave absorption [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 446: 137409.
- [8] XIE T W, LI S Z, MA L, et al. Bimetallic MOF-derived composites with broad electromagnetic wave absorption and strong corrosion resistance [J]. Carbon, 2023, 208: 33-42.
- [9] LIU Y J, HE X X, WANG Y C, et al. Bimetallic controlled synthesis of MOF-derived nano-microstructure toward lightweight and wideband microwave absorption [J]. Small, 2023, 19(45): 2370374.
- [10] 贾雪菲,卫芝贤.新型低频吸波材料研究进展[J].化工新型材料,2024,52(2): 48-52.
- [11] 袁宇洋.电磁波吸波材料吸波原理、制备技术及发展方向[J].功能材料与器件学报,2024,30(2): 54-65.
- [12] 帅威辰,夏洪应,李春雨,等.宽频吸波材料研究现状与前景[J].化工新型材料,2024,30(2): 54-65.
- [13] 陆水清,刘轶昌,解志鹏,等.碳基复合吸波材料[J].化学进展,2024,36(4): 556-574.
- [14] WANG W, YANG K, ZHU Q H, et al. MOFs-based materials with confined space: Opportunities and challenges for energy and catalytic conversion [J]. Small, 2024. <https://doi.org/10.1002/smll.202311449>.
- [15] GUO S X, LI Z S, LI Y J, et al. CoMn catalysts derived from partial decomposed layered CoMn-MOF materials for higher alcohol synthesis from syngas [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 463: 142359.
- [16] LI J Y, TIAN W, LIU Y F, et al. Achieving enhanced microwave absorption performance based on metal/covalent organic frameworks-derived heterostructures [J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 245: 110199.
- [17] 刘伟,韦国科,姬广斌.Fe-MOF衍生轻质高效雷达

- 吸波材料的构筑及电磁特性研究[J]. 航空科学技术, 2021, 32(4): 65-72.
- [18] 咸贵阳. 沸石咪唑骨架 ZIF-67 衍生碳基复合材料的制备及其电磁性能研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2023.
- [19] ZHOU C Y, YAO Z J, WEI B, et al. Facile synthesis of ZIF-67 derived dodecahedral C/NiCO₂S₄ with broadband microwave absorption performance [J]. *Nanoscale*, 2022, 14: 10375.
- [20] HAN L Y, YANG H B, LIN Y, et al. MOF-derived flower-like CoFe@C composites for enhanced electromagnetic wave absorption [J]. *Ceramics International*, 2024, 50(1):1341-1350.
- [21] DI J R, DUAN Y P, BO L, et al. The Co/CoNi sequential configurations based on transparent basalt substrates toward excellent microwave absorption [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481:148207.
- [22] WANG B L, NI C, XIE X B, et al. Carbon nanotubes-encapsulated Co/Co₇Fe₃ nanocomposites: Achieving wideband electromagnetic wave absorption at ultrathin-thickness by regulating magnetic phase ratio [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 494: 153076.
- [23] ZHOU Q Q, HONG P D, SHI X, et al. Efficient degradation of tetracycline by a novel nanoconfinement structure Cu₂O/Cu@MXene composite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 448: 130995.
- [24] 王玉坤. Ni₃ZnCo_{0.7}/碳复合材料结构设计及其吸波性能研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2023.
- [25] WU F, WAN L Y, LI Q Y, et al. Ternary assembled MOF-derived composite: Anisotropic epitaxial growth and microwave absorption [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 236: 109839.
- [26] XU H X, ZHANG G Z, WANG Y, et al. Size-dependent oxidation-induced phase engineering for MOFs derivatives via spatial confinement strategy toward enhanced microwave absorption [J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14: 102.
- [27] 王飞翔, 沈勇, 潘虹, 等. 花状 Zn-MOF 衍生碳@MoS₂ 复合材料制备及吸波性能[J]. *无机化学学报*, 2023, 39(5): 830-840.
- [28] 蔡央芳, 徐丽慧, 曲志强, 等. 基于 Zn-MOF 衍生碳的超疏水吸波织物的制备及性能 [J]. *功能材料*, 2023, 54(10): 10169.
- [29] WU F, WAN L Y, WANG T, et al. Construction of binary assembled MOF-derived nanocages with dual-band microwave absorbing properties [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 117: 36-48.
- [30] 金红都, 洪屈, 林俊, 等. MOF 衍生的 Yolk-Shell 结构 NiCo/C 复合材料的电磁波吸收性能[J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(9): 3335-3343.
- [31] 李萌, 段本方, 程宗辉, 等. Sendust 软磁合金薄片表面原位生长的 CoFe@C-MOF 及其吸波性能[J]. *磁性材料及器件*, 2022, 53(5): 22-30.
- [32] 余天鹏. Co-MOFs/GO 基多孔碳的制备及吸波性能 [J]. *信息记录材料*, 2024, 25(7): 35-38.
- [33] 张建鑫. 新型 MOF 轻质碳基复合材料制备及电磁波吸收性能研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2023.
- [34] 张文宏. 聚氨酯/MOF 衍生物吸波复合材料的设计合成及自愈合性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2024.

Preparation and Microwave Absorption Properties of CoFeCu-ZIF Derived Materials

LIU Ruilin¹, LIU Ronghan¹, XIAO Lirong^{1,4}, NI Cui^{1*}, YANG Fan³, HOU Chuanxin¹, YANG Xiaoyang¹, ZHANG Yuping¹, DU Wei^{1,2*}, XIU Xiubo^{1*}

(1. School of Environmental and Material Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China; 2. Shandong Key Laboratory of Eco-Environmental Science for the Yellow River Delta/Shandong University of Aeronautics, Binzhou 256600, China; 3. Department of Mechanical Manufacturing and Automation, Department of Intelligent Manufacturing Engineering, Yantai Vocational College of Culture and Tourism, Yantai 264003, China; 4. Inspur, Jinan 250101, China)

Abstract: With the rapid advancement of science and technology, electronic devices have become widely used, leading to increased electromagnetic interference (EMI), which can negatively impact both human health and the operation of precision instruments. In particular, EMI poses a significant threat to national defense information security in the military sector. Metal-organic framework (MOF) -derived carbon-based complexes, as popular wave-absorbing materials with multiple loss mechanisms, offer several advantages such as simple synthesis, stable mechanical properties, light weight, and an abundance of metal coordination sites. However, the wave-absorbing properties of MOFs derivatives in existing studies still leaves room for improvement. To address this, CoFe-ZIF, CoCu-ZIF and CoFeCu-ZIF derivatives with different structures were

synthesized using a straightforward precipitation method followed by calcination, in which Co^{2+} ions were coordinated with dimethylimidazole and subsequently calcined in an inert atmosphere. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize the physical phase, morphology and structure of the prepared materials. Results showed that the derivatives had hexahedral or octahedral faces and contained a large number of irregular pores that promoted the attenuation of electromagnetic waves. By adjusting the coordination modes of Fe and Cu metal ions, significant improvements in wave-absorbing properties were achieved. Performance tests revealed that the CoCu-ZIF sample demonstrated a maximum absorption bandwidth (EAB) of 6.3 GHz (at a thickness of 1.2 mm) and a minimum reflection loss (RL_{\min}) of -20.98 dB (at 1.5 mm), showcasing excellent wave-absorbing potential. The CoFeCu-ZIF sample achieved an EAB_{\max} of 3.36 GHz (at 2.4 mm) and an RL_{\min} of -19.18 dB (at 4.2 mm), with superior impedance matching performance. This study explores the influence of Fe and Cu ions on the material's phase and morphology, and reveals the relationship between these factors and the wave-absorbing performance of MOF derived materials. The findings provide valuable insights for optimizing the MOF system and enhancing its wave-absorbing properties.

Keywords: metal-organic framework; MOF-derived carbon; electromagnetic wave absorption; reflection loss; impedance matching; absorption bandwidth; composites; performance regulation

(学术编辑:孙文)