

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.

二维 Hofmann MOF 衍生 CoNi/C 复合材料的高效吸波性能研究

金红都¹, 林俊¹, 吕希建¹, 徐显卓¹, 黄成玉¹, 王飞¹, 何耀耀²(¹ 浙江广厦建设职业技术大学智能制造学院, 浙江 金华 322100; ² 浙江朋诚科技有限公司, 浙江 金华 322100)

摘要: 传统金属和铁氧体吸波材料在重量、厚度和吸收强度上存在局限, 难以满足现代电子设备的微波防护需求。二维片状 Hofmann 型金属有机框架材料 (MOFs) 因结构有序、界面清晰及制备简便, 为高效吸波材料提供了新途径。以 Co [Ni (CN) ₄] MOF 为前驱体, 通过可控碳化构建二维 CoNi/C 复合材料, 实现 NiCo 纳米颗粒均匀嵌入连续碳相, 形成稳定介电响应和明显磁损耗行为。碳化温度可调控复介电常数、复磁导率及阻抗匹配状态, 使材料在低厚度下获得高效微波衰减。二维片状结构、丰富界面及金属纳米颗粒共同作用, 实现介电与磁损耗协同增强, 结果显示, P-CoNi/C-600 在厚度仅 1.7 mm 时达到 -51.9 dB 最低反射损耗。本研究为低厚度、高强度吸波材料的设计提供了新策略。

关键词: 吸波材料; Hofmann MOF; 二维结构; 阻抗匹配; 复合材料

中图分类号: TQ 34

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-21

High-Efficiency Microwave Absorption of 2D Hofmann MOF-Derived CoNi/C Composites

JIN Hongdu¹, LIN Jun¹, LV Xijian¹, XU Xianzhuo¹, HUANG Chengyu¹, WANG Fei¹, He Yaoyao²(¹ College of Intelligent Manufacturing, Zhejiang Guangsha Vocational and Technical University of Construction, Jinhua 322100, Zhejiang, China; ² Zhejiang Pengcheng Technology Co., Ltd., Jinhua 322100, Zhejiang, China)

Abstract: Traditional metal and ferrite microwave absorbing materials are limited by high density, excessive thickness, and insufficient absorption intensity, restricting their effectiveness in protecting modern electronic devices from electromagnetic interference. Two-dimensional (2D) sheet-like Hofmann-type metal-organic frameworks (MOFs) possess ordered crystal structures, well-defined interfaces, and facile fabrication processes, providing a promising platform for designing high-performance microwave absorbers. In this study, Co[Ni(CN)₄] MOF was employed as a precursor to fabricate 2D CoNi/C composites through a controlled carbonization strategy. During carbonization, NiCo nanoparticles were uniformly embedded within a continuous carbon matrix, resulting in abundant heterointerfaces, stable dielectric response, and pronounced magnetic loss behavior. The carbonization temperature was systematically optimized to tune the complex permittivity, complex permeability, and impedance matching, enabling effective microwave attenuation at minimal thickness. Detailed structural characterization revealed that the 2D morphology and porous carbon framework facilitate formation of conductive networks and

收稿日期: 2026-01-14 修回日期: 2026-03-18

通信作者: 金红都(1996—), 女, 博士, 讲师, jinhongdu@zjgsdx.edu.cn

第一作者: 金红都(1996—), 女, 博士, 讲师, jinhongdu@zjgsdx.edu.cn

基金项目: 浙江省自然科学基金浙中科创走廊联合基金资助项目(LJHSQY26E010002); 浙江省教育厅科研项目资助(Y202559264)

引用本文: 金红都, 林俊, 吕希建, 徐显卓, 黄成玉, 王飞, 何耀耀. 二维 Hofmann MOF 衍生 CoNi/C 复合材料的高效吸波性能研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1–21

Citation: JIN Hongdu, LIN Jun, LV Xijian, XU Xianzhuo, HUANG Chengyu, WANG Fei, He Yaoyao. High-Efficiency Microwave Absorption of 2D Hofmann MOF-Derived CoNi/C Composites[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1–21

interface polarization, while metallic nanoparticles contribute to magnetic resonance, collectively enhancing the synergistic interaction between dielectric and magnetic losses. Electromagnetic measurements demonstrated that the P-CoNi/C-600 sample exhibits a minimum reflection loss of -51.9 dB at a thickness of 1.7 mm and maintains a broad effective absorption bandwidth, highlighting the efficiency of low-thickness microwave absorption. This work elucidates the cooperative dielectric - magnetic loss mechanism in Hofmann MOF-derived CoNi/C composites and provides a practical strategy for the rational design of lightweight, high-performance microwave absorbing materials for advanced electromagnetic protection applications.

Keywords: microwave absorbing materials; Hofmann MOF; two-dimensional structure; impedance matching; composite materials

引 言

随着无线通信、雷达探测及移动终端设备的快速发展,电磁干扰(EMI)问题日益突出,迫切需要轻质、高效、低厚度的微波吸收材料(吸波材料)来实现电磁波的衰减与防护^[1-3]。传统金属^[4]、合金^[5]及铁氧体^[6]材料因其高密度、厚度较大及相对吸收带宽相对窄,难以满足现代电子设备轻量化和宽频响应需求^[7-9]。

近年来,碳基材料因其低密度、可调介电性能及优异的热稳定性受到关注^[10,11],但纯碳材料往往存在磁响应较弱的问题,导致阻抗匹配不理想^[12]。金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)衍生的碳基复合材料因其可控成分、多孔结构及多重损耗机制的集成优势,在微波吸收领域受到广泛关注^[13]。MOF衍生碳基材料通过高温热解可形成金属/碳复合结构,实现介电损耗与磁损耗的协同,有助于改善阻抗匹配和增强吸收性能,是轻质高效微波吸收材料的重要发展方向^[14]。

现有研究已报道通过调控MOF前驱体结构来构建不同形貌的吸波复合材料,例如Qiu等人^[15]利用ZIF类MOF制备壳-核结构的磁性碳基复合物以实现较低的反射损耗和宽频带吸收;也有通过多金属协同设计提升介电及磁损耗效应的策略,Zhang等人^[16]通过将Ni-MOF、Fe元素与S元素引入多孔碳骨架,制备出了性能优异的电磁波吸收材料(NiFe₂S₄/PC复合材料),最小反射损耗(RL_{min})达 -51.41 dB,匹配厚度仅为 1.8 mm。然而,针对二维层状Hofmann型MOF衍生吸波材料的系统研究仍较少^[17],而二维材料因其大比表面积和丰富界面效应,可增强载流子迁移与界面极化,从而改善电磁波吸收特性^[7]。已有研究表明^[18],二维片状结构能够提供更大的比表面积和更多界面,有利于增强界面极化

与多重散射效应,从而提升电磁波衰减能力,并在较低匹配厚度下获得优异的反射损耗和有效吸收带宽(EAB, RL_{min} ≤ 10 dB的频率范围)。因此,利用二维Hofmann型MOF作为结构前驱体构筑金属/碳复合材料,并探究其结构调控与电磁响应之间的关系,对于发展轻质高效吸波材料具有重要研究意义。

基于此,本研究选取Co[Ni(CN)₄] Hofmann型MOF作为前驱体,通过可控碳化策略构建二维CoNi/C复合材料,通过调控碳化温度,实现材料微观结构、组分及电磁参数的协同调节,并重点分析二维片状结构、界面效应及NiCo纳米颗粒对介电损耗与磁损耗行为的影响机制。研究结果不仅有助于揭示二维MOF衍生材料的吸波机理,而且为低厚度、高强度微波吸收材料的设计提供新的结构策略和理论支持。

1 实验材料和方法

1.1 材料

硝酸钴六水合物(Co(NO₃)₂·6H₂O, AR)、四氰基镍酸钾水合物(K₂[Ni(CN)₄]·xH₂O, AR)、无水乙醇(CH₃CH₂OH, AR)和无水甲醇(CH₃OH, AR)购自上海麦克林试剂。氮气(N₂, 纯度99.99%)购自杭州今工特种气体。实验用水均为去离子水。

1.2 Co[Ni(CN)₄] Hofmann MOF的制备

将 437 mg Co(NO₃)₂·6H₂O加入 10 mL的去离子水和 10 mL的无水甲醇中,在超声下充分溶解,得到溶液A。 362 mg四氰基镍酸钾水合物加入 5 mL去离子水中溶解,得到溶液B。在磁力搅拌下,将溶液B缓慢滴加至溶液A中,滴加完成后继续搅拌反应 3 h(图1)。反应结束后,通过离心收集。随后用无水乙醇重复洗涤多次。最终,将干净的产物于 70°C 烘箱中干燥 10 h,获得片状Co[Ni(CN)₄] Hofmann

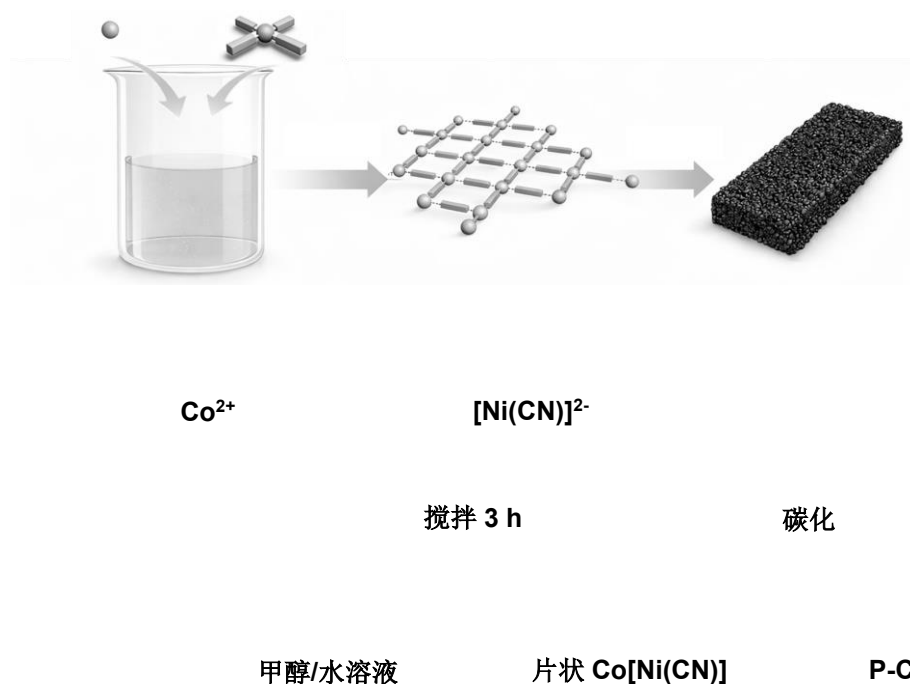


图1 P-CoNi/C-X 复合材料合成过程的示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the synthesis process of the P-CoNi/C-X composites

MOF 粉末。

1.3 P-CoNi/C-X 复合材料的制备

将 $\text{Co}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ Hofmann MOF 前驱体样品在氮气气氛下于管式炉中进行碳化(图1)。样品以 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率加热至 500°C 、 600°C 、 700°C 和 800°C ，在目标温度下保持 2 h。由 $\text{Co}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ Hofmann MOF 衍生得到的 CoNi/C 复合材料分别记为 P-CoNi/C-X (X=500、600、700 和 800)。

1.4 吸波性能的测试

将 P-CoNi/C-X 复合材料与石蜡按质量比 3:7 混合均匀后压制成环形样品(外径 7.00 mm, 内径 3.04 mm)用于矢量网络分析仪测试电磁参数, 基于传输线理论计算吸波性能。

1.5 分析测试仪器

X 射线衍射 (XRD, X' Pert PRO, 荷兰 PANalytical 公司)、场发射扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscopy, SEM, JSM-7500F, 日本 JEOL 公司)、透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscopy, TEM, JEM-2100, 日本 JEOL 公司)、热重-差热分析仪 (Thermogravimetry - Differential Thermal Analysis, TG - DTA, SDT Q600, 美国 TA Instruments 公司)、氮气吸脱附测试 (ASAP 2020, 美国 Micromeritics 公司)、拉曼光谱 (Raman, 532 nm, 日本 Horiba 公司)、X 射线光电子能谱 (X-

ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, AXIS SUPRA, 日本 Kratos 公司)、磁强计 (Vibrating Sample Magnetometer, VSM, MPMS-XL-5, 美国 Quantum Design 公司)、四探针仪 (RTS-9, 苏州晶格电子有限公司) 以及矢量网络分析仪 (Vector Network Analyzer, VNA, N5244A, 美国 Keysight 公司)。

2 实验结果与讨论

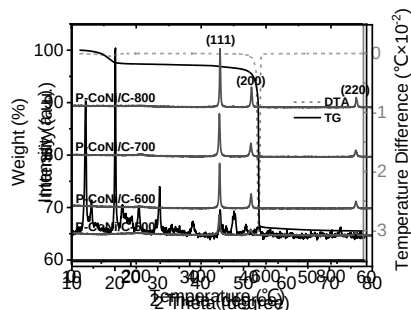
2.1 P-CoNi/C-X 的晶体结构与热分解行为

采用 XRD 对 $\text{Co}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ Hofmann MOF 前驱体和 P-CoNi/C-X 复合材料的晶体结构进行了系统表征, 其衍射谱图如图 2(a, b) 所示。样品在低角度区域呈现出一系列特征衍射峰, 其峰位与文献中报道的 $\text{Co}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ Hofmann 型配位聚合物结构高度一致^[17], 表明成功构筑了具有规则配位骨架的 MOF 前驱体。图 2(b) 在 44.5° 、 51.8° 和 76.2° 处出现的特征衍射峰, 分别可归属于 Co 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面 (PDF#01-0255) 以及 Ni 的对应晶面 (PDF#01-1260)^[19], 表明煅烧后样品中成功形成了结晶性良好的 CoNi 合金相^[20]。与此同时, 在约 25° 附近可观察到轻微弥散峰特征, 说明碳相主要以无定形或低石墨化程度的形式存在^[21]。

为深入阐明 $\text{Co}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ Hofmann MOF 在热处理过程中向 P-CoNi/C 复合材料的转变机理, 对前驱

体 $\text{Co}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 进行了热重 - 差热(TG - DTA)分析, 结果如图 2(c)所示。 $\text{Co}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 的热分解过程主要经历两个阶段: 第一阶段发生在约 100°C , 对应于结构中吸附溶剂及结晶水的脱除; 第二阶段出现在约

580°C , 此时 MOF 骨架发生剧烈热解, 有机配体碳化并伴随金属组分还原, 为 P-CoNi/C 复合材料的形成奠定了热力学与结构基础。



(a)

(b)

(c)

图2 $\text{Co}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ Hofmann MOF 前驱体(a)和P-CoNi/C复合材料的XRD图(b), TG 和DTA 曲线(c)

Fig. 2 XRD patterns of the $\text{Co}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ Hofmann MOF precursor (a) and P-CoNi/C composite (b), and TG and DTA curves (c)

2.2 P-CoNi/C-X 的微观结构与形貌演变

$\text{Co}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ Hofmann MOF 前驱体及其碳化衍生物的形貌演变主要通过SEM进行表征(图3)。可以看出, $\text{Co}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 前驱体呈现规则的二维片状结构, 这一形貌在碳化后得以有效继承, 表明 MOF 片层骨架在碳化过程中具有良好的结构稳定性。经不同温度煅烧后, 所得 P-CoNi/C-X 样品均保持了整体二维片状轮廓(图3(b-f)), 这是本工作实现低维结构可控转化的重要基础。随着煅烧温度升高, 片层表面逐渐呈现出明显的颗粒化特征, 反映出金属纳

米颗粒在高温还原与重排过程中的逐步生长; 当温度升至 700°C 和 800°C 时, 局部片层出现破损现象, 说明过高温度会削弱碳骨架对二维结构的支撑能力^[22]。此外, 对比图3(a)与图3(f)可发现, 碳化后样品整体尺寸明显收缩, 主要源于有机配体热解及骨架致密化过程。随着碳化温度的升高, 样品的平均尺寸由前驱体的 25.42 nm 逐渐减小至 24.65 、 23.65 nm , 并最终降低至 20.08 nm , 表明碳化过程会导致材料结构发生一定程度的收缩与重构^[23]。

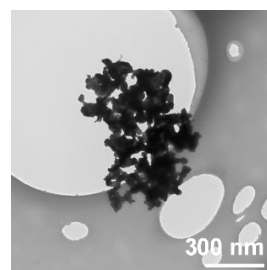
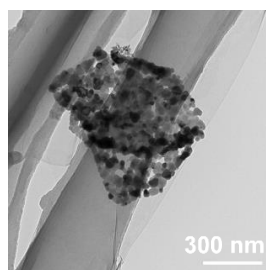
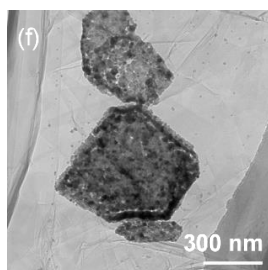
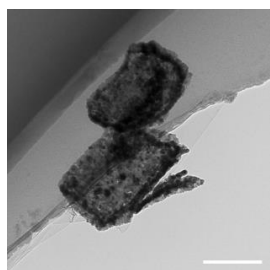
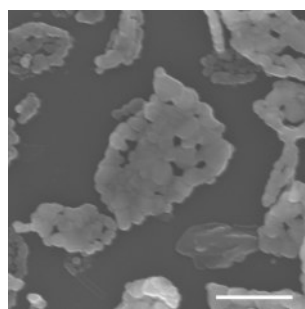
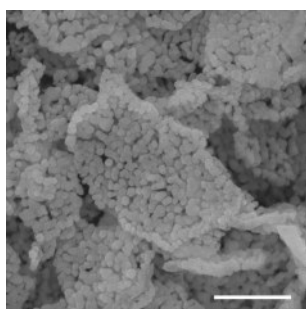
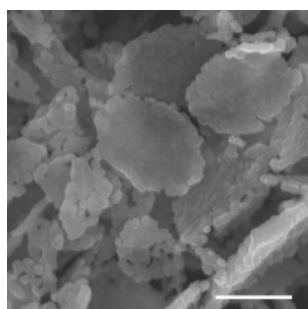
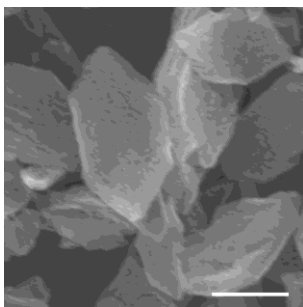


图3 P-CoNi/C-500(a)、P-CoNi/C-600(b)、P-CoNi/C-700(c)、P-CoNi/C-800(d)的SEM图;P-CoNi/C-500(e)、P-CoNi/C-600(f)、P-CoNi/C-700(g)、P-CoNi/C-800(h)的TEM图

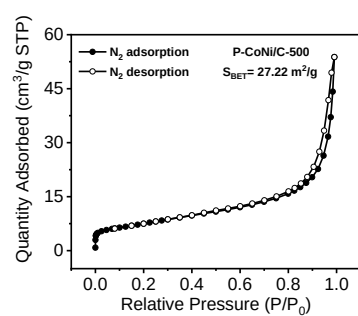
Fig. 3 SEM images of P-CoNi/C-500 (a), P-CoNi/C-600 (b), P-CoNi/C-700 (c), and P-CoNi/C-800 (d), TEM images of P-CoNi/C-500 (e), P-CoNi/C-600 (f), P-CoNi/C-700 (g), and P-CoNi/C-800 (h)

(a1)

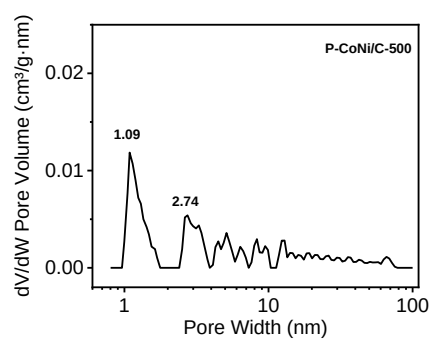
(a2)

(b1)

2.3 P-CoNi/C-X 的孔结构、碳结构与化学状态分析



(b2)



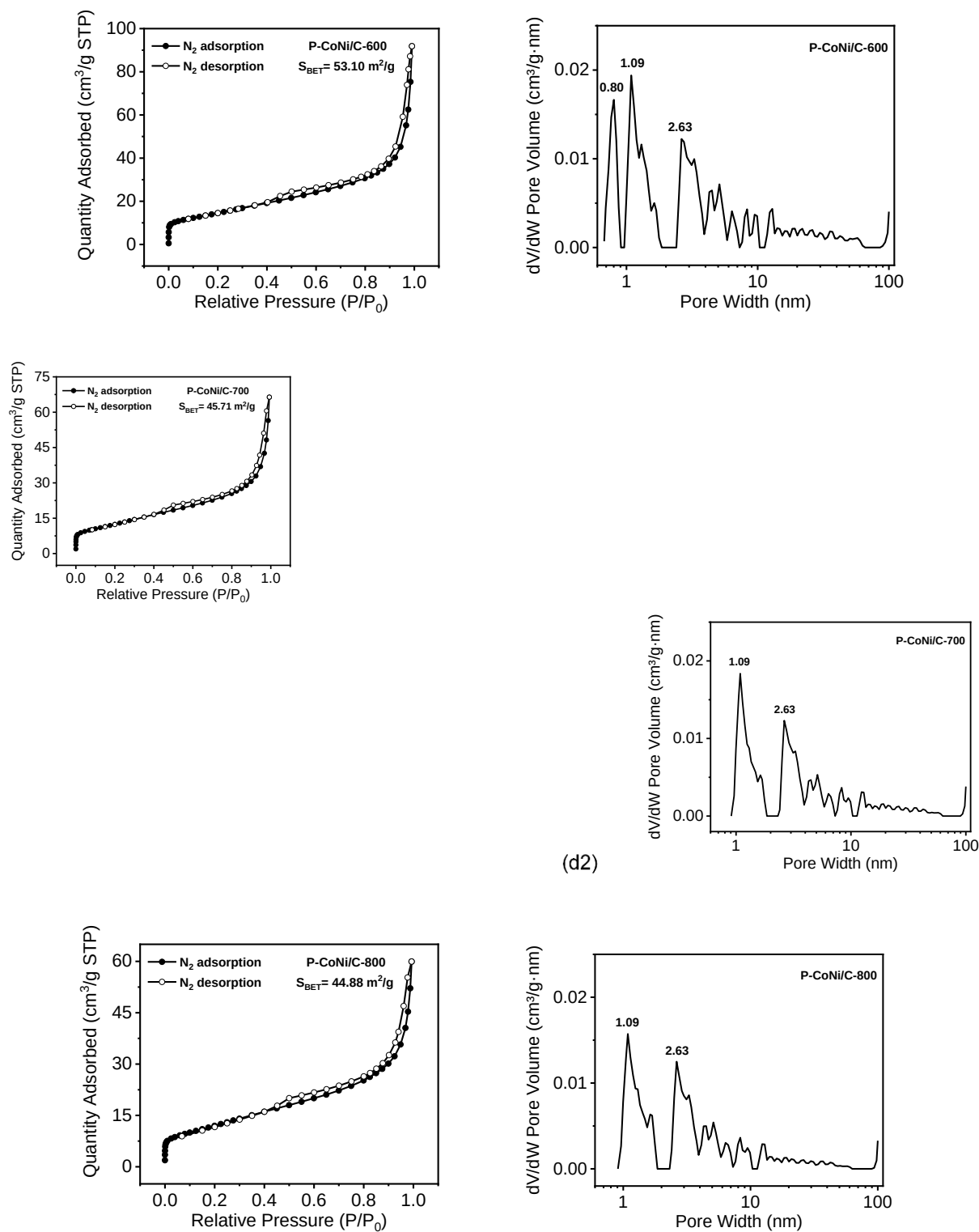


图4 P-CoNi/C-500(a)、P-CoNi/C-600(b)、P-CoNi/C-700(c)和P-CoNi/C-800(d)的 N_2 吸附-脱附图和孔径分布图

Fig. 4 N_2 adsorption-desorption diagrams and pore size diagrams of P-CoNi/C-500 (a), P-CoNi/C-600 (b), P-CoNi/C-700 (c) and P-CoNi/C-800 (d)

N_2 吸附-脱附测试显示,P-CoNi/C-X系列均呈IV型等温线,表明存在明显微孔和介孔结构^[24](图

4)。比表面积随煅烧温度变化呈现非线性趋势:P-CoNi/C-500为 $27.22 \text{ m}^2 \cdot g^{-1}$,由于碳化不足,比表

(c1)

(c2)

(d1)

面积较低;升温至 600 °C 后,P-CoNi/C-600 的比表面积显著增加至 $53.10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,同时孔体积增大,并在约 0.8 nm 处出现新微孔;进一步升温至 700 - 800 °C 时,比表面积和孔体积略有下降,可能因高温导致部分孔结构坍塌。多孔结构不仅有助于降低材料密度,实现轻质化,同时可调节介电常数,从而优化电磁波吸收性能^[25]。该结果表明,通过煅烧温度控制碳化程度和孔结构,可以实现对材料微观结构与电磁性能的协同调控。

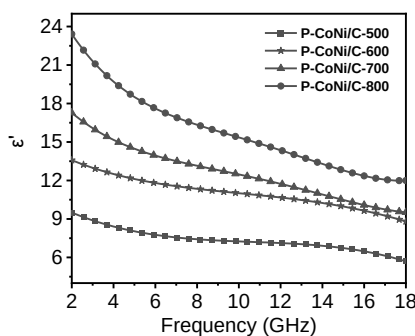
P-CoNi/C-X 的碳结构特性可通过拉曼光谱表征,其中约 1350 cm^{-1} 的 D 带对应无序碳, 1580 cm^{-1} 处的 G 带对应石墨化碳^[26]。 I_D/I_G 的强度比可量化石墨化程度,数值越低表明碳结构越有序^[27]。如图 5(a)所示,P-CoNi/C-X 系列样品在 D、G

带均呈明显特征峰,其 I_D/I_G 随煅烧温度从 500 °C 到 800 °C 依次下降(1.00 到 0.94),表明高温有助于碳结构石墨化。石墨化增强不仅提升导电性,还改善介电性能,有利于优化阻抗匹配,从而显著增强吸波效果。该结果揭示了通过温度调控碳结构,实现材料电磁性能优化的可行策略,为高效吸波材料设计提供新的路径。

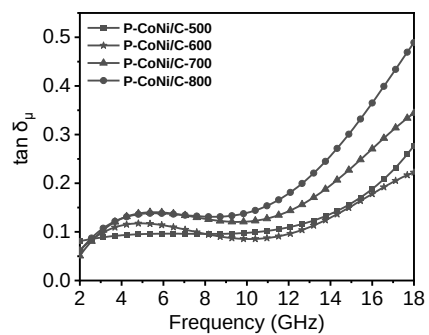
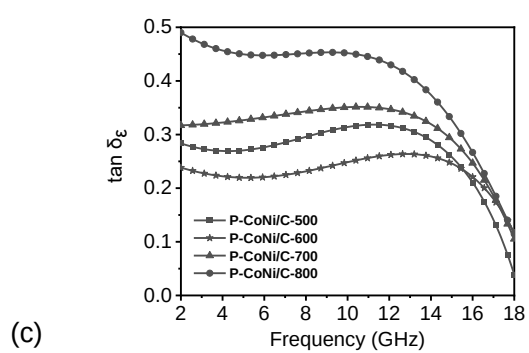
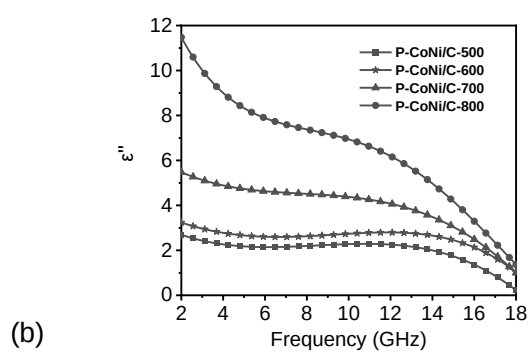
为了探究 P-CoNi/C 复合材料的表面化学状态及 Co、Ni 价态,我们进行了 XPS 分析(图 5(b-e))。全谱显示材料含 C、N、O、Co、Ni 五种元素(图 5(b))。高分辨率谱图中,C 1s 分峰分别对应 C - C/C=C (284.78 eV)、C - N (286.18 eV) 和 C=O (288.28 eV)^[28](图 6(c));Co 2p 和 Ni 2p 谱显示金属单质 (Co、Ni) 及部分金属离子 (Co^{2+} 、 Ni^{2+}) 共存^[6](图 5(d, e)),结合 XRD 可知 Co^{2+} 与 Ni^{2+} 主要来源于金属纳米颗粒在空气中轻微氧化。结果表明,片状 $\text{Co}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 煅烧后转化为碳基复合材料,金属单质嵌入复合物中,为多重吸波机制提供基础。

VSM 测试显示(图 5(f)),P-CoNi/C-X 系列饱和磁化强度 (M_s) 随煅烧温度从 $57.47 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 升至 $74.07 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,而矫顽力 (H_c) 随温度升高整体下降(500 °C - 800 °C),在高温略有回升。饱和磁化强度增强、矫顽力降低共同提高初始磁导率,增强了磁损耗能力,从而优化了阻抗匹配并提升吸波性能。

2.4 P-CoNi/C-X 的电磁参数与吸波性能分析



(a)



(f)

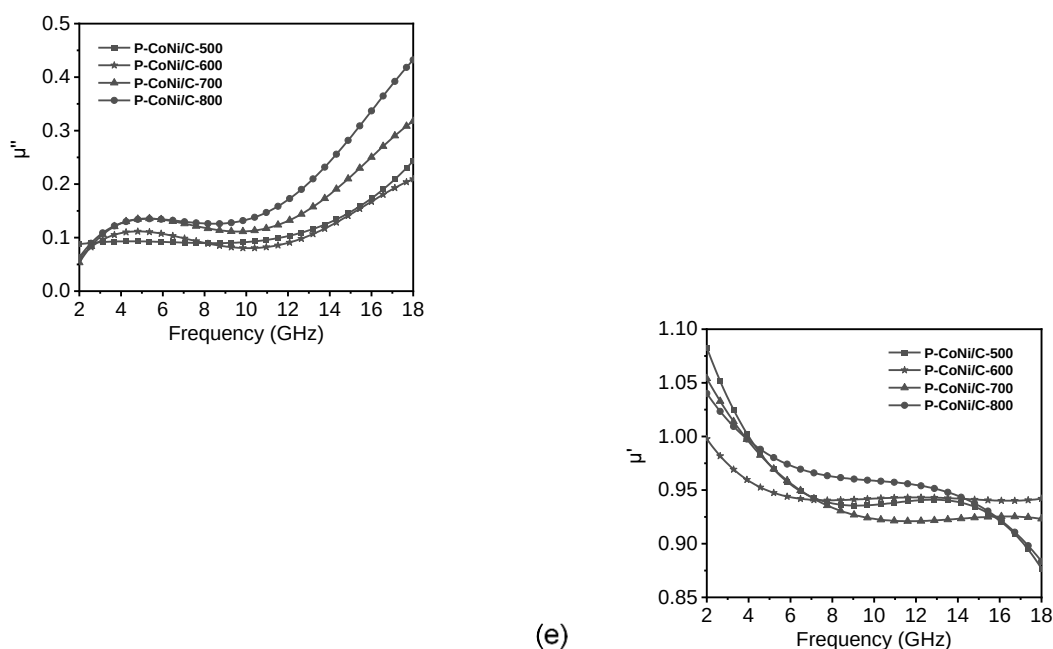


图6 P-CoNi/C-X复合材料的复介电常数的实部(a)、虚部(b)、介电损耗角正切(c);复磁导率实部(d)、虚部(e)以及磁损耗角正切(f)

Fig. 6 (a) The real part of complex permittivity, (b) the imaginary part of complex permittivity, (c) the dielectric loss tangent, (d) the real part of complex permeability, (e) the imaginary part of complex permeability, and (f) the magnetic loss tangent of the P-CoNi/C-X composites

基于传输线理论^[29],二维P-CoNi/C-X复合材料的电磁波吸收性能由其相对复介电常数($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$)和复磁导率($\mu_r = \mu' - j\mu''$)的实部(ϵ' 和 μ')与虚部(ϵ'' 和 μ'')决定^[30]。实部反映储存电磁能量的能力,而虚部反映其耗散能量的能力^[31]。同时,介电损耗角正切($\tan\delta_e = \epsilon'/\epsilon''$)和磁损耗角正切($\tan\delta_\mu = \mu'/\mu''$)可用于量化材料的电磁损耗能力^[32]。图6展示了P-CoNi/C的电磁参数,可以看到 ϵ' 和 ϵ'' 均随频率增加呈下降趋势,表现出典型的频散行为。具体而言,P-CoNi/C-500的 ϵ' 从9.5降至5.7,P-CoNi/C-600从13.6降至8.8,P-CoNi/C-700从17.3降至9.5,P-CoNi/C-800从23.4降至12.0(图6(a));对应的 ϵ'' 值分别为2.7到0.2、3.2到1.0、5.5到1.0及11.5到1.4(图6(b))。 ϵ'' 的波动与极化弛豫密切相关:自由电子在材料内部及碳层、石蜡和金属纳米颗粒等异质界面处积累,多孔结构进一步增强界面极化;表面微孔及C-N、C=O等官能团则促进偶极极化。因此,P-CoNi/C-X在约14 GHz处的 ϵ'' 波动主要源于多种异质界面的界面极化。相应地, μ'' 在约5 GHz出现共振峰(图6(e)),表明磁损耗主要由自然共振引起。为进一步说明材料的主要损耗能力,图6(c,f)

分别展示了介电损耗角正切 $\tan\delta_e$ 和磁损耗角正切 $\tan\delta_\mu$ 。结果显示,在低频和中频区域 $\tan\delta_e$ 明显高于 $\tan\delta_\mu$,说明材料主要以介电损耗为主;而在高频区域, $\tan\delta_\mu$ 增大并逐渐占据主导,表明磁损耗在高频段的贡献显著增强^[33]。

图7所示Cole-Cole图中,多条半圆的出现表明二维P-CoNi/C-X复合材料中存在多重极化弛豫,有利于提升介电损耗^[34]。P-CoNi/C-600的半圆最为饱满(图7(b)),说明其弛豫现象最为显著。随着煅烧温度升高,四个样品的Cole-Cole图逐渐趋近直线,表明电导损耗逐渐增强^[35]。电导损耗与材料电导率密切相关,电导率越高,材料内感应电流越易形成和传播,从而增强电导损耗。测试结果显示,各样品电导率分别为3.14、16.05、30.18和68.27 $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$,随煅烧温度升高显著提升,与Cole-Cole图结果相一致。综上,二维CoNi/C复合材料的介电损耗机制由极化弛豫和传导损耗共同决定。极化弛豫主要来源于碳层与石蜡界面、碳层与纳米合金颗粒之间的界面极化,以及微孔和表面官能团(如C-N、C=O)引起的偶极极化,这些结构特征使材料在高频电场下能够形成多重弛豫,从而显著增强介电能量的

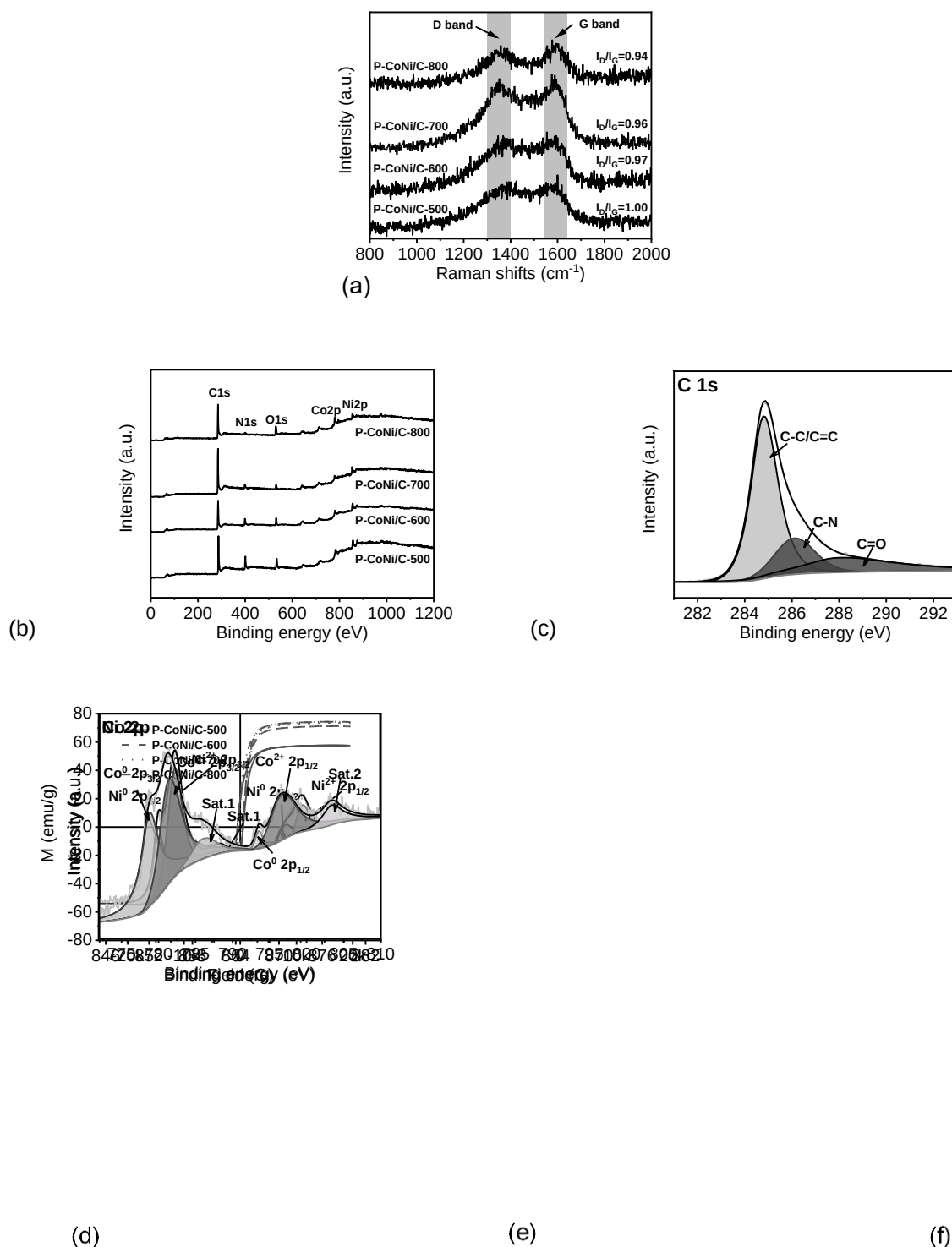


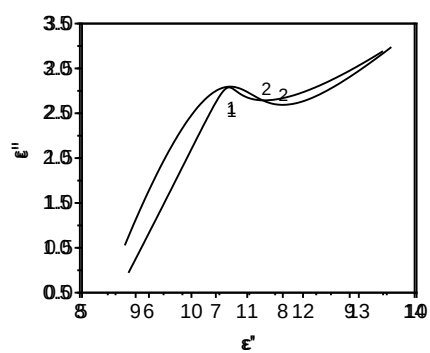
图5 P-CoNi/C-X复合材料的拉曼光谱图(a)、XPS全谱(b)、P-CoNi/C-600的C 1s(c)、Co 2p(d)和Ni 2p(e)高分辨XPS谱,以及P-CoNi/C-X复合材料的磁滞回线(f)

Fig. 5 Raman spectra (a), XPS Spectra (b) of the P-CoNi/C-X composites, high-resolution XPS spectra of C 1s (c), Co 2p (d), Ni 2p (e) of P-CoNi/C-600 and Magnetic Hysteresis Loops of the P-CoNi/C-X composites

耗散。电导损耗则随着煅烧温度的升高而增强,高温处理使碳层结构更加石墨化,同时增加了导电网

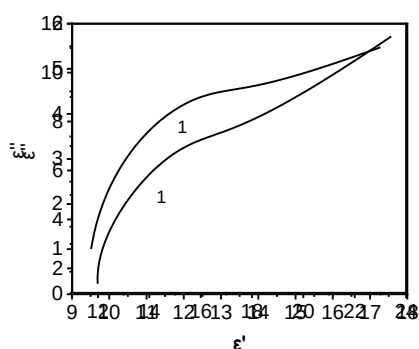
络的连通性,使载流子迁移路径延长,感应电流更容易在材料内部形成和传播,从而提升能量转化

效率^[36]。



(a)

(b)



(c)

(d)

图7 (a)P-CoNi/C-500、(b)P-CoNi/C-600、(c)P-CoNi/C-700、(d)P-CoNi/C-800复合材料的Cole-Cole图

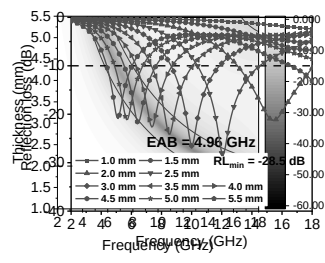
Fig. 7 Cole-Cole diagram of P-CoNi/C-500 (a), P-CoNi/C-600 (b), P-CoNi/C-700 (c), P-CoNi/C-800 (d)

在上述介电损耗机制协同作用的基础上,二维P-CoNi/C-X复合材料表现出优异的电磁波吸收性能。所有材料的最小反射损耗值($RL_{\min}$)基于传输线理论计算,其表达式如下:

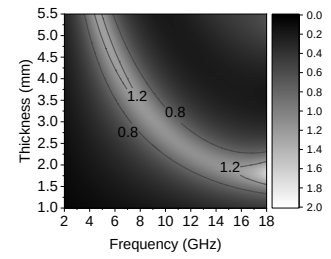
$$RL_{\min} = 20 \log \left| \frac{Z_{\text{in}} - Z_0}{Z_{\text{in}} + Z_0} \right| \quad (1)$$

式中 Z_{in} 和 Z_0 分别表示输入阻抗和自由空间阻抗。由图8可见,所有二维P-CoNi/C-X复合材料的 $RL_{\min}$ 都低于-10 dB,表明其均具备有效的电磁波吸收能力。其中,P-CoNi/C-500在厚度为2.5 mm时获得-28.5 dB的 $RL_{\min}$,对应吸收频率为12.08 GHz(图8(a)),有效吸收带宽(EAB)分布于高频区,为4.96

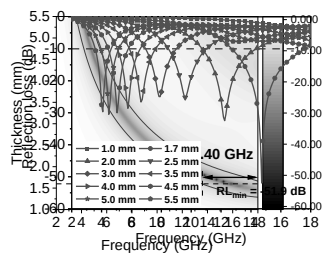
GHz(图8(b))。随着煅烧温度升高至600℃,材料的吸波性能显著提升,P-CoNi/C-600在仅1.7 mm的匹配厚度下即可实现-51.9 dB的强反射损耗(图8(d)),相应的EAB为4.40 GHz(图8(e)),显示出最优的吸波强度与厚度协同特性。当煅烧温度进一步升高至700℃和800℃时,样品的 $RL_{\min}$ 分别为-31.0 dB和-14.5 dB(图8(g,j)),表明过高的煅烧温度会削弱材料的电磁波吸收能力。相应地,P-CoNi/C-700和P-CoNi/C-800的EAB分别为5.04 GHz和3.12 GHz(图8(h,k))。由此可见,煅烧温度对P-CoNi/C-X复合材料的吸波性能具有显著调控作用,且存在最优温度窗口。



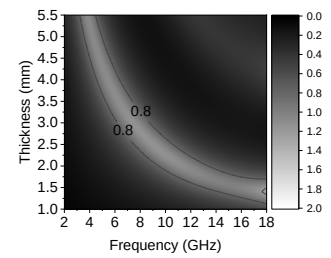
(a)



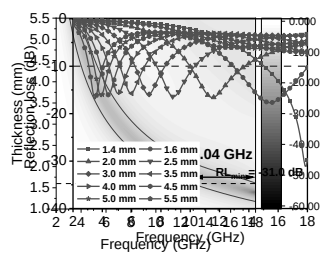
(c)



(d)

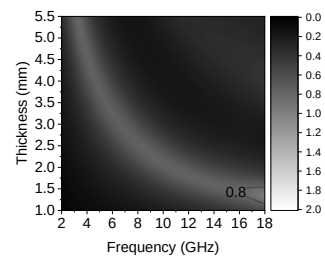


(f)

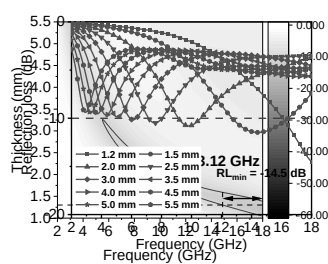


(g)

(h)



(i)



(j)

(k)

(l)

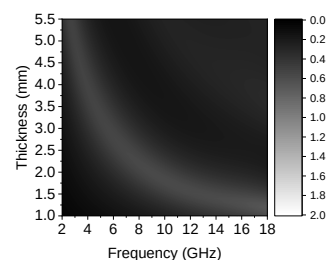


图8 (a-c)P-CoNi/C-500、(d-f)P-CoNi/C-600、(g-i)P-CoNi/C-700和(j-l)P-CoNi/C-800的反射损耗图,对应的二维投影图及其阻抗匹配图

Fig. 8 3D plots and corresponding 2D projection maps of reflection loss and impedance matching for (a - c) P-CoNi/C-500, (d - f) P-CoNi/C-600, (g - i) P-CoNi/C-700 and (j-l) P-CoNi/C-800

为进一步揭示二维P-CoNi/C-600优异电磁波吸收性能的内在机理,引入阻抗匹配(Z_{in}/Z_0)对样品的电磁响应行为进行分析:

$$Z_{in} = Z_0 \left(\frac{\mu_r}{\epsilon_r} \right)^{\frac{1}{2}} \tanh \left\{ j \left(\frac{2\pi f d}{c} \right) \left(\mu_r \epsilon_r \right)^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (2)$$

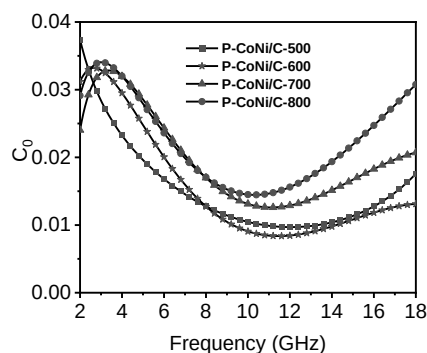
式中 μ_r , ϵ_r , f 和 d 分别表示磁导率,介电常数,频率和厚度。当 Z_{in}/Z_0 接近1时,电磁波入射界面的反射最小,有利于电磁波充分耦合并进入吸收体内

部。图8(e,f)所示的阻抗匹配图表明,P-CoNi/C-500和P-CoNi/C-600在较宽的频率和厚度范围内均表现出连续且稳定的优良的阻抗匹配,有效降低了界面反射损耗。相比之下,随着煅烧温度的进一步升高,P-CoNi/C-700的优良阻抗匹配区域明显收缩(图8(i)),而在800℃煅烧条件下,P-CoNi/C-800几乎不再具备有效的阻抗匹配(图8(h,k)),导致入射电磁波在材料表面发生强烈反射,难以进入内部参

与多重损耗过程,从而显著削弱其整体吸波性能。上述阻抗匹配分析结果与反射损耗测试结果高度一致,进一步证实了适中煅烧温度在实现强吸收与良好匹配协同优化中的关键作用。

为阐明二维P-CoNi/C-X复合材料的磁损耗来源,图9(a)给出涡流损耗系数 C_0 :

$$C_0 = (\mu')^2 \mu'' f^{-1} \quad (3)$$



(a)

式中 μ' 和 μ'' 分别表示复磁导率实部和复磁导率虚部。通常可通过 C_0 随频率的变化行为判断涡流损耗在磁损耗中的主导作用。可以观察到, C_0 随频率呈明显波动,而非保持恒定,表明涡流损耗并

(b)

非主要磁损耗机制,P-CoNi/C-X材料的磁损耗主要来源于自然共振与交换共振的协同作用。为进一步评估材料对电磁波的整体衰减能力,计算并对比了材料的衰减常数(),结果如图9(b)所示。随着

碳化温度的升高,样品的整体呈现增大趋势,表明其对电磁波的衰减能力逐步增强。然而,电磁波吸收性能不仅取决于衰减能力,还高度依赖于阻抗匹配特性。过高的煅烧温度可能导致介电响应与磁响应之间失衡,使材料与自由空间的阻抗匹配恶化,入射电磁波难以有效进入吸收体内部,从而限制了整体吸波性能的提升。

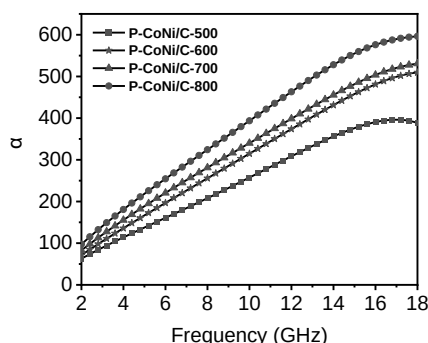


图9 P-CoNi/C-X复合材料的阻抗匹配图(a)和衰减常数(b)

Fig. 9 Impedance matching (a) and attenuation constant (b) of the P-CoNi/C-X composites

基于上述电磁参数分析,二维片状P-CoNi/C-X复合材料的电磁波吸收机理可归纳为以下几个方面:1)二维片状结构与传导损耗:二维纳米片有利于材料间紧密接触,相邻的纳米片相互搭接形成连续导电网络。在交变电磁场作用下,碳基体载流子沿二维平面迁移并通过导电网络传输,显著延长载流子路径,从而增强传导损耗并促进电磁波能量向热能的快速转化;2)界面极化与偶极极化:二维纳米片的孔结构、碳缺陷及碳包覆金属颗粒的特殊的壳-核构型增加了异质界面。在不同物相(碳基体、金属纳米颗粒及官能团)界面处,电荷易积累并形成不均匀分布。在外电磁场作用下,这些电荷不均匀性诱发偶极子极化与界面极化,从而产生显著极化损耗;3)磁损耗与多重损耗协同:CoNi合金颗粒引入的自然共振与交换共振磁损耗与材料本征的介电损耗协同作用,多重损耗机制耦合不仅提升电磁波衰减能力,还优化阻抗匹配,从而进一步增强整体吸波性能。

3 结论

本研究以二维片状P-CoNi/C-X复合材料为基础,系统考察了碳化温度对材料结构与电磁性能的

调控作用。实验结果表明,通过调节碳化温度,可以有效控制材料的介电响应,从而优化阻抗匹配特性,实现电磁波在材料内部的有效入射和衰减。P-CoNi/C-600表现出最佳吸波性能,其优异表现源于介电损耗与磁损耗的协同作用:二维片状结构及其表面缺陷提供了丰富异质界面,促进界面极化和偶极极化,同时相互交叠的纳米片形成导电网络,增强传导损耗;CoNi纳米颗粒引入的自然共振与交换共振磁损耗进一步提升磁响应,并优化阻抗匹配。多重损耗机制的耦合使P-CoNi/C-600在仅1.7 mm厚度下即可实现-51.9 dB的最小反射损耗,显示出二维片状结构在低厚度条件下高效吸波的潜力,同时为高性能吸波材料的设计提供了结构-性能耦合的参考策略。

符号说明

d ——吸收层厚度, mm
 EAB ——有效吸收带宽 (effective absorption bandwidth), GHz
 f ——频率, GHz
 H_c ——矫顽力, $A \cdot m^{-1}$
 M_s ——饱和磁化强度, $emu \cdot g^{-1}$
 RL_{min} ——最小反射损耗 (minimum reflection loss), dB
 Z_{in} ——输入阻抗, Ω
 Z_0 ——自由空间阻抗 (377Ω)
 ϵ_r ——复介电常数, 无量纲
 ϵ' ——复介电常数实部, 无量纲
 ϵ'' ——复介电常数虚部, 无量纲
 μ_r ——复磁导率, 无量纲
 μ' ——复磁导率实部, 无量纲
 μ'' ——复磁导率虚部, 无量纲
 α ——电磁波衰减常数, $Np \cdot m^{-1}$
 C_0 ——涡流损耗系数, 无量纲

参考文献

- [1] Ding D H, Luo X Y, Zhang Y J, et al. Aluminum thermal combustion synthesis of porous carbon and its dielectric and electromagnetic wave absorbing properties[J]. Ceramics International, 2025, **51**(11): 13895-13907.
- [2] Jin L Q, Yi P S, Wan L, et al. Thickness-controllable synthesis of MOF-derived Ni@N-doped carbon hexagonal nanoflakes with dielectric-magnetic synergy toward wideband electromagnetic wave absorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, **427**: 130940.
- [3] 胡兴枝, 张皓焱, 庄境坤, 等. 嵌有超小 CeO_2 纳米粒子的碳纳米纤维的制备及其吸波性能[J]. 化工学报, 2023, **74**(8): 3584-3596.
- [4] Hu X Z, Zhang H Y, Zhuang J K, et al. Preparation and microwave absorption properties of carbon nanofibers embedded with ultra-small CeO_2 nanoparticles[J]. CIESC Journal, 2023, **74**(8): 3584-3596.
- [4] Wang L, Zhu S H, Zhu J F. Constructing ordered macropores in

- hollow Co/C polyhedral nanocages shell toward superior microwave absorbing performance[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, **624**: 423–432.
- [5] Mandal D, Bhandari B, Mullurkara S V, et al. All-around electromagnetic wave absorber based on Ni – Zn ferrite[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, **16**(26): 33846–33854.
- [6] Pan J J, Tu W J, Ma S H, et al. Improvement of multiple attenuation characteristics of two-dimensional lamellar ferrocobalt@carbon nanocomposites as excellent electromagnetic wave absorbers[J]. Dalton Transactions, 2022, **51**(25): 9793–9802.
- [7] Li J, Zhou D, Wang P J, et al. Recent progress in two-dimensional materials for microwave absorption applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, **425**: 131558.
- [8] Jin H D, Liu M, Wang L, et al. Design and fabrication of 1D nanomaterials for electromagnetic wave absorption[J]. National Science Review, 2025, **12**(2): nwae420.
- [9] Su Z T, Chen C, Long Y H, et al. Research progress on the application of surfactants in superior electromagnetic wave absorbers[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2025, **13**(8): 3689–3720.
- [10] Wang P, Li Z C, Cheng L F, et al. SiC/rGO core – shell nanowire as a lightweight, highly efficient gigahertz electromagnetic wave absorber[J]. ACS Applied Electronic Materials, 2020, **2**(2): 473–482.
- [11] Gunwant D, Vedrtam A. Microwave absorbing properties of carbon fiber based materials: a review and prospective[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, **881**: 160572.
- [12] Huang W H, Zhang X X, Chen J M, et al. High-density nanopore confined vortical dipoles and magnetic domains on hierarchical macro/meso/micro/nano porous ultra-light graphited carbon for adsorbing electromagnetic wave[J]. Advanced Science, 2023, **10**(28): 2303217.
- [13] Wang S, Xu W T, Ma W. Preparation of MOFs-derived Ni/NPC materials and absorption properties[J]. Materials Letters, 2024, **362**: 136205.
- [14] Jin H D, Wen H M, Hong Q, et al. NiCo@NPC@CF nanocomposites derived from NiCo-MOF/cotton for high-performance electromagnetic wave absorption[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2022, **10**(21): 8310–8320.
- [15] Qiu H F, Zhu X Y, Chen P, et al. Construction of core-shell structured ZnO/C@PPy composite as high-performance dielectric electromagnetic wave absorber[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2022, **543**: 168604.
- [16] Zhang X Y, Jia Z R, Zhang F, et al. MOF-derived NiFe₂S₄/Porous carbon composites as electromagnetic wave absorber[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, **610**: 610–620.
- [17] Li D L, Dong Y N, Zhang H, et al. Epitaxy growth of Hofmann MOF on monolayer MXene for ppb-level room-temperature NO_x sensing[J]. Advanced Functional Materials, 2026, **36**(6): e11574.
- [18] Aravind S, Narayanasamy S, Shetty S, et al. Emerging 2D layered materials and their composites for applications in microwave shielding[J]. Physica Scripta, 2025, **100**(6): 062003.
- [19] Chen Z H, Tian K H, Zhang C, et al. *In-situ* hydrothermal synthesis of NiCo alloy particles@hydrophilic carbon cloth to construct corn-cob-like heterostructure for high-performance electromagnetic wave absorbers[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, **616**: 823–833.
- [20] 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.
- Jin H D, Hong Q, Lin J, et al. Electromagnetic wave absorption performance of yolk-shell structure NiCo/C composites derived from MOF[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2022, **41**(9): 3335–3343.
- [21] Gao R R, Shang H C, Zhou Q L, et al. Machine learning-guided conductivity prediction in 2D organic metal chalcogenides for accelerated electromagnetic wave absorber design[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, **17**(26): 38379–38388.
- [22] Liu D W, Yang L, Wang F Y, et al. Hierarchical carbon nanotubes@Ni/C foams for high-performance microwave absorption[J]. Carbon, 2022, **196**: 867–876.
- [23] Shu R W, Li X H, Ge C Q, et al. Synthesis of FeCoNi/C decorated graphene composites derived from trimetallic metal-organic framework as ultrathin and high-performance electromagnetic wave absorbers[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, **630**: 754–762.
- [24] Liang X C, Liu S Y, Zhong S J, et al. A novel synthesis of Porous Fe₄N/carbon hollow microspheres for thin and efficient electromagnetic wave absorbers[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, **637**: 123–133.
- [25] Zhang Y W, He J, Fu Z Y, et al. Lightweight porous NiCo-SiC aerogel with synergistically dielectric and magnetic losses to enhance electromagnetic wave absorption performances[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, **926**: 166758.
- [26] Shu R W, Li N N, Li X H, et al. Preparation of FeNi/C composite derived from metal-organic frameworks as high-efficiency microwave absorbers at ultrathin thickness[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, **606**: 1918–1927.
- [27] Guan G G, Yan L, Zhou Y T, et al. Composition design and performance regulation of three-dimensional interconnected FeNi@carbon nanofibers as ultra-lightweight and high efficiency electromagnetic wave absorbers[J]. Carbon, 2022, **197**: 494–507.
- [28] Yan H, Lou Z C, Xu L, et al. Pore-regulation in 2D biochar-based flakes towards wideband microwave absorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, **464**: 142568.
- [29] Wang Y F, Zhu L, Han L, et al. Recent progress of one-dimensional nanomaterials for microwave absorption: a review[J]. ACS Applied Nano Materials, 2023, **6**(9): 7107–7122.
- [30] Lü Y Y, Wang Y T, Li H L, et al. MOF-derived porous Co/C nanocomposites with excellent electromagnetic wave absorption properties[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, **7**(24): 13604–13611.
- [31] Li M H, Song X R, Xue J M, et al. Construction of hollow carbon nanofibers with graphene nanorods as nano-antennas for lower-frequency microwave absorption[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, **15**(26): 31720–31728.
- [32] Pang L, Xiao P, Li Z, et al. Long-range uniform SiC_xO_y beaded carbon fibers for efficient microwave absorption[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, **15**(25): 30815–30825.
- [33] 梁晟源, 周如东, 李文凯, 等. 金属诱导制备 Fe₃O₄/FeNi/CNT 复合材料及其吸波性能研究[J]. 化工学报, 2025, **76**(11): 6099–6109.
- Liang S Y, Zhou R D, Li W K, et al. Study on electromagnetic wave absorption properties of Fe₃O₄/FeNi/CNT composites with

- magnetic-dielectric loss[J]. CIESC Journal, 2025, **76**(11): 6099–6109.
- [34] 许莉, 王栖, 朱启程, 等. 碳纳米角限域TiC和MoC纳米颗粒的耐腐蚀及吸波性能研究[J]. 化工学报, **1**–16.
- Xu L, Wang Q, Zhu Q C, et al. Corrosion resistance and electromagnetic wave absorption of TiC and MoC nanoparticles confined in carbon nanocones[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 1–16.
- [35] Wen L C, Guan L, Zhang J X, et al. Amorphous carbon regulates defects to achieve TaC nanowires with enhanced microwave absorption[J]. ACS Applied Nano Materials, 2024, **7**(1): 1357–1368.
- [36] Xu S Q, Liao P, Zhu J W, et al. Co nanoparticles embedded in N-doped carbon nanotubes for broadband microwave absorption[J]. ACS Applied Nano Materials, 2024, **7**(8): 8671–8684.