

双金属MOFs微波吸收材料的制备与性能研究

甘玉玲¹, 陈圆圆¹, 张 蕾¹, 赵 鹏¹, 张 星^{1,2*}

¹兴义民族师范学院物理与工程技术学院, 贵州 兴义

²黔西南州微纳功能材料重点实验室, 贵州 兴义

收稿日期: 2025年6月16日; 录用日期: 2025年7月9日; 发布日期: 2025年7月15日

摘要

金属 - 有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)是一种有效的吸波材料, 其中双金属的协同作用有益于提高材料的吸波性能。本文利用溶液法制备了以2-甲基咪唑为有机配体的具有较稳定吸收带宽的CoNi/C微波吸收材料。在与30%石蜡混合下制样, 对该材料微波吸收开展研究。调控金属比例, 探究金属掺杂量以及不同热解温度对材料吸波性能的影响。采用扫描电子显微镜对样品形貌进行表征发现在热解温度为700°C下有较规则形貌, 在2~18 GHz的频率范围测试样品的微波吸收性能, 解析其相关性能。

关键词

磁性, 双金属, MOFs

Study on the Preparation and Performance of Bimetallic MOFs Microwave Absorbing Materials

Yuling Gan¹, Yuanyuan Cheng¹, Lei Zhang¹, Peng Zhao¹, Xing Zhang^{1,2*}

¹College of Physics and Engineering Technology, Minzu Normal University of Xingyi, Xingyi Guizhou

²Key Laboratory for Micro-Nano Functional Materials of Qianxinan, Xingyi Guizhou

Received: Jun. 16th, 2025; accepted: Jul. 9th, 2025; published: Jul. 15th, 2025

Abstract

Metal-Organic Frameworks (MOFs) are effective wave-absorbing materials, and the synergistic effect of bimetallic components is beneficial for enhancing their microwave absorption performance. In this study, a CoNi/C microwave-absorbing material with a relatively stable absorption bandwidth was synthesized via a solution method using 2-methylimidazole as the organic ligand. Samples were

*通讯作者。

prepared by mixing the material with 30% paraffin, and their microwave absorption properties were investigated. The effects of metal ratio, doping amount, and pyrolysis temperature on the material's absorption performance were explored. Scanning electron microscopy (SEM) characterization revealed that the sample pyrolyzed at 700°C exhibited a more regular morphology. The microwave absorption performance of the samples was tested in the 2~18 GHz frequency range, and the related properties were analyzed.

Keywords

Magnetic, Bimetal, MOFs

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

吸波材料，作为一类具备特殊功能的材料，能够凭借多种损耗机制来削弱入射的电磁波。其作用原理在于有效地吸收电磁波，并将所吸收的电磁能转化为其他形式的能量进而耗散掉[1]。传统的微波吸收材料，在合成路径方面已较为成熟，然而其在衰减电磁波时，损耗机制相对单一，且众多传统吸波材料依据特定的电磁损耗机制进行设计，这导致了诸如材料阻抗匹配程度较低、电磁参数不匹配、材料厚度以及结构设计存在局限、吸收带宽较窄等一系列问题，严重制约了材料的吸波性能[2]，使其难以达成当下对于吸波材料所提出的“薄、轻、宽、强”的严苛要求[3] [4]。

当电磁波从自由空间传播至吸波材料的界面时，由于传播介质发生了改变，原本传播的电磁波会转变为反射波、吸收波以及透射波[5]。而进入到材料内部的电磁波，则会通过多种损耗机制逐渐衰减[6]。具备出色吸波性能的吸波材料需要满足以下两个关键特性：其一为衰减特性，即进入材料内部的电磁波，能够在材料内部各类损耗机制的共同作用下，被充分吸收并耗散掉；其二是阻抗匹配特性，从自由空间传播到材料的电磁波，应尽可能最大限度地进入材料内部，以保障吸波过程的高效性。材料的阻抗匹配特性和衰减特性由相对复介电常数($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$)和相对复磁导率($\mu_r = \mu' - j\mu''$)决定。其中，吸波材料对电磁波电能和磁能的存储和耗散能力可被 ϵ_r 和 μ_r 的实部(ϵ' 、 μ')和虚部(ϵ'' 、 μ'')这四个电磁参数反映[7] [8]。

双金属有机骨架(英文全称为 Bimetallic Metal Organic Frameworks，简称为 B-MOFs)，是由有机配体与金属离子或者金属簇经过自组装形成的晶态多孔材料[9]。在惰性气氛环境下，对其进行高温煅烧，能够得到金属/碳复合材料，也就是 MOFs 衍生物。这种衍生物能够有效地继承 MOFs 本体比表面积大、金属活性位点均匀分布的优势。且因其独特的结构可调性、多种损耗机制间的协同效应以及高稳定性，使其成为新型吸波材料研究的热门方向，在气体吸附与催化、储能等诸多方面有着广泛应用。通过金属协同效应以及结构上的创新，在微波吸收领域呈现出宽频、轻量以及高稳定性的显著优势。双金属 MOFs 的高比表面积和复杂的孔隙结构有助于增强材料的电磁损耗，提高吸波效率[10]。而双金属 MOFs 通过组分协同、结构可调等优点，为高效吸波材料设计提供了新思路，尤其适合解决单一组分材料频带窄、损耗机制单一等问题[11]。

2. 实验部分

2.1. 试剂

六水合硝酸镍(Ni(NO₃)₂·6H₂O)购于天津市福晨化学试剂厂、六水合硝酸钴(Co(NO₃)₂·6H₂O)购于国药

集团化学试剂有限公司、2-甲基咪唑购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司，甲醇购于四川西陇科学有限公司、无水乙醇购于重庆川东化工有限公司，所用试剂均为分析纯。

2.2. CoNi/C 材料制备

采用操作简便的溶液法来制备 CoNi@C 吸波材料。实验选用 2-甲基咪唑作为有机配体，以六水合硝酸钴和六水合硝酸镍作为原料，设置钴与镍物质的量之比分别为 2:1。具体制备步骤如下：取适量六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，将其溶解于甲醇中，使用磁力搅拌器搅拌，促使其充分溶解；把有机配体 2-甲基咪唑同样溶解于甲醇，利用磁力搅拌器持续搅拌。将上述两种溶液混合在一起，混合后继续搅拌 1 小时，把所得的混合溶液放置在室温环境下，在避光条件下静置 24 小时。之后，通过离心操作，并用甲醇多次洗涤沉淀物，洗涤完毕后进行干燥处理，由此得到紫色的 ZIF-67 (2-甲基咪唑钴)材料。下一步，将 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在乙醇里，再与之前干燥并研磨好的 ZIF-67 粉末按照特定比例混合均匀并搅拌，随后用乙醇多次洗涤该混合物，接着进行离心操作，完成后将产物置于 60℃ 的环境下干燥，干燥结束后收集产物并再次研磨，至此得到所需的前驱体 ZIF-67@Ni。最后，把 ZIF-67@Ni 前驱体粉末放置到管式炉内，在氩气保护氛围下进行热解反应，热解过程分别在 600℃、700℃、800℃ 的温度环境中进行。

2.3. 分析与测试

利用扫描电子显微镜(SEM)对样品微观形貌进行观测，直观地获取样品的外观形态。样品电磁参数由矢量网络分析仪进行采集，简称为 VNA (Vector Network Analyzer)。实验过程中，将实验所得样品与石蜡混合制样，进行压片，将样品制备为环状，最后利用矢量网络分析仪测量其电磁参数。

3. 结果与讨论

3.1. 样品形貌表征

图 1 为 SEM 表征样品形貌，测试在热解温度为 600℃、700℃ 以及 800℃ 时样品形貌。如图 1(a)所示，在热解温度为 600℃ 时，制备的 CoNi/C 复合材料整体形貌呈现团聚，没有较为规则的形貌。如图 1(b)所示，在热解温度为 700℃ 时，制备的 CoNi/C 材料有着较为规则的形貌。如图 1(c)所示，在热解温度为 800℃ 时，制备的 CoNi/C 材料有着较清晰的形貌轮廓，但材料整体仍呈现聚集的情况。

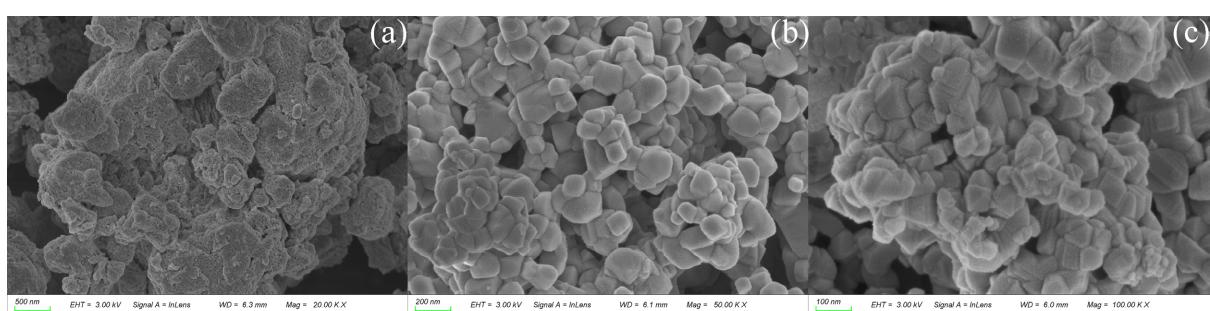


Figure 1. SEM images of CoNi@C ((a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C)

图 1. CoNi@C 的 FE-SEM 图像((a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C)

3.2. 样品吸波性能分析

为测试样品的微波吸收性能，将在不同温度下热解所得 CoNi@C 材料样品在 30% 石蜡混合下制样，在频率范围为 2~18 GHz 内进行电磁波吸收测试。得到样品的复介电常数($\varepsilon_r = \varepsilon' - j\varepsilon''$)和复磁导率($\mu_r = \mu' - j\mu''$)，吸波材料电磁参数与频率关系主要反应材料在不同频率下对电磁波吸收能力与损耗机制

等。若 $\varepsilon'' \gg \mu''$, 则介电损耗占主导; 若 $\mu'' \gg \varepsilon''$, 则磁损耗占主导。如果二者均显著, 则为协同损耗。如 ε' 较高, 代表材料有较强的能量储存能力。

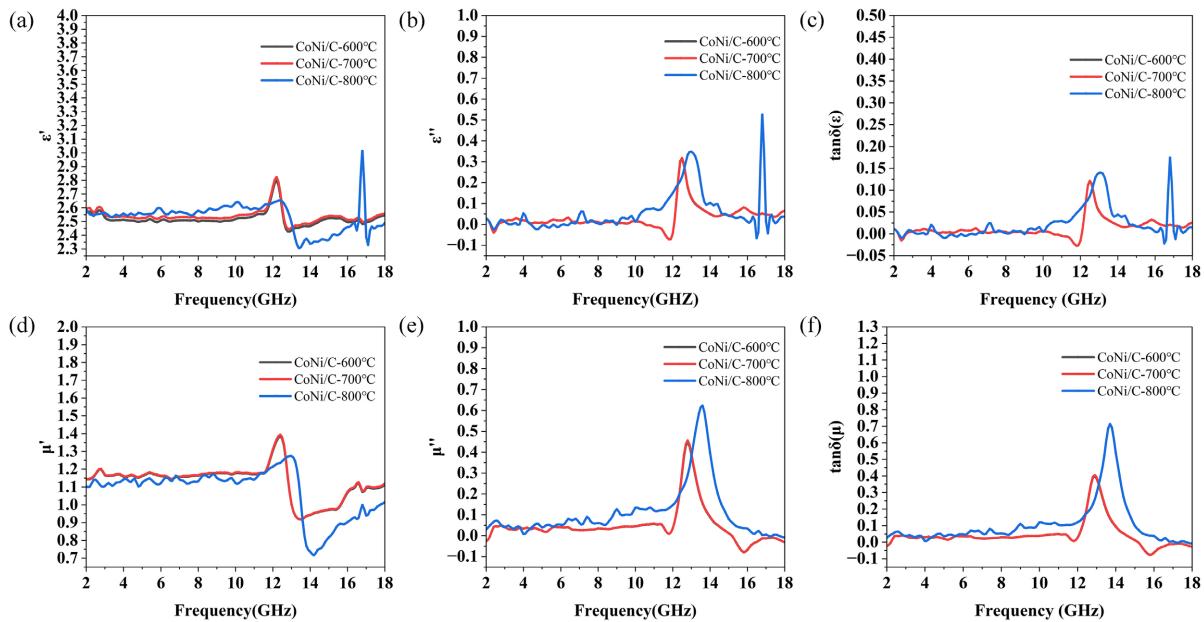


Figure 2. CoNi@C Frequency dependence of electromagnetic parameters of composites

图 2. CoNi@C 复合材料电磁参数的频率依赖性

热解温度对 CoNi/C 复合材料的电磁参数有重要影响。由图 2(a) ε' 值图像可知, CoNi/C-700 的 ε' 在三个样品中较高, 说明该材料具有最高的能量储存能力。当电磁波频率与极化弛豫时间相适配时, 界面极化很可能导致 ε' 呈现尖峰, 即材料测试所得介电实部显著升高, 图像中表现为尖峰。图 2(b) 中 CoNi/C-600、CoNi/C-700 和 CoNi/C-800 的 ε'' 值 CoNi/C-700 的 ε'' 值最高, 原因在于材料的导电性因为较好的石墨化程度得到提升。此外 CoNi/C-600 和 CoNi/C-700 复合材料在 12.4 GHz 附近有一弛豫峰, CoNi/C-800 复合材料分别在 13 GHz 和 16.8 GHz 附近有两明显弛豫峰。该弛豫尖峰的出现主要可能是由于界面极化、缺陷诱导的极化等因素造成, 同时表明复合材料在高频段的介电损耗情况。图 2(b)与图 2(c)可知, 其 ε'' 和介电正切值 $\tan\delta(\varepsilon)$ 图像呈现出具有相似的整体趋势, 表示所制备的复合材料的极化损耗能力较好。

μ' 图像如图 2(d)所示, CoNi/C-600、CoNi/C-700 和 CoNi/C-800 的 μ' 值在整体图像的其值随频率的增加呈现降低, 导致这一现象出现的原因可能是因为磁矩的弛豫过程带来的影响。从图 2(e)和图 2(f)中可知, CoNi/C 复合材料的 μ'' 值和 $\tan\delta\mu$ 值具有明显的共振峰, 表明在 2~18 GHz 频率内材料内部存在多种磁损耗机制。此外, 从图 2(c)和图 2(f)中的数值可以发现, $\tan\delta(\mu)$ 值明显大于 $\tan\delta(\varepsilon)$ 值, 这表明磁损耗是材料微波吸收过程中的主要损耗机制。

解析由矢量网络分析仪测试所得样品电磁参数, 绘制材料吸波二维图及三维图。由其二维图可直观得到材料反射损耗(RL)值、频率、最佳带宽为及最佳带宽厚度等信息。三维 RL 图直观看到在整个频率测试及范围内样品在某点的吸收状态, 直观展现材料在某一位点有着较好的吸收强度。

如图 3 所示, 在钴镍物质的量之比为 2:1, 热解温度为 600°C, 其 RL 值可达到 -40.9492 dB, 频率为 12.6 GHz, 最佳带宽为 1.2 GHz, 最佳带宽对应厚度为 9.97 mm; 热解温度为 700°C, 其 RL 值可达到 -45.1986 dB, 在 12.6 GHz 附近有一强吸收点, 最佳带宽为 1.2 GHz, 最佳带宽厚度为 9.9 mm; 热解温度为 800°C, 材料的 RL 值可达到 -34.4965 dB, 在 12.8 GHz 附近有一强吸收点, 最佳带宽为 2.4 GHz, 最

佳带宽对应厚度为 9.99 mm。

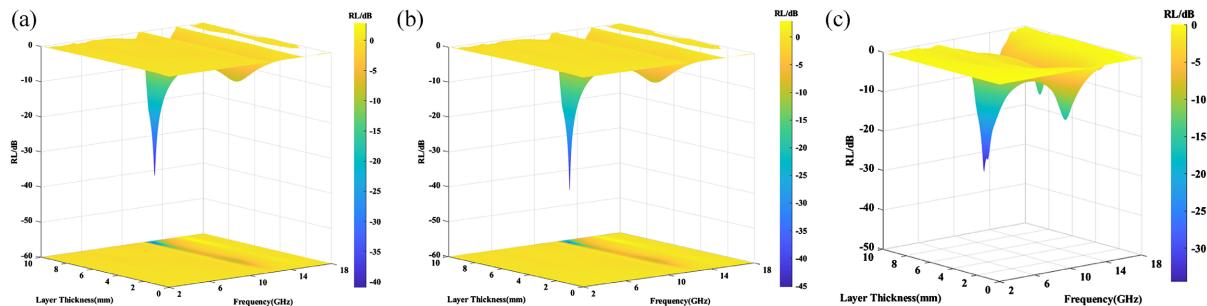


Figure 3. 3D RL plots as a function of the frequency and thickness for the CoNi/C
图 3. CoNi/C 的 RL 随频率和厚度的三维曲线

双金属 MOFs 凭借其结构可调性、高比表面积及磁 - 电协同效应，在微波吸收领域具有强大的优势。由传统电磁吸收理论可知，吸波材料既需要充足的电磁衰减能力，也需要优良的阻抗匹配[12]。随着热解温度的变化，制备材料的石墨化程度也随之发生变化，这将影响材料的导电性能。另外，Co/C、Ni/C 等界面区域和碳材料的缺陷区域等均可在外加电磁场的影响下成为极化中心，诱导强偶极子极化的发生；磁性 Co、Ni 双金属的引入和碳骨架的协同作用以及纳米粒子间的磁耦合也有利于磁损耗的增强[13]。

4. 结论

采用简便的溶液法通过设计调控磁性金属间的掺杂比例，制备双金属 MOFs 复合材料，探究了热解条件下对材料吸波性能的影响。热解温度对复合材料吸波性能有显著的影响，随温度增加，吸波性能先增加后减少，热解温度为 700℃ 时有最佳吸波性能，最小反射率为 -45.20 dB，厚度为 9.9 mm 时有效带宽达到 1.2 GHz。磁性 Co、Ni 双金属的引入和碳骨架的协同作用，使得制备的材料对电磁波的衰减能力有所提升，材料整体的吸波性能得到提高。

致 谢

感谢贵州省 2023 年大学生创新创业训练计划项目对本研究的资助，感谢项目指导老师张星教授对本项目研究、论文撰写的指导和帮助。

基金项目

兴义民族师范学院博士科研启动基金(21XYBS18)；贵州省大学生创新创业训练计划项目(202310666106)；兴义民族师范学院科学基金(23XYTD02)资助项目。

参考文献

- [1] 严尧, 张思凡, 袁宁凯, 等. TiC 粉体的形貌调控及吸波性能研究[J]. 陶瓷学报, 2024, 45(5): 985-992.
- [2] Jin, C., Wu, Z., Yang, C., Wang, L., Zhang, R., Xu, H., et al. (2022) Impedance Amelioration of Coaxial-Electrospun $\text{TiO}_2@\text{Fe/C}@\text{TiO}_2$ Vesicular Carbon Microtubes with Dielectric-Magnetic Synergy toward Highly Efficient Microwave Absorption. *Chemical Engineering Journal*, **433**, Article ID: 133640. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133640>
- [3] Shen, B., Zhai, W., Tao, M., Ling, J. and Zheng, W. (2013) Lightweight, Multifunctional Polyetherimide/Graphene@ Fe_3O_4 Composite Foams for Shielding of Electromagnetic Pollution. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**, 11383-11391. <https://doi.org/10.1021/am4036527>
- [4] Lu, M., Cao, W., Shi, H., Fang, X., Yang, J., Hou, Z., et al. (2014) Multi-Wall Carbon Nanotubes Decorated with ZnO Nanocrystals: Mild Solution-Process Synthesis and Highly Efficient Microwave Absorption Properties at Elevated Temperature. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 10540-10547. <https://doi.org/10.1039/c4ta01715c>

-
- [5] Li, D., Liao, H., Kikuchi, H. and Liu, T. (2017) Microporous Co@C Nanoparticles Prepared by Dealloying CoAl@C Precursors: Achieving Strong Wideband Microwave Absorption via Controlling Carbon Shell Thickness. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 44704-44714. <https://doi.org/10.1021/acsmami.7b13538>
 - [6] Green, M. and Chen, X. (2019) Recent Progress of Nanomaterials for Microwave Absorption. *Journal of Materiomics*, **5**, 503-541. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.07.003>
 - [7] Zhang, Z., Cai, Z., Wang, Z., Peng, Y., Xia, L., Ma, S., et al. (2021) A Review on Metal-Organic Framework-Derived Porous Carbon-Based Novel Microwave Absorption Materials. *Nano-Micro Letters*, **13**, Article No. 56. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00582-3>
 - [8] Zhang, X., Qiao, J., Wang, F., Lv, L., Xu, D., Jiang, Y., et al. (2020) Tailoring Electromagnetic Absorption Performances of TiO₂/Co/Carbon Nanofibers through Tuning Graphitization Degrees. *Ceramics International*, **46**, 4754-4761. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.207>
 - [9] Zhu, Q. and Xu, Q. (2014) Metal-Organic Framework Composites. *Chemical Society Reviews*, **43**, 5468-5512. <https://doi.org/10.1039/c3cs60472a>
 - [10] Zhang, R., Hu, Q., Yang, S., Yan, S., Gu, Y., Ji, J., et al. (2024) MoF-Fe@C Nanocomposites for Microwave Absorption. *Advanced Engineering Materials*, **26**, Article ID: 2400527. <https://doi.org/10.1002/adem.202400527>
 - [11] Jinxiao, W., Jianfeng, Y., Jun, Y. and Hui, Z. (2021) An Ni-Co Bimetallic MoF-Derived Hierarchical CNT/CoO/Ni₂O₃ Composite for Electromagnetic Wave Absorption. *Journal of Alloys and Compounds*, **876**, Article ID: 160126. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160126>
 - [12] Gao, N., Li, W., Wang, W., Liu, D., Cui, Y., Guo, L., et al. (2020) Balancing Dielectric Loss and Magnetic Loss in Fe-NiS₂/NiS/PVDF Composites toward Strong Microwave Reflection Loss. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 14416-14424. <https://doi.org/10.1021/acsmami.9b23379>
 - [13] Wu, Z., Pei, K., Xing, L., Yu, X., You, W. and Che, R. (2019) Enhanced Microwave Absorption Performance from Magnetic Coupling of Magnetic Nanoparticles Suspended within Hierarchically Tubular Composite. *Advanced Functional Materials*, **29**, Article ID: 1901448. <https://doi.org/10.1002/adfm.201901448>