

# Co 含量对 MOFs 衍生的片状 Co/C 复合材料吸波性能的影响

葛超群<sup>1</sup>, 汪刘应<sup>1</sup>, 刘 顾<sup>1</sup>, 牟亚军<sup>2</sup>, 王 龙<sup>1</sup>, 许可俊<sup>1</sup>, 王伟超<sup>1</sup>

(1. 火箭军工程大学, 陕西 西安 710025)

(2. 中国人民解放军 96964 部队, 河北 张家口 075100)

**摘 要:** 金属有机骨架(MOFs)衍生的磁性金属/碳复合材料在轻质吸波材料领域展现出巨大的潜力。以二维片状结构 Co/Zn 双金属 MOFs 为前驱体, 通过高温热解合成片状 Co/C 复合材料, 研究了前驱体中 Co/Zn 摩尔比对复合材料形貌结构、石墨化程度、磁性能和吸波性能的影响。结果表明: 金属 Co 纳米微粒在碳骨架中均匀分布, 随着 Co 含量的减少, 复合材料中碳组分的石墨化程度逐渐降低, 铁磁特性逐渐减弱; 片状 Co/C 复合材料的吸波性能随着 Co 含量的降低先增强后减弱, 填充比例为 30%(质量分数)、Co/Zn 摩尔比为 4:1 时片状 Co/C 复合材料具有最佳吸波性能, 厚度为 2.11 mm 时在 10.8 GHz 处最小反射率为-23.09 dB, 最大有效带宽(反射率小于-10 dB)在厚度为 1.62 mm 时达到 4.96 GHz。复合材料良好的吸波性能是由于均匀分布的磁性 Co 纳米粒子和碳骨架的协同作用, 在增强电磁波导电损耗和界面极化损耗的同时, 改善了阻抗匹配性能。

**关键词:** 金属有机骨架; 磁性能; 阻抗匹配; 吸波性能

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)03-0960-10

近年来, 电子信息技术的快速发展带来了各类电子设备和无线通信设备的广泛应用, 随之引起的电磁干扰和电磁辐射污染对设备运行和人类健康产生了较大的负面影响<sup>[1, 2]</sup>。开发轻质、宽频带、强吸收的吸波材料是目前解决这一问题的有效方法<sup>[3]</sup>。相对于金属材料, 碳基材料(如石墨烯、碳纳米管等)因其较低的密度、较强的稳定性和可调的介电性能在吸波材料领域受到广泛关注<sup>[4-6]</sup>。然而, 单独作为吸波材料使用时, 碳材料单一的损耗机制导致阻抗匹配性能较差, 难以实现宽频吸收<sup>[7]</sup>。因此, 将碳材料与磁性材料复合, 构建兼具介电损耗和磁损耗的碳基吸波材料, 成为轻质高效吸波材料研发的重要方向<sup>[8-11]</sup>。

通过金属有机骨架(MOFs)高温热解合成碳基材料为介电损耗和磁损耗吸波材料的复合提供了一种高效、简便的方法, 已成为当前吸波材料开发的研究热点<sup>[12]</sup>。采用热解 MOFs 法制备的磁性金属(Fe、Co、Ni 及其合金)/多孔碳复合材料不仅方法简便、形貌结构易控, 还具有较高的比表面积、可调的化学结构等<sup>[13-15]</sup>优势, 为复合吸波材料的微纳结构构建、磁/电协同设计和阻抗匹配性能优化提供了极大的可行空间<sup>[16-18]</sup>。MOFs 衍生的碳

基磁/电复合材料中磁性金属的含量不仅直接决定了其磁损耗能力, 进而影响阻抗匹配性能<sup>[19, 20]</sup>, 而且由于 Fe、Co、Ni 等过渡金属在高温下可以催化无定形碳的石墨化, 磁性组分的含量还决定了复合材料中碳组分的石墨化程度, 进而影响其介电损耗性能<sup>[21-23]</sup>。因此, 调控 MOFs 衍生的碳基吸波材料中磁性组分的含量是优化其吸波性能重要手段<sup>[17, 18]</sup>。在以往的研究中, 研究人员以具有不同金属摩尔比的 Co/Zn 双金属 MOFs<sup>[24, 25]</sup>和 Fe/Co 普鲁士蓝类似物<sup>[26]</sup>为前驱体制备 Co/C、Co/Fe@C 复合吸波材料, 均实现了对其微结构和吸波性能的调控与优化。

二维结构材料通常具有更高的界面面积和比表面积, 表现出更强的对电磁波界面极化损耗和多重界面散射、反射损耗能力<sup>[27, 28]</sup>。但是对于二维片状结构 Co/Zn 双金属 MOFs 衍生的片状 Co/C 复合材料的电磁特性及吸波性能研究较少。因此, 本研究合成了具有不同 Co/Zn 摩尔比的二维片状双金属 MOFs, 经高温碳化处理后制得片状 Co/C 复合材料, 研究了 Co 含量对复合材料吸波性能的影响。

收稿日期: 2021-03-20

基金项目: 国防科技基础加强计划技术领域基金(2020-JCJQ-JJ-222); 国家自然科学基金(51905542); 陕西省“特支计划”(陕组通字(2020)44)

作者简介: 葛超群, 男, 1987 年生, 博士, 讲师, 火箭军工程大学, 陕西 西安 710025, E-mail: gechaoqun1988@sina.com

## 1 实验

六水合硝酸钴 ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、六水合硝酸锌 ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 为分析纯, 二甲基咪唑 ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ ) 纯度为 98%, 购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 去离子水为实验室自制。

片状 Co/C 复合材料的合成路线如图 1 所示。将共计 10 mmol 的  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于 50 mL 去离子水得到溶液 A, 将 40 mmol 二甲基咪唑溶于 50 mL 去离子水得到溶液 B, 将溶液 A 快速加入溶液 B, 室温 (25 °C) 条件下磁力搅拌 12 h, 真空抽滤, 用去离子水洗涤 3 次, 于真空干燥箱中 60 °C 干燥, 所得产物为片状 Co/Zn MOFs 前驱体。上述前驱体置于氮气保护的管式炉中高温煅烧, 首先以 4 °C/min 升温到 200 °C, 保温 30 min, 再以 1 °C/min 升温到 700 °C, 保温 3 h, 随炉冷却至室温, 所得产物为片状 Co/C 复合材料。制备过程中加入 Co 盐和 Zn 盐的摩尔比分别为 1:0、4:1、3:2、2:3、1:4 和 0:1。相应的煅烧前后所得样品分别标记为 MOF-X 和 Co/C-X, X 为 5、4、3、2、1 和 0。

采用 X 射线衍射仪 (XRD, 德国 Bruker D8 ADVANCE) 研究样品的物相, Cu 靶  $\text{K}\alpha$  射线 ( $\lambda=0.01542$  nm)。使用激光显微共聚焦拉曼光谱仪 (Raman, 法国 LabRAM HR Evolution) 测量样品的拉曼光谱, 激光波长为 633 nm。采用场发射扫描电子显微镜 (SEM, 德国 ZEISS merlin compact) 和透射电子显微镜 (TEM, 日本电子 JEM-2100F) 观察样品的表面形貌及微观结构。通过 X 射线光电子能谱 (XPS, 美国 Thermo ESCALAB 250XI) 表征样品的表面元素组成和化学状态。采用振动样品磁强计 (VSM, 美国 Lakeshore 7407) 测量样品的室温磁滞回线。将片状 Co/C 复合材料与石蜡按 3:7 的比例均匀混合, 在模具中压制成为外径 7.0 mm、内径 3.04 mm、厚 2.0 mm 的环状试样, 采用矢量网络分析仪 (VNA, 中国电科 Ceyear 3672C) 测量样品在 2~18 GHz 的介电常数 ( $\epsilon_r=\epsilon'-j\epsilon''$ ) 和磁导率 ( $\mu_r=\mu'-j\mu''$ )。

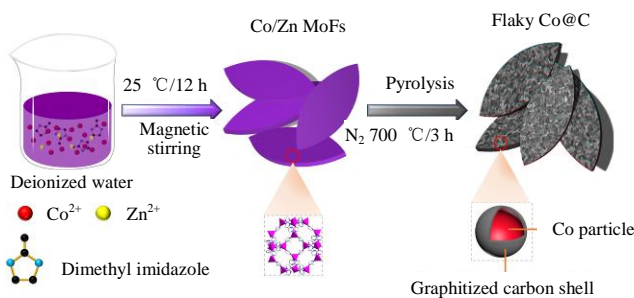


图 1 片状 Co/C 复合材料的合成路线图

Fig.1 Synthetic road map of flaky Co/C composites

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构与形貌分析

图 2a 为片状 Co/Zn MOFs 前驱体的 XRD 图谱。不同 Co/Zn 摩尔比制备的片状 MOFs 衍射峰相似, 具有相同的晶体结构, 并与文献报道一致<sup>[19]</sup>。片状 Co/C 复合材料的 XRD 图谱如图 2b 所示。Co/C-5~Co/C-1 在  $2\theta=44.3^\circ$ ,  $51.4^\circ$ ,  $75.9^\circ$  的衍射峰归属于面心立方结构 Co 的 (111)、(200)、(220) 晶面 (PDF 06-0806)<sup>[15]</sup>。随着 Co 含量的升高, 衍射峰更加尖锐, 强度逐渐增大, 表明其晶粒尺寸在逐渐增大。根据 Scherrer 公式估算 Co/C-5~Co/C-1 中 Co 的平均晶粒尺寸分别为 16.1、15.1、14.5、10.8 和 12.2 nm。Co/C-1 在  $2\theta=41.6^\circ$ ,  $48.4^\circ$ ,  $71.2^\circ$  处的衍射峰归属于  $\text{Co}_3\text{ZnC}$  (PDF 29-0524)<sup>[17]</sup>, 而其余样品中均未发现 Zn 及其化合物的特征峰。这是由于 Zn 的熔点为 420 °C, 沸点为 907 °C, 前驱体中 Zn 在 700 °C 高温下挥发或呈非晶态<sup>[20]</sup>。此外, Co/C-5~Co/C-2 在  $2\theta=26^\circ$  附近的石墨化碳 (002) 晶面 (PDF 41-1487) 衍射峰表明样品中存在石墨化碳, 但是其低强度和宽化则又表明石墨碳含量较低, 并未形成三维有序结构。而 Co/C-1 和 Co/C-0 在  $2\theta=24^\circ$  附近则存在明显的无定型碳弥散峰。

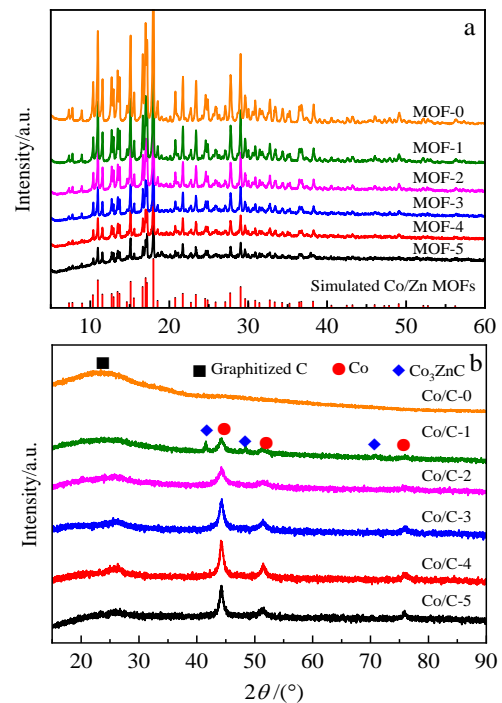


图 2 片状 Co/Zn MOFs 和片状 Co/C 复合材料的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of flaky Co/Zn MOFs (a) and flaky Co/C composites (b)

为进一步研究片状 Co/C 复合材料中碳的石墨化程度, 对其进行拉曼光谱分析, 结果如图 3 所示。复合材料在  $1330\text{ cm}^{-1}$  (D 带) 和  $1580\text{ cm}^{-1}$  (G 带) 处有 2 个明显的特征峰, D 带和 G 带强度比值  $I_D/I_G$  可在一定程度上表征碳材料的石墨化程度。Co/C-0~Co/C-5 的  $I_D/I_G$  值分别为 1.17、1.21、1.22、1.23、1.28 和 1.29, 呈逐渐增大的趋势。Co 在高温下对其周围的无定形碳有良好的催化石墨化效应, 随着 Co 含量的升高, 复合材料中无定形碳逐渐向石墨化碳转变,  $I_D/I_G$  值增大意味着其石墨化程度逐渐增强<sup>[29]</sup>, 这有利于增强复合材料的导电损耗, 进而影响其吸波性能<sup>[21]</sup>。

图 4 为片状 Co/Zn MOFs 前驱体的 SEM 照片。片状 MOFs 前驱体均具有相似的片状结构, 表面光滑平整, 分散状态良好。随着 Co 含量的降低, 前驱体的尺寸逐渐增大, 这是由于  $\text{Zn}^{2+}$  与 2-甲基咪唑的络合能力比  $\text{Co}^{2+}$  强,  $\text{Zn}^{2+}$  相对含量越高, 反应体系的络合速度就越快, 前驱体的尺寸就越大<sup>[20]</sup>。图 5 为片状 Co/C 复合材料的 SEM 照片。与图 4 对比可以发现, 复合材料的表面变得粗糙, 尺寸有所减小。Co/C-5~Co/C-2 仍然保持了规则的片状结构, Co/C-1 中有较多的碎片, 而 Co/C-0 的片状结构则被破坏。

为进一步分析复合材料的微观结构, 图 6 给出了 Co/C-4 的 TEM 照片、选区电子衍射花样和 EDS 元素面扫描照片。可以看出, 复合材料由碳骨架和均匀分布在其中的 Co 纳米粒子组成, 并且由于 Co 在高温下的催化作用, 材料的表面生长了大量的碳纳米管 (CNTs), 这有利于提高复合材料的导电性能、增强导电损耗能力<sup>[23]</sup>。高分辨 TEM 照片中, Co 纳米粒子和周围的石墨化碳构成核壳结构, 其中 0.20 和 0.34 nm 的晶格条纹分别归属

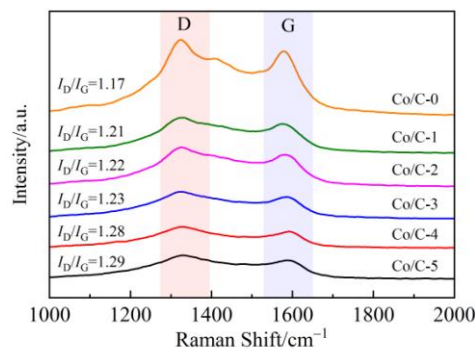


图 3 片状 Co/C 复合材料的拉曼光谱  
Fig.3 Raman spectra of flaky Co/C composites



图 4 片状 Co/Zn MOFs 前驱体的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of flaky Co/Zn MOFs precursors: (a) MOF-5, (b) MOF-4, (c) MOF-3, (d) MOF-2, (e) MOF-1, and (f) MOF-0



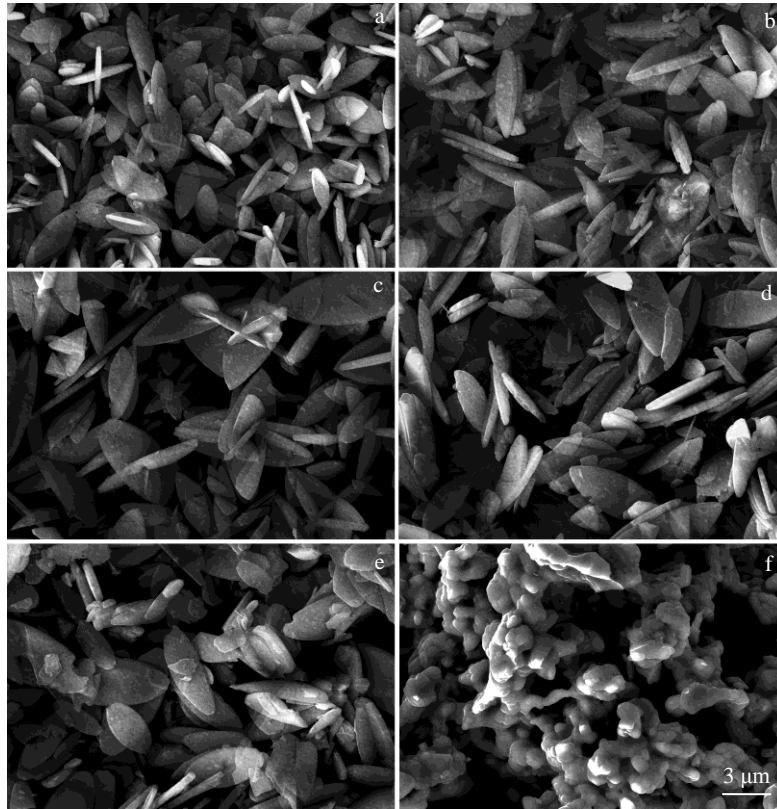


图 5 片状 Co/C 复合材料的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of flaky Co/C composites: (a) Co/C-5, (b) Co/C-4, (c) Co/C-3, (d) Co/C-2, (e) Co/C-1, and (f) Co/C-0

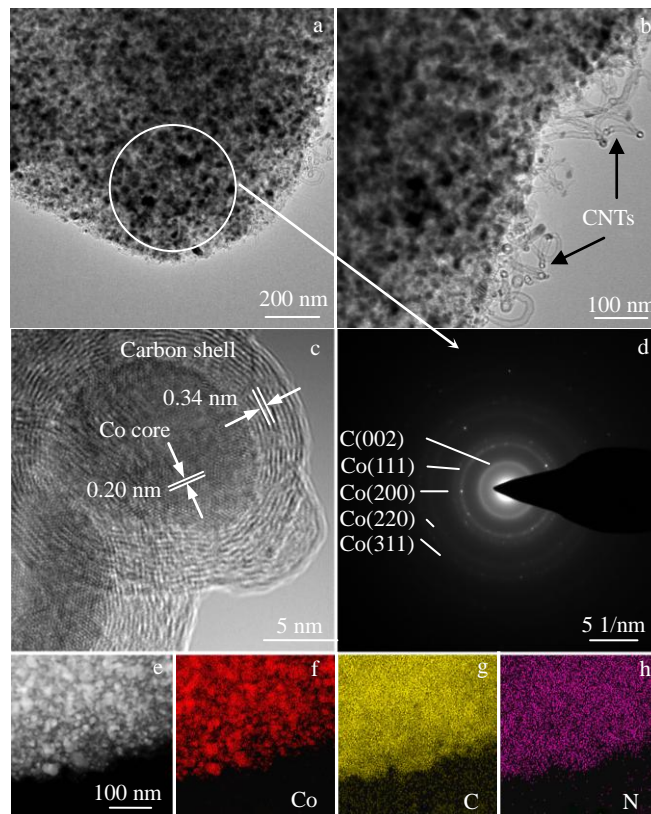


图 6 Co/C-4 的 TEM 照片、选区电子衍射花样及 EDS 元素面扫描照片

Fig.6 TEM images (a-c), SAED pattern (d), and EDS element mappings corresponding to Fig.6e of Co (f), C (g), N (h) for Co/C-4

于金属 Co 和石墨化碳。石墨化碳是由 Co 纳米粒子在高温环境下对无定形碳的催化作用形成,这有助于提高 Co 粒子的抗氧化能力、增强吸波性能<sup>[10]</sup>。图 6a 标记区域的 SAED 结果如图 6d 所示。由内至外的衍射环分别归属于石墨化碳的(002)晶面、Co 的(111)、(200)、(220)和(311)晶面。Co/C-4 对应图 6e 的 EDS 元素面扫描照片如图 6f~6h 所示, Co、C、N 元素分布与样品 TEM 照片图轮廓一致, 其中 Co 主要呈颗粒状分布, 而 C、N 元素则均匀分布。

以 Co/C-4 为例采用 XPS 分析复合材料表面的元素组成及化学价态, 结果如图 7 所示。从图 7a 所示的全谱图可以看出, 复合材料的表面主要由元素 C、N、O、Co 和 Zn 组成。对 C 1s、N 1s 和 Co 2p 高分谱分峰拟合后分别如图 7b~7d 所示。C 1s 谱图中结合能为 284.6、285.2 和 289.1 eV 处的特征峰分别对应 C-C/C=C、C-N、C=O 基团。N 1s 谱图中可以看到吡啶氮、吡咯氮和石墨化氮的特征峰, 结合 C 1s 谱图中存在的 C-N, 可以推断复合材料中 N 元素掺杂到了碳中<sup>[17]</sup>。吡咯氮和吡啶氮原子有利于偶极极化, 而石墨化氮原子有利于导电损耗<sup>[6]</sup>。Co 2p 谱图中存在 Co 和 Co<sup>2+</sup>的特征峰。Co<sup>2+</sup>的存在表明复合材料表面少量 Co 在空气中被氧化或未被完全还原。

## 2.2 磁性能分析

图 8 为片状 Co/C 复合材料的室温磁滞回线。由于

Co/C-0 中不含磁性组分, 因而未测试其静磁性能。Co/C-5~Co/C-1 的饱和磁化强度 ( $M_s$ ) 分别为 47.3、44.5、35.9、16.5 和 5.8 ( $A \cdot m^2$ )  $kg^{-1}$ , 对应的矫顽力 ( $H_c$ ) 分别为  $2.9 \times 10^4$ 、 $2.7 \times 10^4$ 、 $1.8 \times 10^4$ 、 $4.2 \times 10^3$  和  $8.5 \times 10^3 A \cdot m^{-1}$ 。可见, 复合材料的  $M_s$  随着 Co 含量的减小而逐渐降低, 这是由于复合材料的铁磁性主要源于磁性金属 Co。磁性材料及其复合材料的  $H_c$  与晶粒尺寸密切相关, 当复合材料中 Co 的晶粒尺寸小于其单畴临界尺寸 20 nm 时,  $H_c$  随晶粒尺寸的增加而增大<sup>[30]</sup>。由于复合材料中 Co 的平均晶粒尺寸均小于 20 nm, 并随着 Co 含量的降低先减小而后略有升高, 导致复合材料的  $H_c$  呈现先减小后略有增大的趋势。

## 2.3 电磁特性分析

材料介电常数和磁导率的实部 ( $\epsilon'$ 、 $\mu'$ ) 和虚部 ( $\epsilon''$ 、 $\mu''$ ) 分别表示其对电磁波中电能和磁能的储存与损耗能力, 直接影响材料的吸波性能<sup>[2]</sup>。图 9 为片状 Co/C 复合材料的介电常数、介电损耗正切 ( $\tan \delta_\epsilon = \epsilon''/\epsilon'$ )、磁导率和磁损耗正切 ( $\tan \delta_m = \mu''/\mu'$ )。可以看出, 复合材料的  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  随着 Co 含量的降低呈现先增大后减小的趋势, Co/C-4 具有较高的  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  值, 并且均随着频率的升高而逐渐降低, 具有明显的频散特性。 $\tan \delta_\epsilon$  随着 Co 含量的降低先增大后减小, Co/C-4 在整个测试频段内具有较大的  $\tan \delta_\epsilon$  值, 展现出较强的介电损耗能力。材料在微波频

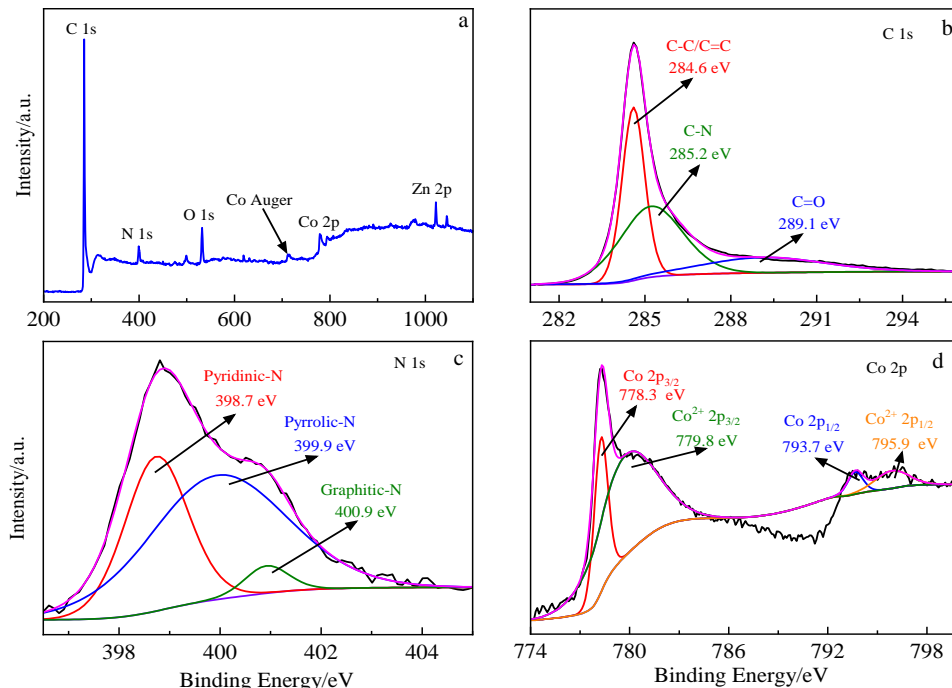


图 7 Co/C-4 的 XPS 图谱

Fig.7 XPS survey spectrum (a), C 1s (b), N 1s (c), and Co 2p (d) spectra of Co/C-4

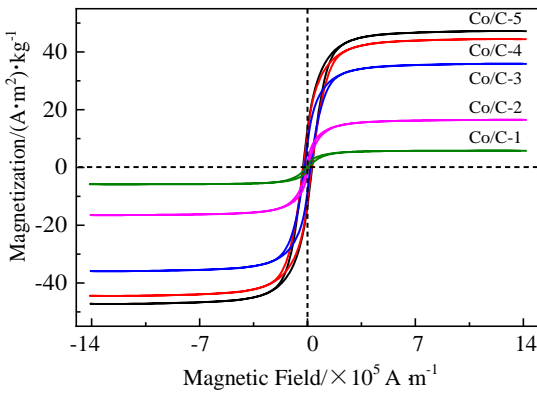


图 8 片状 Co/C 复合材料的磁滞回线

Fig.8 Hysteresis loops of flaky Co/C composites

段的介电损耗主要来自导电损耗和极化损耗<sup>[2]</sup>。随着 Co 含量的增加, 片状 Co/C 复合材料的石墨化程度逐渐增大, 导电性能逐渐增强, 因而导电损耗能力逐渐增强<sup>[14]</sup>。而  $\tan\delta_e$  值随着 Co 含量降低先增大后减小, 这主要是受极化损耗的影响。复合材料中大量的极性基团增强了偶极子极化, 大量的 Co-C、无定形碳-石墨化碳等异质界面增强了界面极化<sup>[13]</sup>。Co 含量较高时, 极化损耗占主导作用, 使得 Co/C-4 表现出较强的介电损耗能力。从图 9d、9e 可见, 复合材料的  $\mu'$  值在 1 附近波动, 并随着频率的增加逐渐减小,  $\mu''$  值约在 0~0.1 之间波动, 各样品的  $\mu'$  和  $\mu''$  值比较接近。  $\tan\delta_m$  变化规律与  $\mu''$  相似, 各样品的  $\tan\delta_m$  值约在 0.1 以下。复合材料较弱的磁损耗性能,

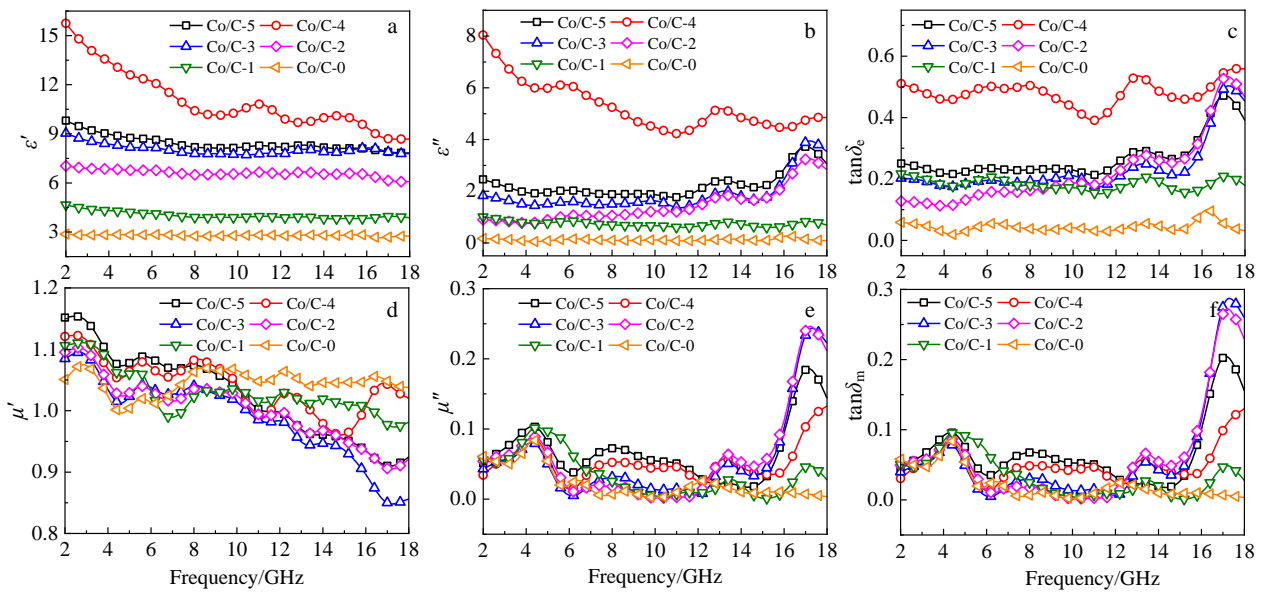


图 9 片状 Co/C 复合材料的复介电常数、介电损耗正切、磁导率和磁损耗正切

Fig.9 Permittivity  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  (a, b), dielectric loss tangent  $\tan\delta_e$  (c), permeability  $\mu'$ ,  $\mu''$  (d, e), and magnetic loss tangent  $\tan\delta_m$  (f) of flaky Co/C composites

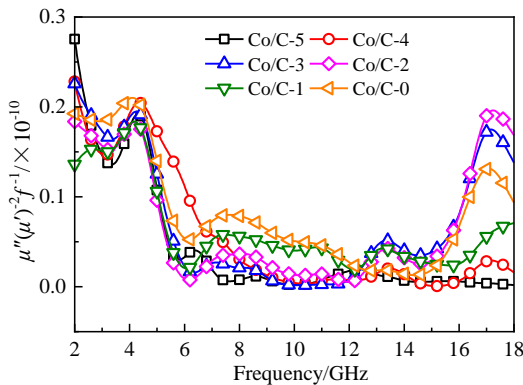


图 10 片状 Co/C 复合材料的  $\mu''(\mu')^2f^{-1}$  随频率变化曲线

Fig.10 Variation of  $\mu''(\mu')^2f^{-1}$  with frequency of flaky Co/C composites

是由于其中磁性组分 Co 的相对含量较低导致的。材料在微波频段的磁损耗主要源于涡流损耗和自然共振<sup>[1]</sup>, 其中涡流损耗可由  $\mu''(\mu')^2f^{-1}$  随频率变化曲线判定, 如果材料的磁损耗全部来源于涡流损耗, 则其值恒定, 不随频率变化<sup>[17]</sup>。图 10 为片状 Co/C 复合材料的  $\mu''(\mu')^2f^{-1}$  值随频率变化曲线。可以看出, 各样品的  $\mu''(\mu')^2f^{-1}$  值均随着频率的变化而波动, 表明复合材料的磁损耗来源于涡流损耗和自然共振,  $\tan\delta_m$  在 4 和 8 GHz 的共振峰也进一步证实了自然共振的存在。

### 2.4 吸波性能分析

材料的吸波性能可通过反射率 ( $RL$ ) 来评价。根据传输线理论, 当均匀平面电磁波垂直入射到理想导体为基底的单层吸波体时, 其对电磁波的反射率  $RL$  可表示为<sup>[31,32]</sup>:



$$RL = 20\lg|(Z_{in} - 1)/(Z_{in} + 1)| \quad (1)$$

$$Z_{in} = \sqrt{\mu_r/\epsilon_r} \tanh(j(2\pi fd/c)\sqrt{\mu_r\epsilon_r}) \quad (2)$$

其中,  $Z_{in}$  为吸波体的输入阻抗,  $c$  为光速,  $f$  是电磁波的频率,  $d$  为吸波体厚度。通常将反射率小于  $-10$  dB 的带宽称为有效带宽, 此时 90% 的电磁波能量被损耗吸收。

图 11 为片状 Co/C 复合材料在不同厚度下的反射率。可以看出, 复合材料的吸波性能随着 Co 含量的降低先增强, 而后逐渐减弱。Co/C-5 在厚度为 1.34~4.0 mm 时有小于  $-10$  dB 的反射率, 厚度为 1.75 mm 时在 15.9 GHz 处达到最小反射率  $-50.89$  dB。Co/C-4 的吸波性能有所增强, 在 1.22~4.0 mm 厚度范围内具有小于  $-10$  dB 的反射率, 厚度为 2.11 mm 时达到最小反射率  $-23.09$  dB。Co/C-3 与 Co/C-2 尽管存在小于  $-10$  dB 的反射率, 但均集中在 12~18 GHz 的高频区域。Co/C-1 与 Co/C-0 的吸波性能较弱, 在测试频段内均未达到有效反射率  $-10$  dB。此外, Co/C-5 在厚度为 1.86 mm 时最大有效带宽为 4.76 GHz, 随着复合材料中 Co 含量的降低, Co/C-4 在厚度为 1.62 mm 时最大有效带宽达到 4.96 GHz, Co/C-3 的最大有效带宽较小, 仅为 3.70 GHz, 而 Co/C-2 的最大有效带宽可达到 5.16 GHz, 但相应的厚度也增大到 2.16 mm。因此综合上述, Co/C-4 表现出有较为

优异的吸波性能。此外, 从图 11 中还可以看出, 随着厚度的增加, 复合材料的反射率峰值频率逐渐向低频移动, 这符合 1/4 波长模型:

$$d_m = c/4f_m Re(\mu_r\epsilon_r) \quad (3)$$

其中,  $t_m$  和  $f_m$  分别是吸波涂层的涂层厚度和该厚度下反射率峰值对应的峰值频率。选取 Co/C-4 为例进行分析。图 12a 为 Co/C-4 在不同厚度下的反射率, 图 12b 为计算得到的 Co/C-4 在不同频率下 1/4 波长匹配厚度 (标记为  $d^{cal}$ )。图中的红色圆点为直接通过图 12a 中的反射率峰值得到的峰值频率与匹配厚度的交点 (标记为  $d^{sim}$ )。从图中可以看出,  $d^{sim}$  的值与  $d^{cal}$  曲线基本吻合, 表明 1/4 波长模型可以较好地解释 Co/C-4 优异的吸波性能。

良好的阻抗匹配和较强的衰减能力是决定材料吸波性能的 2 个重要因素, 前者保证了更多的入射电磁波能够进入到吸波体内部而不被反射, 后者保证了进入吸波体的电磁波能被有效地损耗衰减<sup>[11]</sup>。材料对电磁波的衰减能力可用衰减常数  $\alpha$  表示<sup>[24]</sup>:

$$\alpha = \frac{\sqrt{2}\pi f}{c} \cdot \sqrt{\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon' + \sqrt{(\mu'^2 + \mu''^2)(\epsilon'^2 + \epsilon''^2)}} \quad (4)$$

图 13 为片状 Co/C 复合材料的衰减常数  $\alpha$ 。Co/C-1 与 Co/C-0 的衰减常数在整个测试频段内均较小, 对电磁波的损耗能力较弱。而 Co/C-5~Co/C-2 的衰减常数随着频率的升高而逐渐增强, 在高频区域具有更优的衰减

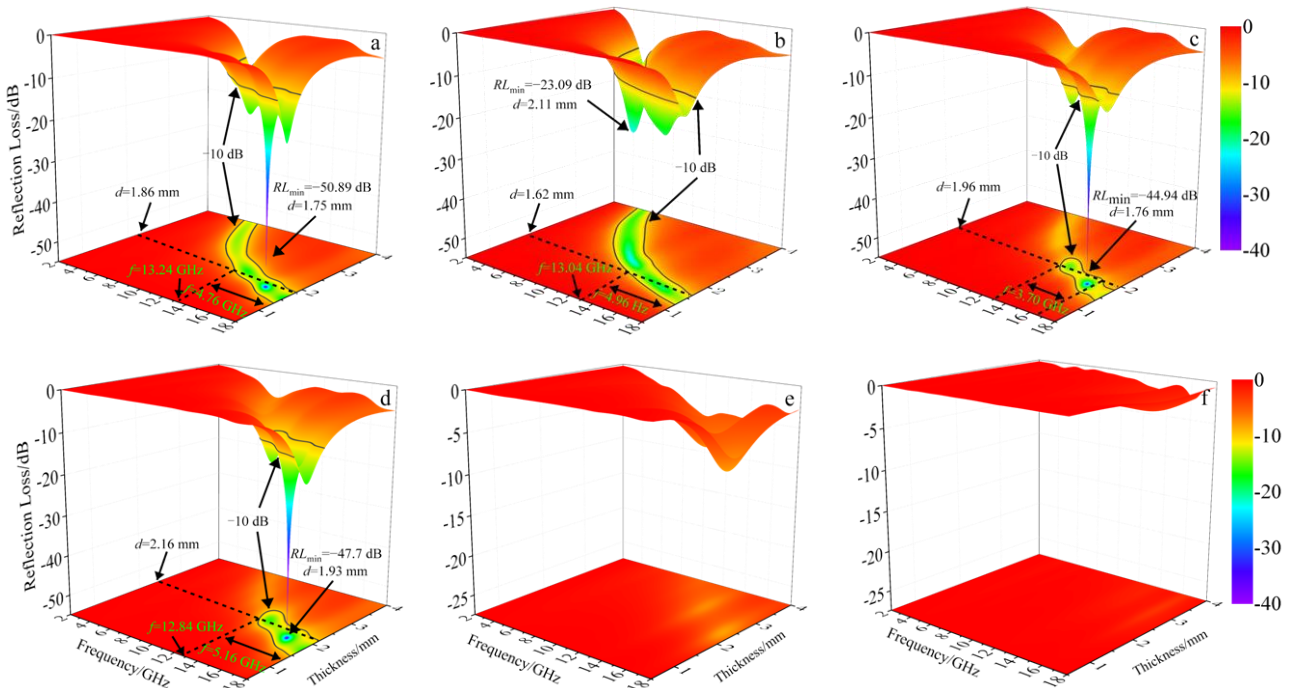


图 11 片状 Co/C 复合材料的反射率

Fig.11 Reflection loss of flaky Co/C composites: (a) Co/C-5, (b) Co/C-4, (c) Co/C-3, (d) Co/C-2, (e) Co/C-1, and (f) Co/C-0

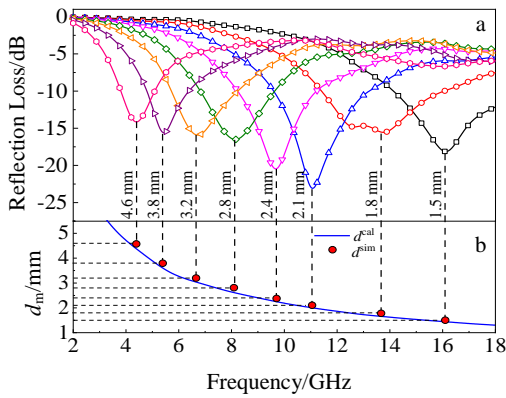


图 12 Co/C-4 在不同厚度下的反射率和 1/4 波长匹配厚度曲线  
 Fig.12 Reflection loss at different thicknesses (a) and quarter wavelength matching thickness (b) of sample CO/C-4

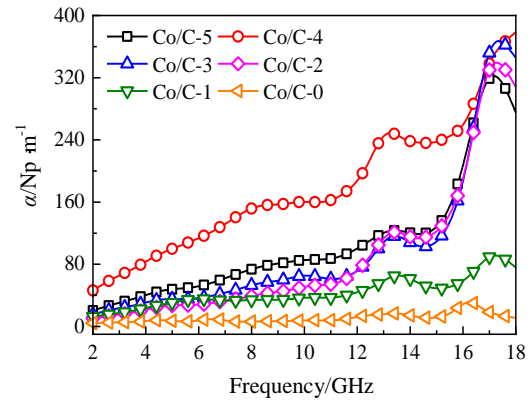


图 13 片状 Co/C 复合材料的衰减常数  
 Fig.13 Attenuation constants  $\alpha$  of flaky Co/C composites

性能。随着 Co 的含量的降低, 复合材料的衰减常数呈现先增大后减小的趋势, Co/C-4 具有较大的衰减常数, 这与复合材料介电损耗的变化规律一致, 表明复合材料对电磁波的衰减能力主要由介电损耗决定。Co/C-3 和 Co/C-2 的衰减常数与 Co/C-5 接近, 而其吸波性能却

明显劣于后者, 这是由于材料的吸波性能还受阻抗匹配性能的影响。

材料的阻抗匹配性能可用阻抗匹配因子  $\Delta$  表示为  $\Delta = |\sinh^2(Kfd) - M|$ , 其中  $K$  和  $M$  由吸波材料的  $\epsilon_r$  和  $\mu_r$  决定<sup>[18]</sup>。  $\Delta$  值越接近 0, 材料的阻抗匹配性能越好。图 14 为片状 Co/C 复合材料的  $\Delta$  值分布图。可以看出, Co/C-3

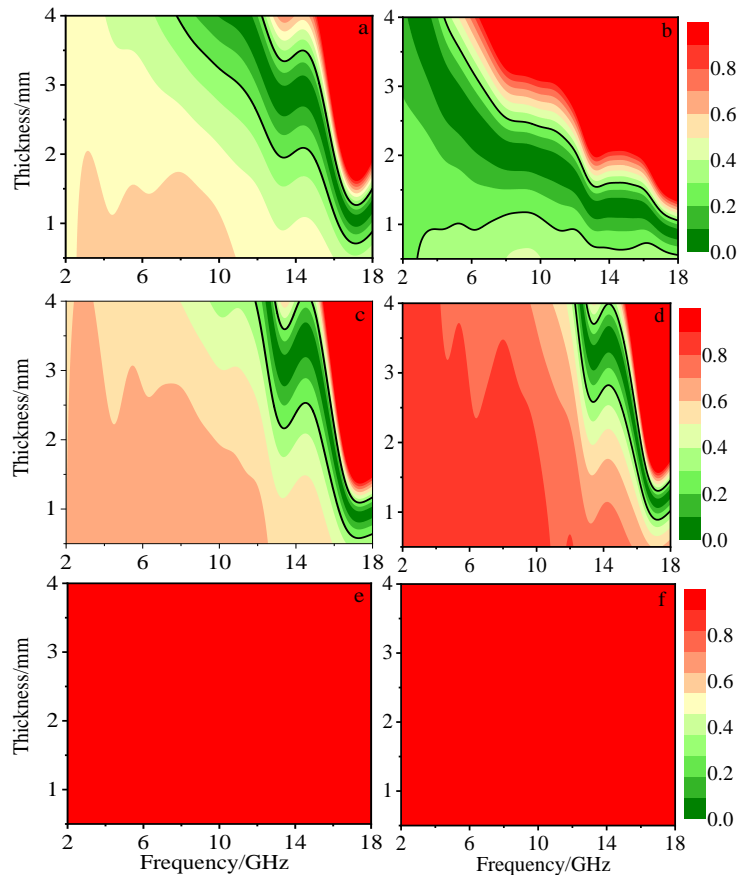


图 14 片状 Co/C 复合材料的  $\Delta$  值分布图

Fig.14 Calculated  $\Delta$  value maps of flaky Co/C composites: (a) Co/C-5, (b) Co/C-4, (c) Co/C-3, (d) Co/C-2, (e) Co/C-1, and (f) Co/C-0



表 1 本研究及文献报道的 MOFs 衍生的 Co/C 复合材料吸波性能对比

Table 1 Comparison of microwave absorption properties of Co/C composites derived from MOFs reported in the literature

Sample	Filling ratio, $\omega/\%$	Minimum reflection loss		Maximum effective bandwidth ( $RL \leq -10$ dB)		Ref.
		Thickness/mm	$RL/\text{dB}$	Thickness/mm	Bandwidth/GHz	
C@Co/C nanocages	25	2.20	-53.50	2.20	4.40	[4]
Co/C	30	2.10	-39.60	2.00	3.80	[13]
Cuboid Co/ZnO/C	30	3.00	-52.60	3.00	4.90	[15]
CoZn/N-doped C	30	1.50	-53.20	2.00	5.30	[17]
Flaky Co/C/CNTs	20	1.50	-21.80	1.50	4.50	[19]
Co@CNTs	30	1.80	-49.20	1.80	5.10	[23]
Co/C	20	1.60	-51.60	2.00	3.80	[24]
C/Co	50	1.90	-32.40	1.90	5.20	[25]
Porous Co/C	40	2.50	-35.30	2.50	5.80	[33]
Co/CNTs	30	2.50	-49.20	2.50	4.20	[34]
Hollow Co/C	30	2.00	-31.30	2.00	4.40	[35]
Co/C-4	30	2.11	-23.09	1.62	4.96	This work

和 Co/C-2 中  $\Delta < 0.3$  的区域 (黑线标记的绿色区域) 集中在高频区域, 这与其有效反射率的分布一致, 而 Co/C-5 中  $\Delta < 0.3$  的区域较大, 覆盖到更低的频率范围, Co/C-1 和 Co/C-0 则未见  $\Delta < 0.3$  的区域, 阻抗匹配性能较弱。Co/C-4 中  $\Delta < 0.3$  的区域面积最大, 在整个测试频段和较大的厚度范围内具有较好的阻抗匹配性能。综合上述, Co/C-4 优异的吸波性能主要归因于较强的电磁波衰减能力和良好的阻抗匹配性能。

将本研究制备的片状 Co/C 复合材料与文献报道的 MOFs 衍生的 Co/C 复合材料吸波性能进行对比分析, 结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 尽管均为 Co、Zn 基 MOFs 衍生得到碳基复合材料, 各材料的吸波性能差别较为明显。本研究制备的片状 Co/C 复合材料填充比例处于较低的水平, 这主要得益于其具有的二维片状结构增强的介电损耗性能。片状 Co/C 的最小反射率指标并不突出, 但其在较小的厚度下具有较大的有效带宽, 优于所列大部分材料, 展现出较强的轻薄宽频吸收特性, 综合吸波性能与其他所列材料具有比较优势。

### 3 结 论

1) 采用高温热解片状 Co/Zn 双金属 MOFs 的方法合成了片状 Co/C 复合材料。

2) 双金属 MOFs 中 Co/Zn 摩尔比对复合材料吸波性能有显著的影响。随着 Co 含量的降低, 复合材料中碳组分的石墨化程度逐渐降低, 铁磁特性逐渐减弱, 吸波性能则先增强后减弱。当填充比例为 30% (质量分数)、Co/Zn 摩尔比为 4:1 时片状 Co/C 复合材料具有最佳吸波性能, 厚度为 2.11 mm 时最小反射率为 -23.09 dB, 厚度为 1.62 mm 时有效带宽达到 4.96 GHz。

3) 磁性 Co 粒子和碳骨架的协同作用增强了导电损耗和界面极化损耗, 改善了阻抗匹配性能, 使得复合材料具有良好的吸波性能, 在吸波材料领域展现出广阔的应用前景。

### 参考文献 References

- [1] Liu T, Xie X B, Pang Y *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2016, 4(8): 1727
- [2] Liu P J, Yao Z J, Zhou J T *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2016, 4(41): 9738
- [3] Zeng X J, Cheng X Y, Yu R H *et al.* *Carbon*[J], 2020, 168: 606
- [4] Liu P B, Gao S, Wang Y *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2020, 381: 122 653
- [5] Liang X H, Liu W, Cheng Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 749: 887
- [6] Liu P B, Zhang Y Q, Yan J *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2019, 368: 285
- [7] Liu P B, Gao S, Wang Y *et al.* *Carbon*[J], 2020, 170: 503
- [8] Wei H Y, Zhang Z P, Hussain G *et al.* *Applied Materials Today*[J], 2020, 19: 100 596
- [9] Bai H T, Yin P F, Lu X *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2020, 32: 25 577
- [10] Zhang Xueke(张雪珂), Xiang Jun(向 军), Wu Zhipeng(吴志鹏), *et al.* *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2017, 32(12): 1299
- [11] Ge C Q, Wang L Y, Liu G *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2018, 767: 173
- [12] Shu J C, Yang X Y, Zhang X R *et al.* *Carbon*[J], 2020, 162: 157
- [13] Qiang R, Du Y C, Chen D T *et al.* *Journal of Alloys and*

- Compounds*[J], 2016, 681: 384
- [14] Wang Y L, Yang S H, Wang H Y *et al. Carbon*[J], 2020, 167: 485
- [15] Liao Q, He M, Zhou Y M *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(34): 29 136
- [16] Ouyang J, He Z L Zhang Y *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2019, 11(42): 39 304
- [17] Feng W, Wang Y M, Chen J C *et al. Journal of Materials Chemistry C*[J], 2018, 6(1): 10
- [18] Liu D W, Qiang R, Du Y C *et al. Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2018, 514: 10
- [19] Xu X Q, Ran F T, Fan Z M *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2019, 11(14): 13 564
- [20] Pan J J, Xia W, Sun X *et al. Applied Surface Science*[J], 2020, 512: 144 894
- [21] Xu H L, Yin X W, Zhu M *et al. Carbon*[J], 2019, 142: 346
- [22] Xu H L, Yin X W, Fan X M *et al. Carbon*[J], 2019, 148: 421
- [23] Liang C, Yu Y, Chen C L *et al. Dalton Transactions*[J], 2018, 47(33): 11 554
- [24] Huang L N, Liu X F, Yu R H. *Particle & Particle Systems Characterization*[J], 2018, 35(8): 1 800 107
- [25] Liu W, Pan J J, Ji G B *et al. Dalton Transactions*[J], 2017, 46(11): 3700
- [26] Zeng X J, Yang B, Zhu LY *et al. RSC Advances*[J], 2016, 6(107): 105 644
- [27] Huang L N, Chen C G, Li Z J *et al. Nanotechnology*[J], 2020, 31(16): 162 001
- [28] Liu J L, Zhao Z H, Zhang L M. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2020, 32: 25 562
- [29] Carlo F A, John R. *Physical Review B*[J], 2000, 61(20): 14 095
- [30] Gong W, Li H, Zhao Z R *et al. Journal of Applied Physics*[J], 1991, 69(8): 5119
- [31] Yu J J, Pan S K, Cheng L C *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2021, 50(2): 437
- [32] Gao Jing(高 静), Ma Zhijun(马志军), Zhang Qi(张 琪) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(7): 2524
- [33] Lu Y Y, Wang Y T, Li H L *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(24): 13 604
- [34] Xiao X Y, Zhu W J, Tan Z *et al. Composites Part B: Engineering*[J], 2018, 152: 316
- [35] Li Z N, Han X J, Ma Y *et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2018, 6(7): 8904

## Effects of Co Content on Microwave Absorption Property of MOFs-Derived Flaky Co/C Composites

Ge Chaoqun<sup>1</sup>, Wang Liuying<sup>1</sup>, Liu Gu<sup>1</sup>, Mu Yajun<sup>2</sup>, Wang Long<sup>1</sup>, Xu Kejun<sup>1</sup>, Wang Weichao<sup>1</sup>

(1. Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China)

(2. No. 96964 Unit of PLA, Zhangjiakou 075100, China)

**Abstract:** Metal-organic framework (MOFs)-derived magnetic metal/carbon composites have shown tremendous potential for lightweight microwave absorption materials. Flaky Co/C composites were synthesized by pyrolysis process using two-dimensional flaky Co/Zn bimetallic MOFs as precursors. The effects of Co/Zn molar ratios in the precursor on the morphology structure, graphitization degree, magnetic properties and microwave absorption properties of the composites were investigated. The results show that Co nanoparticles are uniformly distributed in the carbon framework. As the Co content decreases, the graphitization degree of carbon components in composites decreases, and the magnetic properties are weakened. The microwave absorption properties of flaky Co/C composites are first enhanced and then weakened with the decrease of Co content. The composite with the filling ratio of 30 wt% and Co/Zn molar ratio of 4:1 shows the best microwave absorption properties. The minimum reflection loss (*RL*) of -23.09 dB is achieved at 10.8 GHz with the thickness of 2.11 mm. The maximum effective bandwidth ( $RL \leq -10$  dB) reaches 4.96 GHz with the thickness of 1.62 mm. The excellent microwave absorption performance of composites is mainly due to the synergistic effects of uniformly distributed magnetic Co nanoparticles and carbon frameworks, which enhances the conduction loss and interfacial polarization and improves the impedance matching.

**Key words:** metal organic frameworks; magnetic properties; impedance matching; microwave absorption property