

# 光学学报

## 激光辐照法快速制备 Co/C 粒子吸波材料

王晓农<sup>1,3,4</sup>, 李晓霞<sup>1,2,3,4\*\*</sup>, 白秀军<sup>1,4</sup>, 刘琦<sup>1</sup>, 王斌<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>国防科技大学电子对抗学院, 安徽 合肥 230037;

<sup>2</sup>脉冲功率激光技术国家重点实验室, 安徽 合肥 230037;

<sup>3</sup>先进激光技术安徽省实验室, 安徽 合肥 230037;

<sup>4</sup>安徽省红外与低温等离子体重点实验室, 安徽 合肥 230037

**摘要** 针对隐身和电磁防护技术对轻质、高效新型吸波材料的需求,以 ZIF-67 为前驱体,通过 1064 nm 激光辐照快速制备 Co/C 复合粒子。研究辐照功率对 Co/C 复合材料物相、微结构、电磁参数及其 2~18 GHz 波段吸波性能的影响。结果表明,激光辐照制备的 Co 纳米晶尺寸可稳定在 5~20 nm,复合材料展现出丰富的 Co-C 界面,从而利于提升材料对电磁波的介电损耗能力。特别地,45 mW 激光辐照获得的 Co/C 工作频段可覆盖完整的 X 波段(厚度为 2.6 mm),最低反射损耗高达 -53.9 dB,展现出优异的吸波能力。

**关键词** 材料; 激光辐照; ZIF-67; Co 纳米晶; 宽频; 吸波

中图分类号 O436

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS230807

### 1 引言

过量的电磁辐射不仅影响精密电子设备的正常运行,同时对人类安全也造成威胁。为解决电磁污染问题,轻质、高效、宽频吸波材料的研制和应用迫在眉睫<sup>[1]</sup>。金属有机骨架(MOF)材料作为新兴的人工设计材料,可将金属离子与有机配体结合,具有结构多样、性能可调、比表面积高等优势,在气体存储、催化、药物输送等领域被广泛研究<sup>[2-3]</sup>。近年来,以 MOF 材料为前驱体,通过热解 MOF 材料研制吸波材料成为研究热点。MOF 材料中金属以离子形式存在,而碳元素存在于有机骨架中,因此 MOF 自身磁性和导电性能不佳,吸波效能不明显。将 MOF 材料高温热解,金属离子可转化为金属原子,有机骨架还原为碳(或氮掺杂的碳),由此可获得金属/碳复合材料。该复合材料可结合金属和碳材料的优势,结构和组分易于调控,成为吸波材料领域的研究热点。例如:Liu 等<sup>[4]</sup>以  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  为金属源,以三聚酸为配体,研制出 CoNi MOF,通过热处理 CoNi MOF,获得多孔和中空形貌可调的 CoNi@C 微球复合材料,该样品在 10.7 GHz 的最小反射损耗可达 -44.8 dB。Lü 等<sup>[5]</sup>在 Ar 气氛中热解 Co 基 MOF 前驱体 ZIF-67,得到 Co/C 多孔复合材料,其介电损耗和磁损耗能力得到有效提升,在厚度为 4 mm 时反射损耗达 -35.3 dB。

目前,MOF 材料热解通常在马弗炉或者管式炉中进行:缓慢的升温速率导致金属离子还原为纳米晶时容易团聚,从而降低了金属-碳界面密度,导致界面极化效果不佳;制备过程耗时长、耗能高,且热解气氛多使用氩气、氮气等惰性气体,难以实现 MOF 衍生材料的批量化快速制备<sup>[6-7]</sup>。激光辐照技术可通过激光与物质相互作用诱导光热效应,是高温处理材料的新方法<sup>[8-9]</sup>。特别地,相比于常规的电加热设备,激光辐照材料可在数秒内实现升温或降温,有望保留金属的纳米晶状态<sup>[10]</sup>。作为一种将“纳米技术”与“光”巧妙结合的有效方法,激光辐照制备新材料在调节表/界面和电子结构方面具有良好的应用前景<sup>[11-12]</sup>。

本文在制备 ZIF-67 前驱体的基础上,利用 1064 nm 激光快速扫描制备 Co/C 复合材料,探究激光功率对 Co/C 粒子成分、微结构的影响并测试其电磁参数,以及 Co/C 复合材料对 2~18 GHz 电磁波的损耗能力,以期新型吸波材料的批量化、工业化生产提供技术和方法指导。

### 2 实验部分

#### 2.1 样品制备

1) ZIF-67 前驱体的制备

ZIF-67 前驱体的制备工艺参见文献<sup>[13]</sup>。将 0.24 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于 30 mL 水中作为溶液 A;

收稿日期: 2023-04-12; 修回日期: 2023-05-28; 录用日期: 2023-06-08; 网络首发日期: 2023-06-28

基金项目: 脉冲功率激光技术国家重点实验室主任基金(2021ZR05)

通信作者: \*wangbin\_dkxy@nudt.edu.cn; \*\*lxhong@163.com

将 1.64 g 2-甲基咪唑溶于 30 mL 水中作为溶液 B, 将溶液 B 逐滴滴入溶液 A 中, 静置 24 h 后离心、清洗、干燥, 获得紫色粉末 ZIF-67。

### 2) 激光辐照 ZIF-67 制备 Co/C 复合粒子

将 ZIF-67 粉末均匀铺展于二维移动平台, 平台移动速率为 1 cm/s。用波长为 1064 nm 的激光辐照 ZIF-67, 激光功率分别设置为 15、25、35、45、55 mW, 脉冲宽度为 100 kHz, 重复频率为 15 ns, 数秒内即可获得 Co/C 复合材料。

## 2.2 样品表征与测试

使用 JEOL 2100 场发射透射电子显微镜 (TEM) 采集 TEM 图像, 加速电压为 200 kV。利用 Philips X'Pert Pro 射线衍射仪 (Cu 靶) 测试 X 射线衍射 (XRD) 数据; 通过 PHI 5000 Verasa 光电子能谱仪测试 X 射线光电子能谱 (XPS) 数据; 通过安捷伦 E5080A 矢量网络分析仪测试样品的复介电常数和复磁导率的实部、虚部, 其中测试样品与石蜡以 1:1 配比压片, 测试频率范围为 2~18 GHz。

## 3 结果分析与讨论

### 3.1 TEM 图像

以 ZIF-67 为前驱体, 通过激光辐照获得 Co/C 复合材料。图 1 为 ZIF-67 及其不同功率激光辐照产物的 TEM 图像。由图 1(a) 可知, ZIF-67 呈现出规则的多面体结构。通过激光辐照后, ZIF-67 结构发生坍塌, 如图 1(b)~(f) 所示。在 15 mW 和 25 mW 激光辐照获得的 Co/C 样品中, 样品仍保留 MOF 结构, 因此低功率激光的短时间辐照不足以将 ZIF-67 完全分解, 且 Co 纳米晶较为粗大 (约 30 nm); 同时获得的 Co/C 复合样

品中, C 主要存于有机物。随着辐照功率的增加, 热效应更为明显, ZIF-67 在短时间内分解, 如图 1(d)~(f) 所示; 随着激光功率增加, Co 金属纳米晶尺寸逐渐减小, 且 Co 纳米晶均匀负载于薄层碳上, 碳的厚度也逐渐减小。如图 1(e)、(f) 所示, 相比于 45 mW 激光辐照获得的 Co 纳米晶样品, 55 mW 辐照制备的 Co 纳米晶尺寸更细小 (5~20 nm), 实现了超细 Co 纳米晶, 说明极高的 Co-C 界面密度可为电磁波损耗提供更丰富的作用位点, 从而有效提升材料的极化损耗能力; 同时, 碳也更薄, 这主要源于在高温空气环境下热处理 ZIF-67, 碳倾向于反应为 CO 或 CO<sub>2</sub> 而脱离材料。

### 3.2 XRD 光谱和 XPS

分别利用 X 射线衍射仪和光电子能谱仪分析激光辐照 ZIF-67 所获得的 Co/C 复合材料的物相和电子结构, 如图 2(a)、(b) 所示。图 2(a) 中, 5 种样品在 7.5°、12.7°、14.6°、16.7° 的峰归属于 ZIF-67 的 (002)、(112)、(022)、(013) 晶面, 说明仍有部分 ZIF-67 未完全分解<sup>[14]</sup>。通过激光辐照, Co<sup>2+</sup> 被还原为金属 Co (JPCD 15-0806) 或者 CoO (JPCD 43-1004)<sup>[15]</sup>。相较于 45 mW 辐照获得的样品, 55 mW 辐照衍生物的 Co 峰更明显, 这与 TEM 图像中 Co 的纳米晶更丰富是一致的。相较于 MOF 中的离子态 Co<sup>2+</sup>, 金属 Co 或 CoO 粒子的磁性明显增强, 有利于样品对电磁波实现多重磁损耗, 以提升吸波性能。同时, 这两种样品在 20° 附近出现宽峰, 该峰归因于无定形碳 (JPCD 48-1206)。作为吸波材料, 碳是重要的介电损耗物质, 大量碳的形成有利于产生介电损耗。图 2(b) 所示的 XPS 进一步证实了材料中存在 Co、O、C、N 元素。尤其是随着辐照功率的增大, 所获样品的 Co 2p 元素电子结合能向

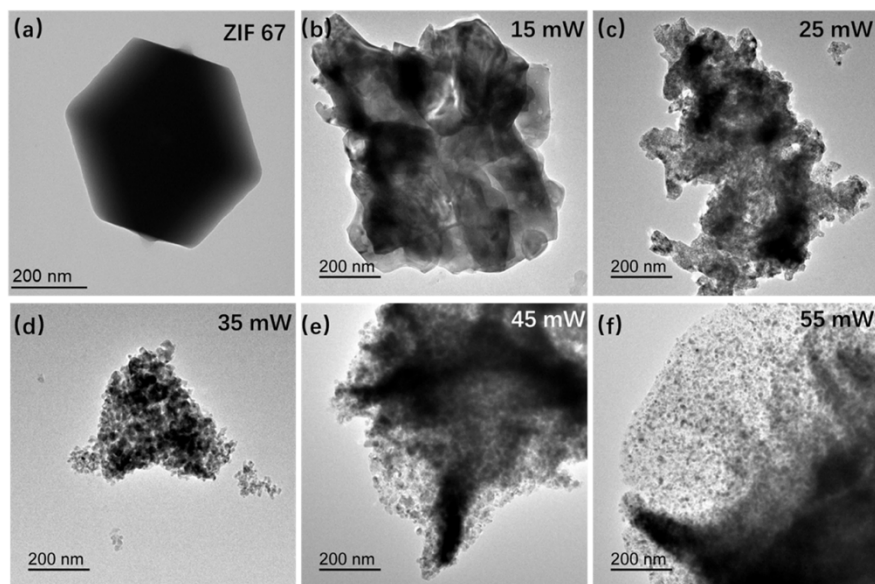


图 1 ZIF-67 和不同功率激光辐照获得的 Co/C 复合材料 TEM 图像。(a) ZIF-67 的 TEM 图像; (b)~(f) 用 15、25、35、45、55 mW 激光辐照 ZIF-67 获得的 Co/C 复合材料的 TEM 图像

Fig. 1 TEM images of ZIF-67 and Co/C composites prepared by different power laser irradiation. (a) TEM image of ZIF-67; (b)~(f) TEM images of Co/C composites prepared by 15, 25, 35, 45, and 55 mW laser irradiation on ZIF-67 precursor

高能带位置偏移,说明 Co 元素失去电子,这与  $\text{Co}^{2+}$  离

子在热解过程中被还原为 Co 单质相吻合<sup>[16]</sup>。

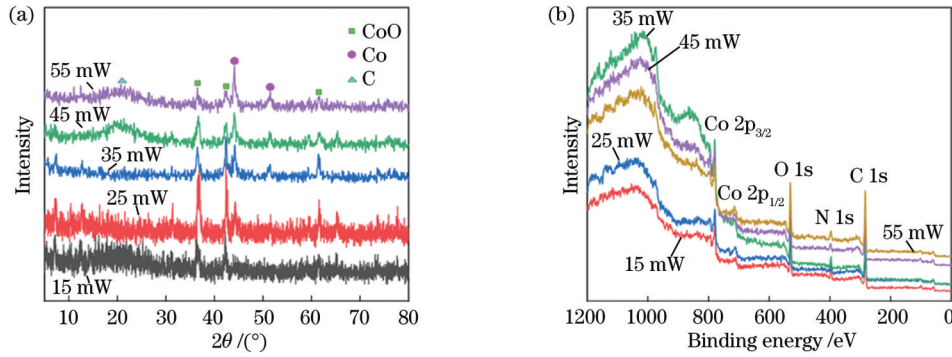


图 2 分别用 15、25、35、45、55 mW 激光辐照获得的 Co/C 复合材料的 XRD 光谱和 XPS。(a)XRD 光谱;(b)XPS

Fig. 2 XRD spectra and XPS for Co/C composites prepared by 15, 25, 35, 45, and 55 mW laser irradiation. (a) XRD spectra; (b) XPS

### 3.3 介电常数及磁导率

为研究不同功率激光辐照对材料电磁参数的影响,通过矢量网络分析仪测试了 15、25、35、45、55 mW 激光辐照 ZIF-67 获得的 Co/C 复合材料的复介电常数、复磁导率和损耗角正切,如图 3(a)~(f)所示。从图 3(a)~(c)可以看出,低功率激光辐照获得的 Co/C 样品的介电常数实部、虚部和介电损耗均较低,而高功率激光辐照产物对电磁波有更好的损耗能力<sup>[17]</sup>。但是,45 mW 辐照产物的介电损耗反而优于 55 mW,这

是因为功率过高的激光辐照 ZIF-67,会导致碳材料以气态方式溢出,反而降低了材料介电损耗能力,这与图 1(e)、(f)所示的 TEM 图像所得结果是一致的。图 3(d)~(f)所示为 5 种样品的磁导率实部、虚部和磁损耗角正切随频率的变化,该变化可反映材料对电磁波中磁场的损耗能力。可以看到,55 mW 激光辐照获得的 Co/C 复合材料具有更优异的磁损耗能力,这主要得益于瞬时高温处理 ZIF-67 获得大量的 Co 纳米晶,这与 XRD 光谱所得结果也是一致的。

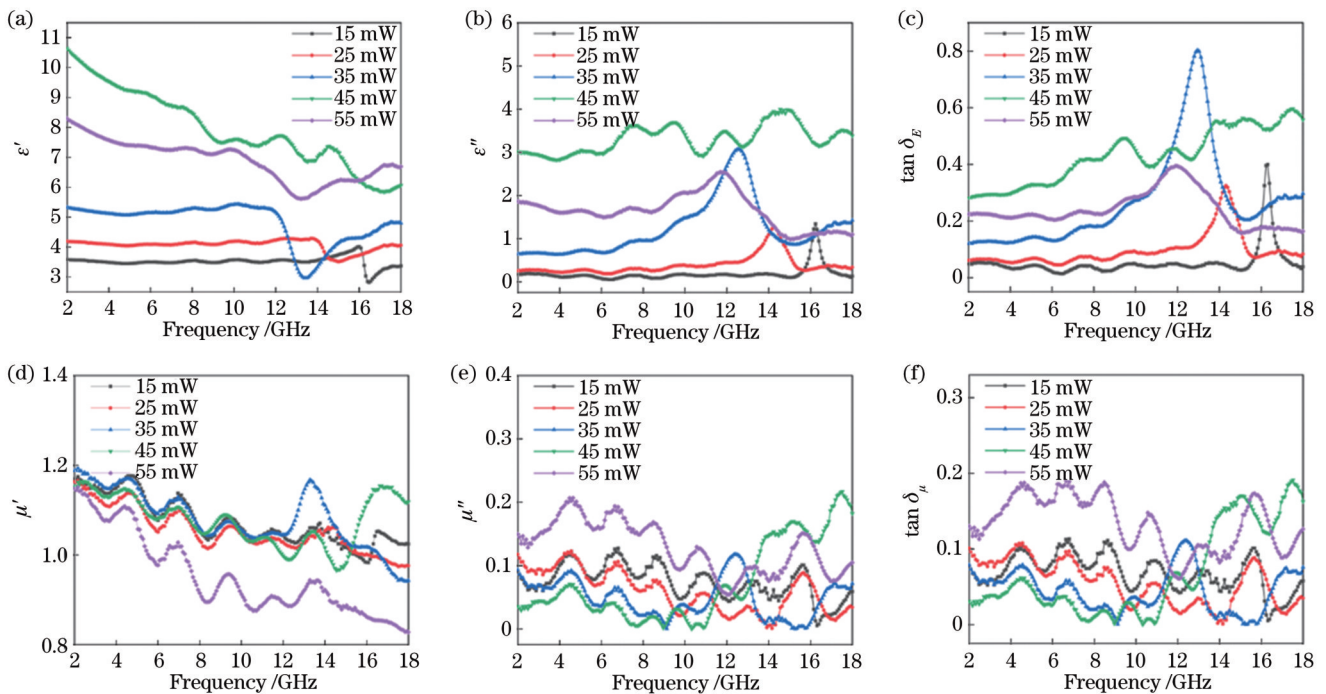


图 3 15、25、35、45、55 mW 激光辐照获得的 Co/C 复合材料在 2~18 GHz 的复介电常数和复磁导率(对材料与石蜡以 1:1 质量比进行压片)。(a)~(c)介电常数实部、介电常数虚部和介电损耗角正切  $\tan \delta_\epsilon$ ; (d)~(f)磁导率实部、磁导率虚部和磁损耗角正切  $\tan \delta_\mu$

Fig. 3 Complex permittivity and permeability in the frequency range of 2-18 GHz for Co/C composites prepared by 15, 25, 35, 45, and 55 mW laser irradiation. (a)-(c) Real part, imaginary part, and  $\tan \delta_\epsilon$  of complex permittivity; (d)-(f) real part, imaginary part, and  $\tan \delta_\mu$  of complex permeability

### 3.4 电磁波损耗

在获得材料电磁参数的基础上,通过传输线理论计算材料对电磁波的衰减损耗<sup>[18]</sup>。

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh\left(j \frac{2\pi ft}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r}\right), \quad (1)$$

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

式中: $Z_{in}$ 为固有阻抗; $Z_0$ 为自由空间阻抗; $\mu_r$ 为相对磁导率; $\epsilon_r$ 为相对介电常数; $f$ 为频率; $t$ 为材料厚度; $c$ 为真空中的光速; $L_{RL}$ 为反射损耗。ZIF-67前驱体及其激光辐照产物在 2~18 GHz 的反射损耗( $L_{RL}$ )如图 4(a)~(f)所示。当 $L_{RL}$ 低于-10 dB时,Co/C 复合材料对该频段入射电磁波可实现 90% 的损耗,因此-10 dB 一般作为有效材料的重要指标<sup>[19]</sup>。由图 4(a)可知,ZIF-67 对 2~18 GHz 的入射电磁波损耗不明显。如图 4(b)、(c)所示,低功率(15 mW 和 25 mW)激光辐照产物相较于 ZIF-67,分别在 16 GHz 和 14 GHz 处出现反射损耗峰,表明激光辐照改变了材料的微观形貌

和成分,可调控其电磁参数,从而在特定频段展示出一一定的损耗能力。但是这两种样品的 $L_{RL}$ 最小值分别为-14 dB 和-11 dB,损耗效能亟待提升。这与图 1(b)、(c)中低功率激光辐照微观结构无明显变化的结果一致,也说明微结构对材料吸波性能具有重要影响。

进一步提升辐照功率,辐照产物对入射电磁波的损耗明显增强。图 4(d)~(f)分别为 35、45、55 mW 激光辐照产物的反射损耗。3 种样品的最低反射损耗分别可达-23.5 dB (13.3 GHz 处),-53.9 dB (8.5 GHz 处)和-46.3 dB (11.1 GHz 处)。可以看到,随着辐照功率的提升,辐照产物对电磁波的反射损耗能力明显提升,主要得益于高温处理 ZIF-67 过程中,在瞬间升温-降温的远平衡态热过程下能够保持 Co 纳米晶状态(5~20 nm),因此丰富了 Co-C 界面,从而优化了电磁损耗能力。进一步提升激光辐照功率(如 55 mW),其电磁损耗性能相较于 45 mW 辐照样品有所下降,这与过高功率激光辐照引起碳化物溢出,从而降低材料介电损耗能力的实验结果是一致的。

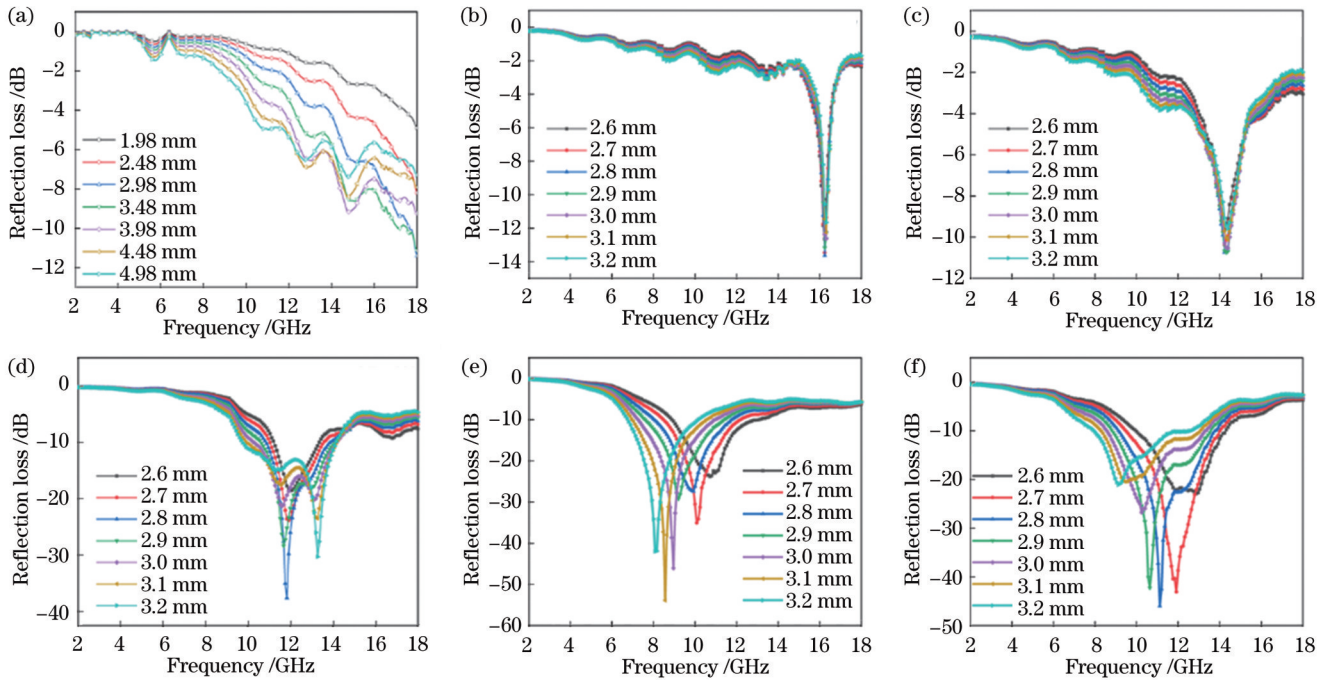


图 4 不同功率激光辐照 ZIF-67 获得的 Co/C 复合材料在 2~18 GHz 的反射损耗。(a) ZIF-67;(b) 15 mW;(c) 25 mW;(d) 35 mW;(e) 45 mW;(f) 55 mW

Fig. 4 Reflection loss of ZIF-67 and Co/C composites prepared by laser irradiation under different power. (a) ZIF-67; (b) 15 mW; (c) 25 mW; (d) 35 mW; (e) 45 mW; (f) 55 mW

当固定样品厚度为 2.6 mm 时:35 mW 激光辐照获得的 Co/C 样品的有效带宽为 2.2 GHz (11.2~13.4 GHz);45 mW 激光辐照获得的 Co/C 样品的有效带宽为 4.2 GHz (8.8~13 GHz),工作频段覆盖 X 波段;辐照功率为 55 mW 时所得 Co/C 复合材料的有效带宽为 4.3 GHz (10~14.3 GHz)。显然,提升激光辐照功率,可有效拓宽材料有效工作频段,该能力的提升

主要得益于材料的 Co 纳米晶微结构和物相优化了材料的介电损耗能力。

### 3.5 电磁损耗机制

进一步研究激光辐照产物与电磁波的作用机制。Co/C 复合材料同时含有磁性金属 Co 和导电材料碳,因此材料对电磁波的损耗包含介电损耗和磁损耗。其中,介电损耗分为电导损耗和极化损耗。随着热处理

ZIF-67 温度的升高,衍生物中薄层碳得以成功制备,碳材料的导电性好、介电常数高,可有效提升材料的电导损耗。同时,ZIF-67 的有机骨架缺陷和一些残余基团会产生偶极子,这些偶极子在外加电磁场的作用下会发生定向移动,可实现极化损耗。为了进一步分析材料的极化损耗特性,引入 Cole-Cole 圆分析 5 种材料的极化特性<sup>[18]</sup>。如图 5(a)~(e)所示,5 种样品都有明显的半圆环,意味着这些样品中确实存在多重极化弛豫过程。这些极化过程来自 Co 纳米粒子和碳基质之间的界面极化、基团偶极子取向极化等。

对 Co/C 复合材料的磁损耗机制进行分析。通常情况下,2~18 GHz 的磁损耗主要归因于自然共振和涡流损耗。Co/C 复合材料含有磁性金属 Co,因此存在自然共振。不均匀或变化的磁场会导致材料中涡电流耗散,称为涡流损耗。涡流损耗通过函数  $C_0 = \mu'(\mu'')^{-2} f^{-1}$  评估,如果涡流损耗有贡献,则函数  $C_0$  的值是一个常数<sup>[20]</sup>。如图 5(f)所示,5 种材料的  $C_0$  值随频率变化不明显,表明在 Co/C 复合材料中,自然共振和涡流损耗协同贡献于磁损耗。因此,Co/C 材料可协同介电损耗和磁损耗能力,实现高效吸波。

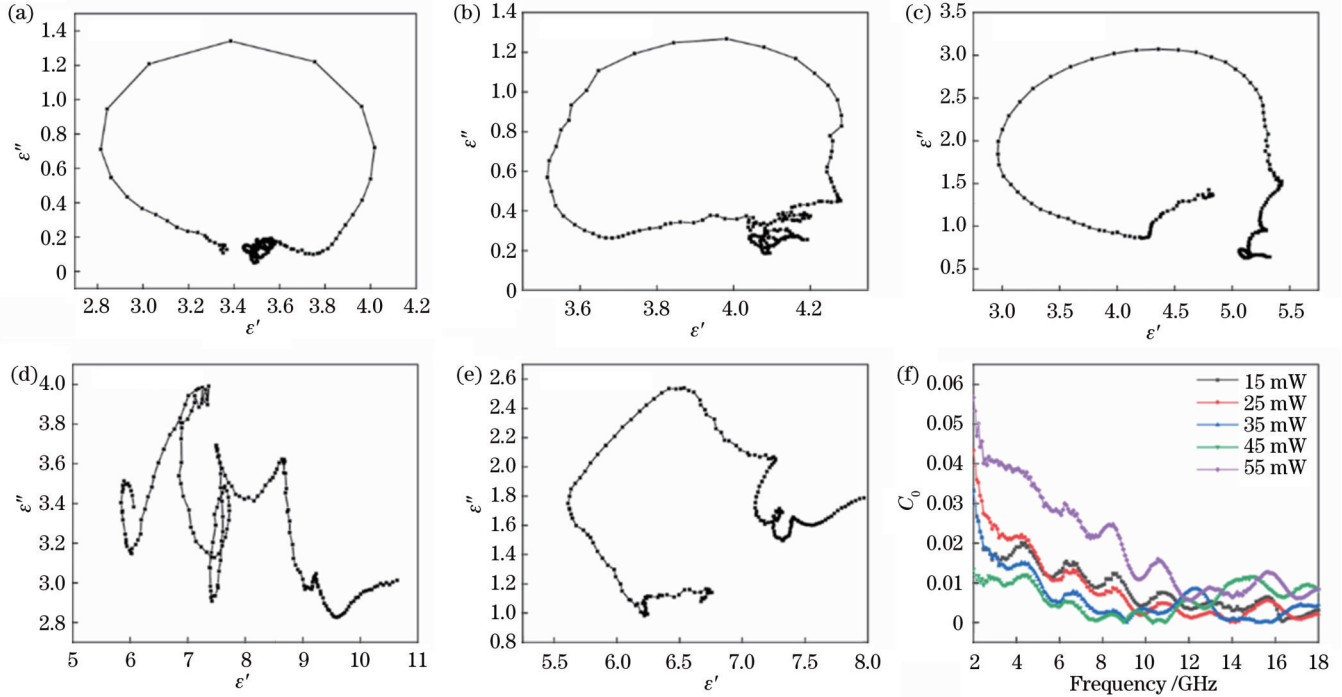


图 5 Co/C 复合材料电磁损耗机制。(a)~(e) 15、25、35、45、55 mW 激光辐照 ZIF-67 获得的 Co/C 复合材料的 Cole-Cole 半圆曲线；(f) 样品的  $C_0$  参数

Fig. 5 Electromagnetic loss mechanisms of Co/C composites. (a)~(e) Cole-Cole semicircle curves of Co/C composites prepared by ZIF-67 under 15, 25, 35, 45, and 55 mW laser irradiation; (f)  $C_0$  value of the five samples

### 3.6 电磁损耗系数

为进一步了解材料的电磁损耗能力,根据电磁参

数计算出 5 种由激光辐照 ZIF-67 获得的 Co/C 复合材料的损耗系数  $\alpha$ <sup>[21]</sup>,即

$$\alpha = \frac{\sqrt{2} \pi f}{c} \left[ (\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon') + \sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon')^2 + (\mu'\epsilon'' - \mu''\epsilon')^2} \right]^{1/2}, \quad (3)$$

式中: $\mu''$ 、 $\mu'$  分别为磁导率的虚部和实部; $\epsilon''$ 、 $\epsilon'$  分别为介电常数的虚部和实部。 $\alpha$  随频率的变化曲线如图 6(a) 所示。相较于 15 mW 和 25 mW 功率激光辐照获得的 Co/C 样品,35、45、55 mW 功率激光辐照获得的样品的损耗系数明显增大,且其大小顺序与介电损耗角正切值的大小顺序基本一致,表明即使是在 Co 粒子存在的情况下,介电损耗在电磁能量损耗方面仍然起着主导作用,这也从侧面说明丰富的 Co-C 界面对介电损耗的贡献大。

材料吸波能力的提升,除了需要优异的电磁损耗能力外,还需要考虑材料的阻抗匹配,即吸波性能不仅取决于整体损耗能力,还与自由空间和传输介质之间的阻抗匹配特性有关<sup>[22]</sup>。不完全的阻抗匹配会造成入射电磁波发生反射,会使传输介质的固有损耗能力减弱。根据材料的电磁参数计算出材料的阻抗匹配,如图 6(b) 所示,  $|Z_{in}/Z_0|$  越接近 1,则阻抗匹配越优异。从图 6(b) 可以看到,高功率激光辐照下获得的材料的阻抗匹配最优异,源于单分散纳米晶均匀负载于碳表面,

可有效调控其表面的电子环境状态,从而调控其阻抗。因此高功率激光辐照下获得的材料既有优异的阻抗匹

配,又具有较强的电磁衰减能力,将其作为吸波材料时,可展现出高效的吸波性能。

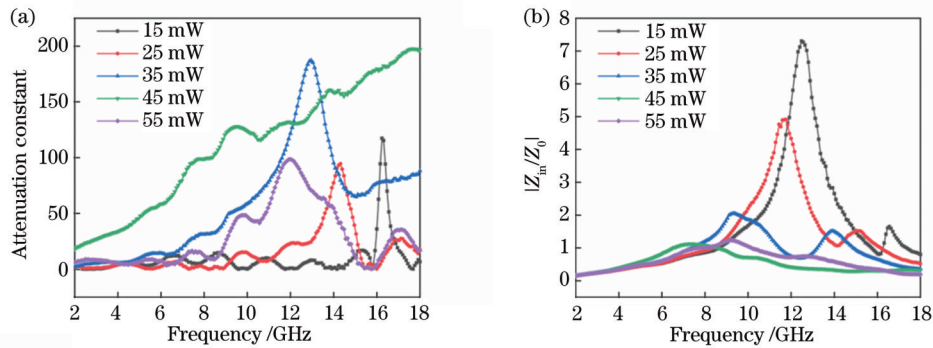


图6 不同功率激光辐照获得的Co/C复合材料的电磁波衰减能力及阻抗匹配。(a)衰减系数;(b)阻抗匹配

Fig. 6 Electromagnetic wave attenuation ability and impedance matching of Co/C composites prepared by laser irradiation under different power. (a) Attenuation constant; (b) impedance matching

## 4 结 论

利用激光作为热源,以ZIF-67为前驱体,成功研制出具有低维结构的Co/C轻质吸波材料。该材料展现出丰富的Co-C界面,优化了材料对电磁波的介电损耗能力。特别地,可通过调节激光辐照功率调控Co/C复合材料的成分和微结构,从而调控其电磁波吸收频段和工作带宽。Co/C样品对电磁波损耗能力的提升主要得益于介电损耗(包括界面极化、偶极极化、导电损耗)与磁损耗(共振损耗、涡流损耗)的协同。与传统高温炉热解ZIF-67工艺相比,激光辐照在数秒内实现ZIF-67分解,适用于空气环境下吸波材料的批量制备,可为吸波材料工业化生产提供思路。

### 参 考 文 献

- [1] 初启航, 杨茂生, 陈俊, 等. 可调控的大赫兹多频带吸收器特性[J]. 中国激光, 2019, 46(12): 1214003.  
Chu Q H, Yang M S, Chen J, et al. Characteristics of tunable terahertz multi-band absorber[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(12): 1214003.
- [2] Wu M X, Wang Y, Zhou G H, et al. Core-shell MOFs@MOFs: diverse designability and enhanced selectivity [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(49): 54285-54305.
- [3] Xia T L, Lin Y C, Li W Z, et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants by MOFs based materials: a review[J]. Chinese Chemical Letters, 2021, 32(10): 2975-2984.
- [4] Liu Y, Chen Z, Xie W H, et al. Enhanced microwave absorption performance of porous and hollow CoNi@C microspheres with controlled component and morphology[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 809: 151837.
- [5] 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.
- [6] Qiu Y, Wen B, Yang H B, et al. MOFs derived Co@C/MnO nanorods with enhanced interfacial polarization for boosting the electromagnetic wave absorption[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 602: 242-250.
- [7] Yang K, Cui Y H, Li Q A, et al. Bimetallic MOFs-derived yolk-shell structure ZnCo/NC@TiO<sub>2</sub> and its microwave absorbing properties[J]. Applied Surface Science, 2021, 556: 149715.
- [8] Lasagni A, Holzappel C, Mücklich F. Periodic pattern formation of intermetallic phases with long range order by laser interference metallurgy[J]. Advanced Engineering Materials, 2005, 7(6): 487-492.
- [9] Veith M, Andres K, Petersen C, et al. Periodical microstructuring of hydride containing metastable aluminumoxide using laser interference metallurgy[J]. Advanced Engineering Materials, 2005, 7(1/2): 27-30.
- [10] Jiang H Q, Tong L, Liu H D, et al. Graphene-metal-metastructure monolith via laser shock-induced thermochemical stitching of MOF crystals[J]. Matter, 2020, 2(6): 1535-1549.
- [11] 苏金龙, 陈乐群, 谭超林, 等. 基于机器学习的增材制造过程优化与新材料研发进展[J]. 中国激光, 2022, 49(14): 1402101.  
Su J L, Chen L Q, Tan C L, et al. Progress in machine-learning-assisted process optimization and novel material development in additive manufacturing[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(14): 1402101.
- [12] 王田宇, 李欣, 卞进田, 等. 激光诱导表面周期性结构的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(7): 0700007.  
Wang T Y, Li X, Bian J T, et al. Research progress of laser-induced surface periodic structure[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(7): 0700007.
- [13] Li Q, Guo J N, Zhu H, et al. Space-confined synthesis of ZIF-67 nanoparticles in hollow carbon nanospheres for CO<sub>2</sub> adsorption[J]. Small, 2019, 15(8): 1804874.
- [14] Meng Y J, Zhang L X, Jiu H F, et al. Construction of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZIF-67 photocatalyst with enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction activity[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2019, 95: 35-41.
- [15] Bhakta N, Chakrabarti P K. XRD analysis, Raman, AC conductivity and dielectric properties of Co and Mn co-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. Applied Physics A, 2019, 125(1): 73.
- [16] Zhang X Y, Sun X W, Xu D Y, et al. Synthesis of MOF-derived Co@C composites and application for efficient hydrolysis of sodium borohydride[J]. Applied Surface Science, 2019, 469: 764-769.
- [17] Kuchi R, Sharma M, Lee S W, et al. Rational design of carbon shell-encapsulated cobalt nanospheres to enhance microwave absorption performance[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2019, 29(1): 88-93.
- [18] Gao N, Li W P, Wang W S, et al. Balancing dielectric loss and magnetic loss in Fe-NiS<sub>2</sub>/NiS/PVDF composites toward strong microwave reflection loss[J]. ACS Applied Materials &

- Interfaces, 2020, 12(12): 14416-14424.
- [19] Fu C, He D W, Wang Y S, et al. Enhanced microwave absorption performance of RGO-modified Co@C nanorods[J]. Synthetic Metals, 2019, 257: 116187.
- [20] Qin M, Zhang L M, Zhao X R, et al. Lightweight Ni foam-based ultra-broadband electromagnetic wave absorber[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(30): 2103436.
- [21] Jia H X, Xing H L, Ji X L, et al. Self-template and *in situ* polymerization strategy to lightweight hollow MnO<sub>2</sub>@polyaniline core-shell heterojunction with excellent microwave absorption properties[J]. Applied Surface Science, 2021, 537: 147857.
- [22] Li D M, Li Y R, Wang X, et al. Dual-band resonance induced broadband low-frequency radar absorber based on electric ring resonator embedded magnetic absorbing materials[J]. Journal of Electromagnetic Waves and Applications, 2021, 35(6): 801-812.

## Rapid Preparation of Co/C Composite Absorber by Laser Irradiation

Wang Xiaonong<sup>1,3,4</sup>, Li Xiaoxia<sup>1,2,3,4\*\*</sup>, Bai Xiujun<sup>1,4</sup>, Liu Qi<sup>1</sup>, Wang Bin<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>College of Electronic Engineering, National University of Defense Technology, Hefei 230037, Anhui, China;

<sup>2</sup>State Key Laboratory of Pulsed Power Laser Technology, Hefei 230037, Anhui, China;

<sup>3</sup>Anhui Laboratory of Advanced Laser Technology, Hefei 230037, Anhui, China;

<sup>4</sup>Key Laboratory of Infrared and Low Temperature Plasma of Anhui Province, Hefei 230037, Anhui, China

### Abstract

**Objective** Excessive electromagnetic radiation not only affects the normal operation of precision electronic equipment but also poses a potential threat to human health. Traditional microwave absorbers such as iron powder possess high magnetic permeability for effectively dissipating electromagnetic waves, but the high density restricts the applications. Although carbon materials have lower density and better conductivity, the electromagnetic wave attenuation performance needs further improvement for unfavored impedance matching. Aiming at developing the microwave absorber with light weight, high efficiency, and wide band, recently metal/carbon composites prepared by pyrolyzing metal-organic framework (MOFs) for microwave absorption have become research hotspots for their light weight and high efficiency. However, the pyrolysis process is usually performed in muffle or tube furnaces, and the slow heating rate usually leads to aggregated metal nanocrystals, thus resulting in weak interface polarization. Additionally, the preparation takes a long time (a few hours) and the pyrolysis atmosphere is usually inert gases such as argon, which makes it difficult to achieve rapid preparation. Therefore, we take laser beams as the thermal heat resource instead of traditional heat resources to achieve rapid preparation, and the micromorphology could be precisely controlled by the fast heating-quenching process, with metal nanocrystal size at nanoscale of 5–20 nm. Finally, the dielectric loss ability is enhanced with effective electromagnetic wave absorption.

**Methods** First, we prepare the ZIF-67 precursor. 0.24 g Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O is dissolved into 30 mL water as solution A. 1.64 g 2-methylimidazole is dissolved in 30 mL water as solution B. Solution B is dropped into solution A dropwise with the reaction for 24 h. By centrifugation for three times, the purple powder ZIF-67 is obtained.

Second, we prepare the Co/C composites by laser irradiation. ZIF-67 powder is uniformly spread on a platform, which could move at two dimensions (X-Y) with a moving rate of 1 cm/s. By irradiating with a 1064 nm laser, the ZIF-67 could be pyrolyzed by absorbing the light energy and converting to thermal energy. The laser power is set at 15 mW, 25 mW, 35 mW, 45 mW, and 55 mW respectively, and Co/C composite materials are prepared in just a few seconds at air atmosphere.

**Results and Discussions** Firstly, laser beam irradiation is introduced as a thermal heat resource to pyrolyze ZIF-67, and Co/C composites are successfully prepared in just a few seconds. The micromorphology of Co/C could be precisely controlled just by modulating the irradiation power, with Co nanocrystal size of about 5–20 nm by 45–55 mW laser irradiation, as shown in Fig. 1 (e)–(f). The Co nanocrystal deposited on thin carbon film guarantees the improved polarization loss ability. XRD spectra and XPS in Fig. 2 further confirm the composites phase of Co and CoO deposited on carbon. The laser power could influence the micromorphology and phase of the Co/C composites, thus affecting the complex permittivity and permeability, as shown in Fig. 3. The dielectric loss ability is improved by the higher power laser irradiation, but exorbitant laser power would lead to carbon oxidation and lowered dielectric loss. With benefits from the fast heating-quenching process, the nano-sized Co deposited on thin carbon film is prepared with satisfied microwave absorption ability (Fig. 4). The reflection loss of Co/C composites prepared by 35 mW, 45 mW, and 55 mW laser irradiation could reach -23.5 dB, -53.9 dB, and -46.3 dB respectively, which indicates excellent microwave absorption ability. Specially, the working band of Co/C composites by 45 mW laser irradiation could

cover the X band (8.8–13 GHz) just at the thickness of 2.6 mm to exhibit the light weight and wide absorption properties. The microwave absorption mechanisms by Co/C composites have been discussed in Figs. 5–6, which confirms that rich electromagnetic loss mechanisms (polarization loss, conductive loss, ferromagnetic resonance, and eddy current) synergized with good impedance matching induce favorable microwave absorption.

**Conclusions** We introduce laser beams as the heat source to pyrolyze ZIF-67 and the nano-sized Co/C composites are successfully prepared in just a few seconds. The prepared Co/C shows excellent microwave absorbing properties with the effective absorption band covering X to Ku band. The improvement of electromagnetic wave loss ability is mainly attributed to the synergistic effect of dielectric loss (interface polarization, dipole polarization, and conductive loss) and magnetic loss (resonance loss and eddy current loss) by Co/C composites. Compared with the traditional thermal treatment process, the laser irradiation process exhibits low request for facility and environmental, making it feasible for industrial production and ushering in a new way for preparing the lightweight and wide-band microwave absorbers with MOFs as the precursor.

**Key words** materials; laser irradiation; ZIF-67; Co nanocrystal; wide band; microwave absorption