

综 述

MOF 类衍生材料在电磁吸波领域的研究进展

张晓东,贺亦凡,刘 思,闫 婧,黄 英

(西北工业大学教育实验学院,陕西 西安 710129)

摘 要:随着电子通讯设备的快速发展,电磁污染问题日益突出,电磁波吸收材料受到广泛关注。金属有机框架(MOF)衍生材料是一种新型吸波材料,具有合成工艺简单,生产成本低,热稳定性好,比表面积大,孔隙率高等优点,并且衍生的多孔碳/磁性金属颗粒复合材料克服了磁性颗粒分散不均匀等特点,因此在吸波领域广受关注。详细介绍了 MOF 类衍生材料作为吸波材料的优势以及吸波机理,总结了近几年 MOF 衍生吸波材料的研究进展,并对未来的发展前景进行了展望。

关键词:金属有机框架;吸波材料;电磁污染;吸波机理;复合材料

中图分类号:TB34 **文献标识码:**A

Research Progress of Electromagnetic Absorption of Metal Organic Framework-Derived Material

ZHANG Xiaodong, HE Yifan, LIU Si, YAN Jing, HUANG Ying

(Educational Experimental College, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract: With the rapid development of electronic communication equipment, electromagnetic pollution becomes more and more serious. Metal organic framework (MOF)-derived material is a new kind of electromagnetic wave absorbing material, it has a simple synthetic process, low production cost, good thermal stability, big specific surface area and high porosity, and the derivative porous carbon/metal magnetic particle composite materials overcome uneven dispersion of the magnetic particles, so the derivative is wide concerned in the field of electromagnetic wave absorbing. Here is in detail introduced the advantages and absorbing mechanism of MOF derivative materials as absorbing materials, summarized the research progress of MOF derivative absorbing materials in recent years, and also prospected their future development.

Keywords: metal organic framework; absorbing materials; electromagnetic pollution; absorbing mechanism; composite materials

随着现代科技的高速发展,电磁波从一个人人们未知的领域逐渐地被应用到社会的方方面面。从日常生活的电磁波四大滋生源——家用电器、手机、高压电线、计算机设备,到雷达、隐形战机等军用设备,电磁波已经无处不在,并且极大提高了社会的发展效率,给人们带来了极大的便利。但与此同时,这些电子设备在工作时产生的电磁辐射又带来了许多严重的问题,比如损害人

体健康、影响植物生长、干扰通信设备等。电磁污染成为继水污染、大气污染、噪声污染之后的第四大污染源^[1]。

为了有效地减少电磁波辐射带来的危害,一方面,我们可以优化电磁波设备的设计,另一方面,我们可以采用电磁防护材料对电磁波进行吸收和防护,而后者在实际操作的时候更有效^[2-3]。随着反隐身技术的迅速发展,现代化武器在战场

收稿日期:2019-11-25

基金项目:2019年陕西省西北工业大学大学生创新创业训练计划创新训练项目(S201910699086)

通讯作者:黄英,女,教授,博导,主要从事功能材料的研究。E-mail: yingh@nwpu.edu.cn。

上的生存能力面临着严峻考验。雷达技术作为最重要的探测、跟踪技术,往往是决定战争胜负的重要因素。而吸波材料作为飞行器隐身的核心技术,在国防领域则具有重要的战略意义^[4]。因此,电磁波吸收材料受到广泛关注。

目前,研究得较为成熟的吸波材料有铁氧体、钛酸钡、碳化硅、石墨和导电纤维等^[5-7]。这些材料虽然成本低、加工技术成熟,但是组分单一,阻抗匹配性能、吸收频带宽度、吸收强度、材料质量等方面往往难以满足要求,也就严重影响了实际应用效果。因此,“薄、轻、宽、强”就成为衡量一种吸波材料性能优劣的标准。为了满足越来越高的要求,复合吸波材料应运而生,目前,这方面的研究主要集中于蛋黄-核壳结构的设计和采用自身密度较低的碳基材料与磁性材料的复合^[8-11],但制备方法的繁琐在一定程度上限制了这类材料的发展。

金属有机框架(MOF)是一类由一定有机配体和金属离子在特定的溶剂中通过化学配位合成的具有丰富微孔结构的晶体聚合物。MOF 可以根据需求来调整晶体和孔隙的大小,由于它的多孔结构和极高的比表面积,被认为是最具有发展前景的功能材料之一^[12]。MOF 材料中金属离子均匀地分散排列在 MOF 分子中,有机骨架又可作为丰富的碳源,因此 MOF 常常作为模板和前驱体来制备多孔碳、多孔氧化物、金属和碳的复合材料。本研究将详细介绍 MOF 类衍生材料作为吸波材料的优势以及吸波机理,总结近几年 MOF 衍生吸波材料的研究进展,并对未来的发展前景进行展望。

1 金属有机骨架作为吸波材料的优势

金属有机骨架最早是 Hoskins 和 Robson^[13]利用多齿的有机配体和金属离子配位制备出的三维 MOF 材料,而 MOF 概念是由 Yaghi^[14]等在 1995 年首次提出的。这之后,MOF 材料便受到广泛关注,越来越多的课题组开始对 MOF 材料进行研究^[15-19]。随着人们对 MOF 材料的不断研究,MOF 材料开始应用到各个领域,如催化化学反应、气体存储^[24]、电催化^[25]等化学领域,还有生命科学及计算机科学等领域。

金属有机骨架具有孔隙率高、比表面积大、热稳定性好、金属配位点多等特点。近年来,MOF 作为模板及前驱体制备多孔碳的方法已经得到了快速的发展。通过 MOF 制备多孔碳材料通常有两种方法。一种方法是以 MOF 为模板,在其孔道内负载其它有机碳源,有机碳源包含糠醇、葡萄糖和酚醛树脂等有机物^[26-28]。一般采用固相、气相和液相的方法在 MOF 的孔道内负载有机物,然后在一定条件下使负载碳源在 MOF 孔道内聚合,而后将负载了附加碳源的 MOF 碳化得到多孔碳。另一种方法是,直接在中高温下碳化 MOF,得到多孔碳^[29-30]。这两种方法都可以根据实验需求合成特定孔道结构的多孔碳。实验证明,以 MOF 材料为模板或前驱体制备多孔碳及金属或金属氧化物复合材料简单、高效。通过改变金属离子/聚合类有机连接体,研究人员可以通过配位键组装和创建不同功能的 MOF。热解 MOF 材料制备磁性纳米碳材料可以维持原有 MOF 材料的形貌并产生中空等特殊结构,还可以通过改变金属离子和有机配体的种类,得到不同类型的磁性纳米金属粒子及金属氧化物、硫化物,并将其应用到吸波材料的研究中,来实现“薄、轻、宽、强”的目标。

2 吸波机理

电磁波在接触到材料时,会发生反射、吸收和透射三种过程。反射部分与材料没有能量交换,只是在材料的表面处被反弹回去;被材料吸收的部分会与材料内部的分子、原子等发生能量交换,入射波携带的能量转换成其它形式被耗散掉;而透射的部分则穿过材料,进入到下一种介质中^[31]。因此,想要做到对入射电磁波高效的吸收,应该保证入射波与材料的作用过程中满足两点:一是材料要尽可能让入射波全波进入材料内部而不发生反射,即要求材料满足阻抗匹配,二是进入到材料内部的电磁波应尽可能全部转换成其它形式的能量被耗散掉。

2.1 损耗方式

吸波材料对电磁波的吸收主要有三个机制:导电损耗、介电损耗和磁损耗。

2.1.1 导电损耗

导电损耗型吸波材料主要通过内部的自由电子在电磁场作用下运动产生感应电流,在材料电阻的作用下产生焦耳热,从而将电磁波以热量的形式耗散掉。这类材料主要包括石墨、碳纳米管等碳材料和金属材料等。导电损耗型材料对电磁波的衰减能力主要与材料的电导率有关,电导率越大,电磁波进入材料后引起的感应电流就越大,入射波衰减得就越厉害。但要注意的是,这里交变磁场引发的感应电流会受到“趋肤效应”的影响。当频率较高的电磁波入射到电导率较大的材料表面时,产生的感应电流集中于材料的表面,增强了电磁波的反射,减弱了材料对电磁波的吸收。电场强度降为入射波强度的 $1/e$ (e 为自然指数)所对应的深度叫做趋肤深度,可以根据式(1)计算^[32]:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu \sigma}} \quad (1)$$

式中, f 是电磁波的频率, μ 是材料的磁导率, σ 是材料的电导率。由此可以看出,电磁波的频率、材料的磁导率和电导率越大,材料的趋肤深度越小,越不利于材料对电磁波的吸收。因此,对于导电损耗型吸波材料,并不是电导率越高越好,一般来说,需要将电导率控制在 $0.1 \sim 100 \text{ s/m}$ 的范围内^[33]。通常会在电导率较高的材料表面包覆一层电导率较低的材料来降低电导率,使更多的电磁波能够进入材料内部,从而增强吸收效果。

2.1.2 介电损耗

介电损耗型材料主要通过电磁场中的介电极化弛豫将电磁波转化为热能耗散掉,主要形式有电子云位移极化、离子位移极化、极性介质电矩转向极化、缺陷偶极子极化等。这种介电材料在所处的电场发生变化时,会从原来的极化状态变化为新的极化状态,这个过程叫做介电极化弛豫。当交变电场的频率增加时,电偶极子的变化相比于电场的变化会出现一个滞后。在这个过程中电偶极子反复地在不同的极化状态之间变化,从而达到衰减电磁波的效果^[34]。这类材料内部几乎不存在自由电子,电导率低,因此在交变电场中无法产生感应电流。介电损耗型材料主要有钛酸钡、碳化硅等。

2.1.3 磁损耗

电磁波的磁损耗是指材料通过在交变电磁场中产生的涡流和磁滞现象来衰减电磁波。磁损耗型材料处在交变的磁场中时,内部的磁感应强度发生变化,产生环绕着磁通量的环形感应电流,最后产生焦耳热,这就是涡流损耗;磁滞损耗是指当这类材料处在变化的磁场中,其磁感应强度会随着磁场强度变化,也就是材料内部的磁畴会随着磁场的变化而转向,但转向的速度始终滞后于磁场的变化,磁感应强度 B 和磁场强度 H 会呈现磁滞回线的关系,在这个过程中会产生热量。磁损耗型吸波材料主要有磁性金属铁、钴、镍及其氧化物。

2.2 阻抗匹配特性

阻抗匹配特性是影响材料吸波性能的重要因素,良好的阻抗匹配能够使电磁波更多地进入材料内部,而不是在表面发生反射。当电磁波从介质1进入介质2的时候,根据电磁波相关理论,电磁波在两种介质的界面处的反射率 R 为^[35]:

$$R = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} \quad (2)$$

Z_1 和 Z_2 分别为介质1和介质2的本征阻抗。想要减小反射率 R ,需要满足 $Z_1 = Z_2$,即阻抗匹配条件;而 $Z = (\mu/\epsilon)^{1/2}$,可得 $\frac{\mu_1}{\epsilon_1} = \frac{\mu_2}{\epsilon_2}$,对于

一般情况,介质1为空气, $Z_1 = \frac{\mu_0}{\epsilon_0}$, μ_0 和 ϵ_0 分别为

真空中的磁导率和介电常数;介质2为吸波材料, $Z_2 = \frac{\mu_2}{\epsilon_2} = \frac{\mu_{r2}\mu_0}{\epsilon_{r2}\epsilon_0}$, μ_{r2} 和 ϵ_{r2} 分别为吸波材料的

相对磁导率和相对介电常数。想要使更多电磁波进入吸波材料,则需要满足 $\mu_{r2} = \epsilon_{r2}$ 。

2.3 衰减特性

材料对电磁波的衰减特性通常用衰减系数表示,即电磁波在介质中单位长度的衰减量,衰减系数越大,材料对电磁波的衰减能力越强。根据电磁波传输理论,衰减系数 $\alpha = \frac{\sqrt{2\pi f}}{c} \times$

$$\sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon') + \sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon')^2 + (\mu''\epsilon' + \mu'\epsilon'')^2}} \quad (3)$$

其中, μ' 、 μ'' 、 ϵ' 、 ϵ'' 分别为磁导率和介电

常数的实部和虚部。由式(3)可知,想要获得较大的衰减系数,需要材料的磁导率和介电常数有较大的虚部和较小的实部。

2.4 反射损耗

反射损耗是反应材料吸波性能的重要指标,用 R_L (reflection loss) 表示:

$$R_L = 10 \lg P_a \quad (4)$$

式中, P_a 为电磁波在材料表面的反射功率, $P_a < 1$, 因此反射损耗为负值, 其值越小, 表示电磁波在材料表面反射得越少, 损耗得越大。一般认为 $R_L \leq -10$ dB (即 90% 的电磁波被吸收) 时, 材料有良好的吸波性能, 对应吸收的频率范围为有效带宽。

2.5 MOF 衍生材料的吸波机理

MOF 衍生材料多为碳基多孔材料, 而碳基材料拥有较大的介电常数, 因而就有较大的导电损耗。但是碳基材料的磁导率一般较小, 根据 2.2 的分析, 当某种材料的介电常数和磁导率相差较大时, 材料的阻抗匹配就会较差, 电磁波在材料的表面就会更多地被反射, 影响材料的吸波性能。因此, 可以借助 MOF 材料比表面积大、孔隙率高、活性位点多等特点, 对于单纯的一元金属或多金属 MOF, 热解后, 高磁导率、高导电性的铁、钴等纳米金属颗粒往往均匀地嵌入到 MOF 母体材料中, 从而提高 MOF 衍生材料的磁导率, 一方面提高磁损耗, 另一方面缩小了 MOF 衍生材料介电常数和磁导率的差, 实现更好的阻抗匹配; 对于介电性能不是很好的 MOF 材料, 通过添加石墨烯以及碳纳米管等外部介电材料, 构成强大的导电网络, 提高了材料的介电性能、复合材料多元极化以及界面损耗等损耗机制, 大幅提高了材料的吸波性能。另外, 还可以通过其它方法获得多层次的孔洞结构, 增加电磁波在材料内部的多重反射和散射, 使其衰减得更快^[36]。

3 MOF 衍生吸波材料

MOF 衍生材料种类繁多, 根据其组成成分的不同, 可以分为只含有一种金属元素的单金属衍生材料、含有两种金属元素的双金属衍生材料、氧化物/硫化物衍生材料和其它复合材料, 如图 1 所示。

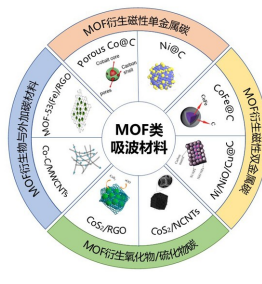


图 1 MOF 类衍生材料作为吸波材料的分类

Fig.1 Classification of MOF derivative absorbing materials

3.1 MOF 衍生磁性单金属碳电磁吸波材料

铁氧体、金属、碳和导电聚合物等材料均可用于电磁波吸收, 但单独应用时各有优缺点。例如, 铁、钴、镍等铁磁性金属及其合金具有很强的吸收强度, 但其频率范围通常较窄。相比之下, 碳基材料如碳纳米纤维、碳纳米管和石墨烯是很好的轻质介质吸收材料。

将单金属与碳基材料结合到一起, 制备出的复合材料能够很好地结合两者的优点, 使得复合材料兼具吸收强度高、质地轻和吸收频率宽等优点。LÜ 等^[37] 通过将前驱体保持在不同的碳化温度来制备 Co-C 多孔纳米复合材料。在 5.8 GHz、4 mm 的厚度下, R_L 可以达到 -35.3 dB。此外, 当碳化温度为 500 °C 时, 有效带宽频率范围为 8.4 ~ 14.2 GHz, 展现出好的性能。WANG 等^[38] 采用一种简便的方法, 在氮气气氛下高温烧结 Co-MOF-74 制备了具有独特多孔结构的 Co-C 核壳复合材料。除了碳基体的导电损耗和钴的磁损耗之外, 核壳结构增加了界面间空间电荷的积累与转移, 增强了界面极化, 多孔的结构又增强了电磁波在材料内的多重反射, 因此与传统的铁氧体相比, 这种材料拥有更好的电磁波吸收能力。LIU 等^[39] 开发了一种简便的方法来合成分散性良好的铁纳米粒子修饰纳米多孔碳复合材料, 将适量的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、TMBDC (2, 3, 5, 6-四甲基-1, 4-苯二甲酸) 和 DABCO (1, 4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷) 配体溶于 DMF (N, N-二甲基甲酰胺) 中, 在室温下搅拌 3 h, 然后将得到的溶液转移到聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中, 并在 120 °C 反应 48 h, 将溶液冷却至室温, 过滤得到的固体并用 DMF 反复洗涤, 然后在 110 °C 下干燥, 最后得到 Fe/C 复合材料。该材

料有着合理的结构,包括丰富的非均匀界面、小尺寸、均匀分布的 Fe 纳米粒子、多孔、高石墨化的碳基体,有效地提高了双损耗,实现了良好的阻抗匹配。在基体中填充量仅为 15% (质量分数) 时, Fe/C 复合材料具有良好的电磁波吸收性能,在厚度为 2.5 mm 时,最小 R_L 为 -29.5 dB,吸收带宽为 4.3 GHz。YAN^[40] 等通过变换有机配体的类型,制备了两种形貌类似的 Ni 基 MOF,通过热解,最终获得两种均具有良好吸波性能的镍基碳材料。以 MOF 为前驱体,与铁钴等单金属相结合,有利于合成多孔复合材料,这种多孔复合材料具有分散良好的纳米粒子和有序的结构,表现出良好的电磁波吸收性能。

3.2 MOF 衍生磁性双金属碳电磁吸波材料

YANG 等^[41] 通过在石墨烯(GO)层上一步分解镍铁普鲁士蓝类似物(NiFe-PB)制得 NiFe@C 纳米立方体@GO,该材料是一种 3D 多孔洞复合材料,由嵌入了镍铁纳米颗粒的碳纳米立方体和 GO 组成,其中,碳纳米立方体附着在 GO 层上。首先,它们在室温下通过一个简单的办法将 NiFe 普鲁士蓝原位分散到 GO 的表面上,合成 NiFe-PB 碳纳米立方体@GO;之后,在惰性气体的保护下,通过热分解先前得到的 NiFe-PB 碳纳米立方体@GO,就得到了多孔的 NiFe@C 碳纳米立方体@GO 复合材料。这样得到的 NiFe@C 纳米立方体@GO 复合材料保留着好的立体形貌,且 NiFe@C 均匀地分散在 GO 层上。场发射扫描电子显微镜(FESEM)和扫描电子显微镜(SEM)图像显示,有多孔结构的 NiFe@C 纳米立方体被 GO 层完全包裹。得益于 NiFe 金属纳米颗粒的磁损耗、碳壳多极产生的多种介电共振、GO 之间的界面效应, NiFe@C 纳米立方体@GO 复合材料表现出良好的电磁吸波性能。在厚度为 2.8 mm、微波频率为 7.7 GHz 时,它的 R_L 最低值达到 -51 dB;在厚度 2.2 mm 时, R_L 小于 -10 dB 的最大频带宽百分比为 38.6%。不同退火温度得到的样品具有不同的电磁吸波响应,当退火温度为 700 °C 时,材料的性能表现最好,具有宽的有效频带宽和大的反射损耗。

LIU 等^[42] 通过混合、研磨 $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ 和二价 Co,之后在氮气保护下加热,将金属 Co 纳米颗粒均匀地附着在 $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ 衍生的碳基材料上。通

过改变 Co 的初始量,可以调节最终产物的成分,从而控制材料的电磁性能。他们按照 Co 初始量由低到高将实验组分为 SCC1-SCC4 四组。SCC4 磁性最强,在低频段表现最好,在 2~8 GHz 范围内反射损耗为 -5 dB。SCC1 的有效频段扩展到 8~12 GHz 应归功于界面极化损耗。由于良好的衰减机制和良好的阻抗匹配, SCC3 在厚度仅为 1.85 mm 的情况下,有效频段范围可达 5.7 GHz (12.3~18.0 GHz)。这可能是因为这种材料里的金属纳米粒子贡献大量的自由电子,再加上非晶碳形成的导电网络,增强了在全波段的导电损耗。在一定频率范围内,由于这种复合材料界面面积和金属颗粒和碳基体间间隙的增大,材料的界面极化也得到了增强,并且在低频段磁损耗也得到了增强。此外,Co 纳米颗粒也优化了 Cu/C 复合材料的阻抗匹配。

ZENG 等^[43] 将 $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、柠檬酸钠和 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 在水溶液中混合,通过自组装的方法,制得 Co 基的普鲁士蓝前驱体,然后将获得的前驱体在保护气氛中经过热分解,最终得到钴铁@碳(CoFe@C)纳米复合材料。SEM 图像说明,最终产物为团簇球状,已不再是前驱体的立方体结构;并且随着分解温度由 650 °C 升高到 750 °C,团簇现象越来越明显。通过 TEM 图像,可以清楚地看到 CoFe@C 纳米复合材料展现出一种典型的核-壳复合结构,CoFe 作为核,石墨碳作为壳,表现出高电导率和良好的固有磁性,饱和磁化强度可达 $90.9 \sim 182.5 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$,矫顽力可达 192~510 Oe。表明其具有优异的吸波性能,厚度为 2.5 mm 时在 9.92 GHz 频率下的最小反射损耗为 -43.5 dB,在 650 °C 下制备的 CoFe@C 纳米复合材料反射损耗低于 -10 dB 的有效带宽达 4.3 GHz,这应归于 CoFe 核优良的磁性和石墨碳壳的高电导率的协同作用。

LIANG 等^[44] 先在甲醇溶液中制得 ZIF-8@ZIF-67(沸石咪唑酯骨架结构)晶体,然后通过热分解获得氧化锌/纳米多孔碳@钴/纳米多孔碳($\text{ZnO}/\text{NPC}@\text{Co}/\text{NPC}$)纳米复合材料。如图 2 所示,其中, ZnO/NPC 作为核,高度石墨化的 Co/NPC 作为壳。通过简单地改变锌离子和钴离子的摩尔比,可以调节 ZIF-67 壳的厚度。这种复合材料表现出极好的阻抗匹配和强大的吸波性

能。厚度为 1.9 mm、填充有 50% (w) 石蜡的 ZnO/NPC@CO/NPC-0.5 复合材料样品的最大反射损耗达到 -28.8 dB。另外,在反射损耗小于 -10 dB 时,其吸波频带宽可以覆盖 13.8~18.0 GHz。

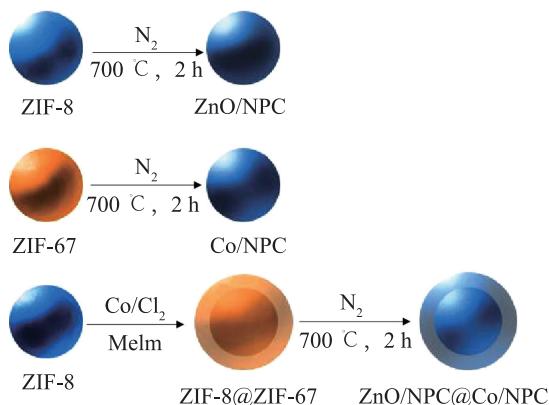


图 2 ZnO/NPC、Co/NPC、ZIF-8@ZIF-67 和 ZnO/NPC/Co/NPC 的合成方法简图^[44] (Melm 表示 2-甲基咪唑)

Fig.2 Synthesis of ZnO/NPC, Co/NPC, ZIF-8@ZIF-67 and ZnO/NPC@Co/NPC (Melm represents 2-methylimidazole)

HUANG 等^[45]通过将 $\text{Cu}(\text{btc})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_2)_3$ 在氩气保护下热解,制备了 Ni/NiO/Cu@C 复合材料,并与 Cu@C 的吸波性能对比,前者优势明显。当 Ni/NiO/Cu@C 复合材料在石蜡基体上的质量分数仅为 10% 且厚度为 3.2 mm 时,其反射损耗最大,达到 -38.1 dB。最终产物中的 Ni 含量可控,可以很好地调控材料的电磁性能。在电磁波的吸收过程中,界面极化是最重要的机制之一,并且可以通过增加界面面积和提高磁导率来调控。通过提高导电损耗和改善阻抗匹配,还能够有效降低基体的添加密度。

3.3 MOF 衍生氧化物/硫化物碳电磁吸波材料

众所周知,单组分吸波材料难以实现多重损耗和阻抗匹配,其原因在于有效吸收带相对较窄,只能在一定频率下使用。相比之下,多组分吸波材料由于可能的多元极化和阻抗匹配而显示出很大的优势。在这种情况下,许多研究人员尝试将碳材料与金属硫化物结合起来。YAN 等^[46]以 ZIF-67 为前驱模板,采用 MOF 衍生方法合成了二硫化钴/氮掺杂碳纳米管 ($\text{CoS}_2/\text{NCNTs}$) 复合材料。50% 负载的 $\text{CoS}_2/\text{NCNTs}$ 的

最佳 R_L 值可达 -65 dB, -10 dB 以下的带宽为 6.2 GHz (13.8~18.0 GHz), 且厚度仅 1.6 mm。ZHANG 等^[47]制备的 CoS_2/RGO (氧化石墨烯) 纳米杂化物具有良好的电磁吸收性能,当 CoS_2 与 RGO 的质量比为 1:2 时,最大反射损失为 -56.9 dB,厚度仅为 2.2 mm。RUAN 等^[48]利用钴基 MOF (ZIF-67) 模板成功制备了具有菱形十二面体结构的 CoS_2/NC (nanoporous carbon), CoP/NC 和 $\text{CoS}_{2-x}/\text{NC}$, 他们将纳米铁磁性颗粒嵌入 NC 基体中。由 ZIF-67 热分解得到的 Co/NC 经磷化和硫化后,可以保持菱形十二面体。研究表明, $\text{CoS}_{2-x}/\text{NC}$ 具有优异的微波吸收性能,在 14.6 GHz 下,厚度为 1.5 mm 时, $\text{CoS}_{2-x}\text{P}_x/\text{NC}$ 的最小反射损耗可达 -68 dB。对于 $\text{CoS}_{2-x}\text{P}_x/\text{NC}$, 在 12.7~17.3 GHz (4.6 GHz) 的微波频率范围内,厚度为 1.5 mm 时,最佳 R_L 值小于 -10 dB。该工作表明,Co/NC 的磷化和硫化可以明显改善微波吸收性能。综上所述,MOF 衍生的金属硫化物与碳材料,能够使得复合材料的微波吸收性能得到极大的强化。

XIANG 等^[49]利用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和对苯二甲酸制备 Fe-MOFs, 再依次经过 300 °C 和 700 °C 的高温加热,最终得到 Fe_3O_4 @多孔碳 (Fe_3O_4 @NPC), 如图 3 所示。最终产物有着高磁化强度和特殊的结构,保留了原始的八面体结构, Fe_3O_4 纳米颗粒均匀地分散在碳基体上。这种材料吸波性能优良,当厚度为 3 mm 时,其反射损耗在 9.8 GHz 时最大,为 -65.5 dB,有效带宽也达到了 9.8 GHz。

多重弛豫引起的介电损耗以及自然共振和交换共振引起的磁损耗协同作用,提高了材料衰减电磁波的能力,而前者在这个过程中起主要作用;再加上良好的阻抗匹配,使得这种材料在电磁波吸收方面有着优异的表现和应用潜力。

MA 等^[50]先利用 ZIF-67 在 700 °C、氮气保护下得到钴@多孔碳 (Co@NPC), 然后用氢氟酸溶液除去金属 Co, 得到 NPC, 再和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液混合、干燥、焙烧得到 $\text{CuO}@NPC$, 并通过改变焙烧温度 (300 °C、450 °C、600 °C) 来改变最终产物中 Cu 的化合价,发现 300 °C 下得到的 $\text{CuO}@NPC$ 阻抗匹配性更好。在匹配厚度仅为 1.55 mm 时,其反射损耗在 14.9 GHz 处达到

最大,为-57.5 dB,同时有效带宽为4.7 GHz(13.0~17.7 GHz);而当匹配厚度为1.2~5.0 mm时,其有效带宽达到了14.6 GHz(3.4~18.0 GHz)。这

种材料良好的吸波性能主要是来自于ZIF-67碳化得到的多孔结构和嵌入了CuO后改善的阻抗匹配。

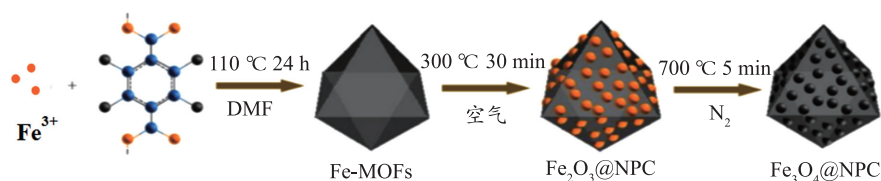


图3 Fe₃O₄@NPC的合成方法简图^[49]

Fig.3 Synthesis of Fe₃O₄@NPC

3.4 MOF衍生物与外加碳材料复合材料

碳基材料具有良好的电磁波衰减能力,同时兼具密度低、稳定性好等优点,是十分理想的轻质吸波材料。然而,MOF类衍生碳基材料本质上是无定形的,而石墨烯具有高比表面积(理论达2630 m²/g)、高纵横比、高热导率及电导率,以及极高的强度。碳纳米管具有良好的耐腐蚀性、高导电性和独特的高长径比结构^[51-53]。因此,研究者们设法将石墨烯、碳纳米管等与MOF材料复合,制备新型吸波材料。

WANG等^[54-55]进行了两组对照实验,利用完全相同的水热法,分别制备MOF-53(Fe)和MOF-53(Fe)/RGO复合材料、Fe-Co/NPC和Fe-Co/NPC/RGO两组材料。实验结果表明,在引入GO/RGO之后,材料的微波吸收性能都发生了显著的变化。MOF-53(Fe)和MOF-53(Fe)/RGO衍射吸收峰完全重合,这证明晶体没有发生表面损失、MOF框架也保留完整。而此时,产品的最大反射损耗从-13.7 dB提高到-25.8 dB。匹配厚度为2 mm, R_L 值小于10 dB时,吸波频带带宽达到5.9 GHz(12.1~18 GHz)。Fe-Co/NPC在14.9 GHz下的最理想 R_L 值为-19.5 dB。在匹配厚度为2 mm、 R_L 值小于-10 dB时,吸波频带仅宽2.4 GHz。而在引入RGO之后,最理想 R_L 值提高到-52.9 dB(10.1 GHz条件下),吸波频带宽也增加到13.2 GHz。这是因为GO/RGO的引入,使复合材料具备了良好的阻抗匹配和较高的衰减常数,同时,比表面积显著增大,增加了反射吸收的次数,界面极化和偶极极化效应显著提升。其中,MOF-53(Fe)与RGO复合之后还形成了

分层结构,这种结构提供了无数接口,有效地阻止了涡电流损失。

针对传统MOF衍生物制备过程中存在必须高温碳化的过程,ZHANG等^[56]提出了利用简单水热制备GO-ZIF-8的方法。这种方法只需要将原料在120 °C条件下水浴加热6 h,且实验过程中不会产生有毒有害气体,因此十分环保。值得一提的是,他们将制得的GO-ZIF-8、ZIF-8和ZIF-8与石墨烯的混合物进行对照表征,结果证明,GO-ZIF-8在材料匹配厚度为2 mm时,最优 R_L 值达到-44.0 dB;在 R_L 值小于10 dB时,吸波频带宽达到3.9 GHz,具有最优的电磁波吸收性能。与石墨烯和ZIF-8的简单混合物相比,ZIF-8与石墨烯耦合后的相对介电常数和介电损耗都有显著的提升, ϵ' 从7.21~5.79提升至13.42~8.28, ϵ'' 从1.55~0.37提升至4.09~5.40。以上结果表明,石墨烯与ZIF-8之间的界面极化效应对材料电磁波吸收性能有极大贡献。

YUAN等^[57]将Co基MOF(ZIF-67)和不同浓度的GO溶液在室温下搅拌,制成ZIF-67/GO复合材料,再在不同温度下进行热分解。在600 °C时效果最好,ZIF-67衍生为含碳的Co₃O₄/Co的微小框架,同时,GO也还原为RGO,前者附着在后者上。经过测试,在13.12 GHz频率下,其反射损耗最大, R_L 值为-52.8 dB;在厚度仅为2.0~4.0 mm时,有效带宽为10.72 GHz(4.88~15.6 GHz)。由于良好的阻抗匹配、导电损耗和多孔结构的协同作用,相比于MOF及其衍生吸波材料,上述Co₃O₄/Co/RGO复合材料有着更优良的吸波性能。

WANG 等^[36]先利用抗坏血酸制备多孔的茧状 RGO,之后与 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 FeSO_4 在甲醇中混合,最后在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下碳化,得到铁-钴/N-掺杂碳/还原氧化石墨烯 (Fe-Co/NC/RGO), Fe-Co/NC 颗粒均匀地分散在多孔的 RGO 层上。材料中成分的多样性使其具有良好的磁损耗、介电损耗和导电损耗,还增强了界面极化和阻抗匹配性。材料的多层次孔洞结构增强了微波在其内部的多重反射和散射。与 Co/NC 和 Fe-Co/NC 等材料相比, Fe-Co/NC/RGO 复合材料由于其合理的组成和多孔结构,在微波吸收方面有着更好的表现。当厚度为 2.5 mm 时,其在 11.28 GHz 频率的反射损耗最大, R_L 值为 -43.26 dB ,有效带宽也达到了 9.12 GHz ($8.88 \sim 18.0\text{ GHz}$);而当厚度为 2.63 mm 时,其有效带宽最大,为 9.29 GHz 。这种成分多样、具有多层次孔洞结构的吸波材料为达到质轻、带宽的吸波要求提供了一种理想的设计思路。

SHU 等^[58]通过将 MOF 前体生长在碳纳米管表面,热解后得到了异源双金属 MOFs 氮掺杂的多孔 Co-C/MWCNTs (多壁碳纳米管) 纳米复合材料,并进一步探讨了材料的结构与电磁吸收性能之间的关系。结果表明, MWCNTs 的添加量和填料装载率对制备的纳米复合材料的电磁吸波性能有显著影响。所获得的纳米复合材料表现出优异的电磁吸波性能,填充率低,带宽大,吸收力强,质量轻,厚度薄,好的吸波性能归因于多孔结构、偶极极化和界面极化、介电损耗和磁损耗的协同效应,优越的阻抗匹配和适度的电磁衰减。因此,获得的多孔 Co-C/MWCNTs 纳米复合

材料在电磁吸收和电磁屏蔽领域具有潜在的应用前景。

ZHANG 等^[59]通过热分解法制备 ZIF-67,并进一步制备了钴@多孔碳 (Co@NPC),然后再分别与不同剂量的 TiO_2 混合、焙烧,得到核-壳结构的 Co@NPC@TiO_2 和 C-ZIF-67@TiO_2 。对于 $\text{C-ZIF-67@TiO}_2-2.0$ (钛酸盐溶液添加量为 2 ml),在厚度为 1.65 mm 时,其最大反射损耗为 -51.7 dB ;对于 $\text{Co@NPC@TiO}_2-1.2$,在厚度为 1.5 mm 时,其最大反射损耗为 -31.7 dB 。这两种复合材料保留了一般 MOF 衍生吸波材料的密度小、衰减能力强等特点,同时克服了 Co@NPC 阻抗匹配性差的缺点。在两种材料的合成过程中,可以通过改变钛酸盐的用量来改变 TiO_2 包覆层的厚度,进而调节材料的介电常数和磁导率。因此,MOF 的衍生碳基吸波材料用 TiO_2 包覆可改善其吸波性能,是制作轻量吸波设备的理想材料。

WANG 等^[60]将 FeCo 普鲁士蓝 (FeCo-PB) 和聚多巴胺 (PDA) 混合后热分解,得到不同 PDA 含量的核-壳结构 FeCo@CGNs (碳纳米笼) 复合材料,如图 4 所示。作为包覆层的 PDA 衍生的碳纳米笼,由于热分解的温度较低,呈现出不同的结晶度。碳壳和碳纳米笼之间的结晶度梯度使该材料呈现出一种独特的结构,并且由于非晶态的碳纳米笼和石墨结构的碳壳分别作为匹配层和吸收层,其吸波性能也有很大提高。增加 PDA 的添加量可以提高最终产物的含碳量,一方面可以提高相对复介电常数和介电损耗,另一方面可以适当减小相对复磁导率和磁损耗,提高吸波性能。

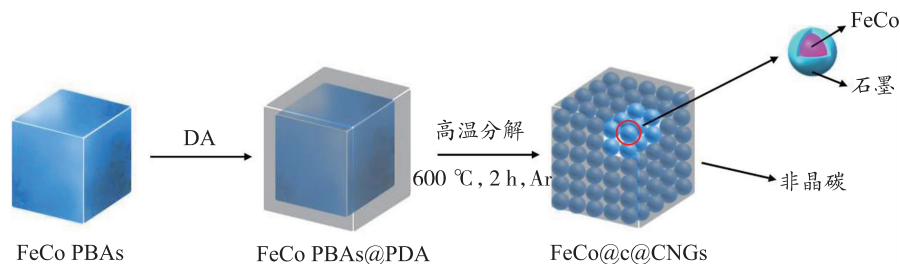


图 4 FeCo@C@CNGs 的合成方法简图^[60]

Fig.4 Synthesis of FeCo@C@CNGs

经过测试,当 FeCo PBAs 中 DA 的质量分数

为 75% 时,这种材料的反射损耗和有效带宽最

- [4] XU J, ZHOU W, LUO F, et al. Research progress on radar stealth technique and radar absorbing materials [J]. Materials Review, 2014.
- [5] ZHOU M, ZHANG X, WANG L, et al. Enhanced microwave absorption performance of hollow α -MnO₂ nanourchins[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2013, 13(2): 904–908.
- [6] LIU Q, XU X, XIA W, et al. Dependency of magnetic microwave absorption on surface architecture of Co₂₀Ni₈₀ hierarchical structures studied by electron holography[J]. Nanoscale, 2015, 7(5): 1736–1743.
- [7] TIAN C, DU Y, XU P, et al. Constructing uniform core-shell PPY@PANI composites with tunable shell thickness toward enhancement in microwave absorption[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 36(7): 20090–20099.
- [8] LIU X, OU Z, GENG D, et al. Influence of a graphite shell on the thermal and electromagnetic characteristics of FeNi nanoparticles [J]. Carbon, 2010, 48(3): 891–897.
- [9] LIU J, CHENG J, CHE R, et al. Synthesis and microwave absorption properties of yolk-shell microspheres with magnetic iron oxide cores and hierarchical copper silicate shells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(7): 2503–2509.
- [10] HAN M, YIN X, KONG L, et al. Graphene-wrapped ZnO hollow spheres with enhanced electromagnetic wave absorption properties [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 39(2): 16403–16409.
- [11] SUN D, ZOU Q, WANG Y, et al. Controllable synthesis of porous Fe₃O₄@ZnO sphere decorated graphene for extraordinary electromagnetic wave absorption[J]. Nanoscale, 2014, 6(12): 6557–6562.
- [12] ZHU Q L, XU Q. Metal-organic framework composites [J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(16): 5468–5512.
- [13] HOSKINS B, ROBSON R. Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks[N(CH₃)₄][CuIZnII(CN)₄] and CuI[4, 4', 4'', 4'''-tetracyanotetraphenylmethane] BF₄·x C₆H₅NO₂ [J]. Journal of the American Chemical Society, 1990, 112(4): 1546–1554.
- [14] YAGHI O M, LI G, LI H. Selective binding and re-

- removal of guests in a microporous metal-organic framework[J]. *Nature*, 1995, 378(6558): 703.
- [15] CHUI S SY, LO S M-F, CHARMANT J P, et al. A chemically functionalizable nanoporous material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ [J]. *Science*, 1999, 283(5405): 1148–1150.
- [16] LI H, EDDAOUDI M, O’Keeffe M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework [J]. *Nature*, 1999, 402(6759): 276.
- [17] FÉREY G, MELLLOT-DRAZNIEKS C, SERRE C, et al. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area [J]. *Science*, 2005, 309(5743): 2040–2042.
- [18] HORCAJADA P, CHALATI T, SERRE C, et al. Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging [J]. *Nature Materials*, 2010, 9(2): 172.
- [19] MARTIN R L, LIN L C, JARIWALA K, et al. Mail-order metal-organic frameworks (MOFs): designing isorecticular MOF-5 analogues comprising commercially available organic molecules [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(23): 12159–12167.
- [20] KONDO M, SHIMAMURA M, NORO S I, et al. Microporous materials constructed from the interpenetrated coordination networks. Structures and methane adsorption properties [J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12(5): 1288–1299.
- [21] EDDAOUDI M, KIM J, ROSI N, et al. Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage [J]. *Science*, 2002, 295(5554): 469–472.
- [22] ROSI N L, ECKERT J, EDDAOUDI M, et al. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks [J]. *Science*, 2003, 300(5622): 1127–1129.
- [23] ROWSELL J L, MILWARD A R, PARK K S, et al. Hydrogen sorption in functionalized metal-organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(18): 5666–5667.
- [24] DYBTSEV D N, CHUN H, YOON S H, et al. Microporous manganese formate: a simple metal organic porous material with high framework stability and highly selective gas sorption properties [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(1): 32–33.
- [25] SAKAKIYO M, YAMADA T, KITAGAWA H. Rational designs for highly proton-conductive metal organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(29): 9906–9907.
- [26] WANG H, HUANG L, HOLMBERG B A, et al. Nanostructured zeolite 4A molecular sieving air separation membranes [J]. *Chemical Communications*, 2002(16): 1708–1709.
- [27] LIU Q, ZHANG D, FAN T. Electromagnetic wave absorption properties of porous carbon/Co nanocomposites [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(1): 013110.
- [28] LIU B, SHIOYAMA H, JIANG H, et al. Metal-organic framework (MOF) as a template for syntheses of nanoporous carbons as electrode materials for supercapacitor [J]. *Carbon*, 2010, 48(2): 456–463.
- [29] GOENAGA G, MA S, YUAN S, et al. New approaches to non-pgm electrocatalysts using porous framework materials [J]. *Ecs Transactions*, 2010, 33(1): 579–586.
- [30] SU P, HUI X, JIAO Z, et al. Nitrogen-doped carbon nanotubes derived from Zn-Fe-ZIF nanospheres and their application as efficient oxygen reduction electrocatalysts with in situ generated iron species [J]. *Chemical Science*, 2013, 4(7): 2941–2946.
- [31] DUAN W, YIN X, LI Q, et al. A review of absorption properties in silicon-based polymer derived ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36(15): 3681–3689.
- [32] 曹斌. 多孔碳/金属纳米复合材料的制备及电磁性能研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2010.
- [33] HU Z, WANG J C, ZHUANG J D, et al. A covalent route for efficient surface modification of ordered mesoporous carbon as high performance microwave absorbers [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(24): 12502–12511.
- [34] 李景德, 李家宝, 符史流, 等. 自由和随机介电弛豫 [J]. *物理学报*, 1992, 41(1): 155–161.
- [35] 布列堆霍夫斯基赫. 分层介质中的波 [M]. 北京: 科学出版社, 1960.
- [36] WANG S S, XU Y C, FU R R, et al. Rational construction of hierarchically porous Fe-Co/N-doped carbon/r GO composites for broadband microwave absorption [J]. *Nano-Micro Letters*, 2019, 11(1): 76.
- [37] LU Y, WANG Y, LI H, et al. MOF-derived porous Co/C nanocomposites with excellent electromagnetic wave absorption properties [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(24): 13604–13611.
- [38] WANG K, CHEN Y, TIAN R, et al. Porous Co-C core-shell nanocomposites derived from Co-MOF-74 with enhanced electromagnetic wave absorption performance [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(13): 11333–11342.
- [39] GREEN M, LIU Z, XIANG P, et al. Ferric metal-organic framework for microwave absorption [J]. *Ma-*

- terials Today Chemistry, 2018, 9: 140–148.
- [40] YAN J, HUANG Y, YAN Y, et al. The high-performance electromagnetic wave absorbers based on two kinds of nickel-based MOFs-derived Ni@C microspheres [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(43): 40781–40792.
- [41] YANG Z, LV H, WU R. 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.
- [42] LIU W, LIU L, YANG Z, et al. A versatile route toward the electromagnetic functionalization of metal-organic framework-derived three-dimensional nanoporous carbon composites [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(10): 8965–8975.
- [43] ZENG X, YANG B, ZHU L, et al. Structure evolution of Prussian blue analogues to CoFe@C core-shell nanocomposites with good microwave absorbing performances [J]. RSC Advances, 2016, 6(107): 105644–105652.
- [44] LIANG X, QUAN B, JI G, et al. Novel nanoporous carbon derived from metal-organic frameworks with tunable electromagnetic wave absorption capabilities [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2016, 3(12): 1516–1526.
- [45] HUANG L N, CHEN C G, HUANG X Y, et al. Enhanced electromagnetic absorbing performance of MOF-derived Ni/NiO/Cu@C composites [J]. Composites Part B-Engineering, 2019, 164: 583–589.
- [46] YAN J, HUANG Y, HAN X, et al. Metal organic framework (ZIF-67)-derived hollow CoS₂/N-doped carbon nanotube composites for extraordinary electromagnetic wave absorption [J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 163: 67–76.
- [47] ZHANG C, WANG B, XIANG J, et al. Microwave absorption properties of CoS₂ nanocrystals embedded into reduced graphene oxide [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(34): 28868–28875.
- [48] RUAN W, MU C, WANG B, et al. Metal-organic framework derived cobalt phosphosulfide with ultra-high microwave absorption properties [J]. Nanotechnology, 2018, 29(40): 405703.
- [49] 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: 20–31.
- [50] MA J N, ZHANG X M, LIU W, et al. 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.
- [51] YANG Q X, LIU L, HUI D, et al. Microstructure, electrical conductivity and microwave absorption properties of gamma-FeNi decorated carbon nanotube composites [J]. Composites Part B-Engineering, 2016, 87: 256–262.
- [52] KONG L, WANG C, YIN X W, et al. Electromagnetic wave absorption properties of a carbon nanotube modified by a tetrapyrrolineporphyrine interface layer [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(30): 7479–7488.
- [53] LIU P B, YAN J, GAO X G, et al. Construction of layer-by-layer sandwiched graphene/polyaniline nanorods/carbon nanotubes heterostructures for high performance supercapacitors [J]. Electrochimica Acta, 2018, 272: 77–87.
- [54] WANG Y, ZHANG W, WU X, et al. Metal-organic framework nanoparticles decorated with graphene: A high-performance electromagnetic wave absorber [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016, 416: 226–230.
- [55] WANG Y, GAO X, LIN C, et al. Metal organic frameworks-derived Fe-Co nanoporous carbon/graphene composite as a high-performance electromagnetic wave absorber [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 785: 765–773.
- [56] ZHANG X, ZHANG S, ZHANG K, et al. Interface-induced enhanced electromagnetic wave absorption property of metal-organic frameworks wrapped by graphene sheets [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 780: 718–726.
- [57] YUAN J T, LIU Q C, LI S K, et al. Metal organic framework (MOF)-derived carbonaceous Co₃O₄/Co microframes anchored on RGO with enhanced electromagnetic wave absorption performances [J]. Synthetic Metals, 2017, 228: 32–40.
- [58] SHU R W, LI W J, WU Y, et al. Nitrogen-doped Co-C/MWCNTs nanocomposites derived from bimetallic metal-organic frameworks for electromagnetic wave absorption in the X-band [J]. Chemical Engineering Journal, 2019: 513–524.
- [59] ZHANG X M, JI G B, LIU W, et al. A novel Co/TiO₂ nanocomposite derived from a metal-organic framework: synthesis and efficient microwave absorption [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(9): 1860–1870.
- [60] WANG F, WANG N, HAN X, et al. Core-shell FeCo@carbon nanoparticles encapsulated in polydopamine-derived carbon nanocages for efficient microwave absorption [J]. Carbon, 2019, 145: 701–711.