



# 锌钴双金属普鲁士蓝类似物/还原氧化石墨烯复合材料的制备与吸波性能的研究

高恒,张海燕\*

(广东工业大学材料与能源学院,广东 广州 510006)

**摘要:** 随着无线通信技术进入5G阶段,人们的生活变得更加便利。然而,无线通信带来的电磁波污染对电子产品的干扰及对人们身体健康的危害不容忽视。为了解决这一问题,科学家致力于研发质量轻、厚度薄、吸收电磁波频率范围宽和吸波能力强的电磁波吸收材料。普鲁士蓝类似物(PBA)作为金属有机框架(MOF)之一,有着成分可调、容易制备等特点,目前在微波吸收领域已经成为了研究热点。由于单一MOF无法构建导电网络,限制了其在吸波领域中的应用,将MOF与低维材料复合是解决该问题的有效策略。基于此,采用共沉淀法初步合成锌钴双金属PBA,再以该类似物和氧化石墨烯(GO)作为前驱体,通过简单的水热反应、冷冻干燥及热处理工艺,成功合成了锌钴双金属普鲁士蓝类似物/还原氧化石墨烯(ZnO/CoO/Co@rGO)气凝胶复合材料。ZnO/CoO/Co@rGO气凝胶复合材料以三维还原氧化石墨烯(rGO)气凝胶为骨架,锌钴双金属PBA衍生的ZnO/CoO/Co复合物负载骨架之上,克服了单一MOF无法产生导电网络的问题,同时还降低了材料的密度,提升了阻抗匹配。ZnO/CoO/Co@rGO气凝胶复合材料的电磁参数,可以通过改变锌钴双金属PBA和GO的质量比进行调控。在锌钴双金属PBA与GO的质量比为3:1,且ZnO/CoO/Co@rGO气凝胶复合材料与石蜡质量比仅为1:9的情况下,该复合材料在频率2—18 GHz下展示了良好的微波吸收性能,最小反射损耗达到-54.5 dB,而最大有效吸收带宽为6.38 GHz。证明,ZnO/CoO/Co@rGO是一种具有潜力的微波吸收材料,进一步拓宽了MOF基吸波材料的研究范围。(专精特新·电磁波吸收与屏蔽用新型材料的研究进展专辑十二之十二)

**关键词:** 金属有机框架;普鲁士蓝类似物;气凝胶;微波吸收;还原氧化石墨烯;氧化锌;钴;氧化钴  
**中图分类号:** TB330 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9981(2025)01-0129-07

**引文格式:** 高恒,张海燕. 锌钴双金属普鲁士蓝类似物/还原氧化石墨烯复合材料的制备与吸波性能的研究[J]. 材料研究与应用,2025,19(1):129-135.

GAO Heng, ZHANG Haiyan. Preparation and Electromagnetic Wave-Absorbing Properties of Zinc-Cobalt Bimetallic Prussian Blue Analogue/Reduced Graphene Oxide Composites[J]. Materials Research and Application, 2025, 19(1): 129-135.

## 0 引言

随着第五代通信的发展,人们的生活变得更加便利。然而,电磁污染的问题也随之产生,其不仅会在通信的过程中产生干扰而影响通信质量,而且还会对人的身体健康产生不可低估的影响<sup>[1]</sup>。为了解决这个问题,人们将目光转移到微波吸收材料,目前已经有许多关于微波吸收材料的报道。其中, MXene 金属有机框架(MOF)及其衍生物和复合材料的研究是近年来的热点<sup>[2-3]</sup>。

MOF 作为电磁场中一种新的功能材料,其根据

金属离子与有机配体的多种组合,可产生相应的不同的微观结构和成分。如今,MOF 已经发展出许多系列,如 ZIF、以对苯二甲酸为有机配体的 MOF 及普鲁士蓝类似物(PBA)等<sup>[4]</sup>。Peng 等<sup>[5]</sup>通过热解 MIL-101(Fe)制备了 Fe<sub>3</sub>C/C 和 Fe<sub>3</sub>C/Fe/C 的复合材料,两种复合材料形貌均为以二维纳米片构成的花状结构,都展示了良好的微波吸收性能。Yao 等<sup>[6]</sup>以镧和钴双金属的二十面体的普鲁士蓝类似物作为前驱体,经碳化得到表面生长了细小碳纳米管的吸波材料,在 2.45 mm 厚度下最小反射损耗

收稿日期:2024-04-02

基金项目:广州市科技项目(2024A04J3836)

作者简介:高恒,硕士,研究方向为微波吸收材料。E-mail:a1368659699@qq.com。

通信作者:张海燕,博士,教授,研究方向为新能源材料及电子材料。E-mail:hyzhang@gdut.edu.cn。

( $RL_{\min}$ ) 为  $-53.40$  dB, 有效吸收带宽 (EAB) 为  $4.34$  GHz。然而, 大多数 MOF 及其衍生物仅具有导电性而无法产生导电网络, 这限制了他们在微波吸收领域的进一步应用。设计低维材料与 MOF 结合是解决这个问题的有效途径, 这不仅提高了材料的导电率, 加速了电子的转移, 而且低维材料本身丰富的官能团也利于与其他材料的结合, 层与层之间能够反射入射的电磁波, 这些都能极大提高微波吸收性能<sup>[7]</sup>。

氧化石墨烯 (GO) 作为低维材料的代表, 具有高导电性、高比表面积和丰富的界面特性。虽然二维 GO 片倾向于堆积, 产生趋肤效应, 不利于微波吸

收性能<sup>[8]</sup>。但是, 在加热加压的条件下, 二维 GO 片改变了范德华力和静电力的平衡, 会自组装成三维气凝胶, 其多孔的结构有利于产生多重散射及微波吸收性能<sup>[9]</sup>。

本文以锌钴双金属 PBA 和 GO 作为前驱体, 经热解得到 ZnO/CoO/Co@rGO 气凝胶复合材料, 同时对其形貌、晶体结构及微波吸收性能进行了研究, 旨在拓宽 MOF 在吸波材料方面的应用。

## 1 实验部分

### 1.1 化学试剂及仪器

实验所用试剂及仪器分别列于表 1 和表 2。

表 1 实验中使用的化学试剂

Table 1 Chemical reagents used in the experiment

试剂名称	纯度	生产厂家
钴氰化钾	99%	北京伊诺凯科技有限公司
无水醋酸锌	AR	上海麦克林生化有限公司
氧化石墨烯水溶液 ( $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	99%	深圳市冬夏时代科技有限公司
去离子水	—	普希超纯水系统
无水乙醇	AR	天津大茂化学试剂厂
石蜡	99%	广州创博化工有限公司

表 2 主要实验仪器设备

Table 2 Main Laboratory Instruments and Equipment

仪器名称	型号	生产厂家
智能数显磁力搅拌器	ZNCL-BS-180*180	上海测敏仪器设备有限公司
超声波细胞粉碎仪	CH-04BM	深圳仁义行商贸有限公司
冷冻干燥机	SJIA-10N-60B	宁波市双嘉仪器有限公司
鼓风干燥箱	DZF	上海一航科学仪器有限公司
管式炉	NBD-T1500	河南诺巴迪材料科学有限公司
精密电子天平	—	德国 Sartorius 公司
超声波清洗机	1613T	北京科玺超声波清洗机有限公司

### 1.2 锌钴双金属 PBA 的合成

首先, 量取  $2 \text{ mmol}$  无水硫酸锌 ( $\text{ZnSO}_4$ ) 和  $2 \text{ mmol}$  钴氰化钾 ( $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ ), 分别将他们溶解于  $200 \text{ mL}$  的去离子水中, 待充分溶解后, 将两种溶液分别记作溶液 A 和溶液 B。然后, 将溶液 A 和 B 加入到一个烧杯中, 用智能数显磁力搅拌器搅拌  $0.5 \text{ h}$ , 待混合均匀后在  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  下陈化  $24 \text{ h}$ , 随后进行抽滤, 并用去离子水和无水乙醇各清洗 3 次后收集固体。最后, 将收集的固体置于  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  鼓风烘箱中干燥  $6 \text{ h}$ , 即可得到锌钴双金属 PBA<sup>[10]</sup>。

### 1.3 ZnO/CoO/Co@rGO 气凝胶复合材料的合成

用精密电子天平分别称取  $0.4$ 、 $0.3$  和  $0.2 \text{ g}$  的

锌钴双金属 PBA, 将他们溶解于  $40 \text{ mL}$  去离子水中, 随后加入  $10 \text{ mL}$  浓度为  $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  的 GO 水溶液, 使用超声波细胞粉碎仪将 PBA 和 GO 超声分散  $0.5 \text{ h}$  直至均匀。将配制的溶液转移至  $100 \text{ mL}$  聚四氟乙烯反应釜内胆中, 在  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  下反应  $12 \text{ h}$ 。待自然冷却到室温后, 将样品取出并转移至冷冻干燥机中, 冷冻干燥  $12 \text{ h}$  以去除多余的水分。将冷冻干燥好的样品转移至管式炉中, 在  $\text{N}_2$  气氛中  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧  $2 \text{ h}$ , 升温速度为  $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。待自然冷却到室温后取出试样, 得到 ZnO/CoO/Co@rGO 气凝胶复合材料。根据加入锌钴双金属 PBA 质量的不同, 分别将样品命名为 ZnCo-PBA@rGO-4、ZnCo-PBA@rGO-3 和 ZnCo-PBA@rGO-2<sup>[11]</sup>。

## 1.4 环形试样的制备

将样品 ZnO/CoO/Co@rGO 气凝胶复合材料粉末与石蜡以质量比 1:9 混合并在 100 °C 下加热融化, 待石蜡融化成液态后, 快速将样品粉末和液态石蜡搅拌均匀, 随后自然冷却至石蜡和样品的混合物重新变成固态。将固态混合物置入模具中, 加压压制成为内径为 3.04 mm、外径为 7.00 mm 的环形试样, 其厚度根据混合物总质量的不同而不同, 在 2—3 mm 内浮动。制备的环形试样, 将用于电磁参数的测量。

## 1.5 表征方法

利用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪, 对样品的晶体结构进行表征, 仪器的发生器功率为 3 kW、Cu 靶。运用日本日立株式会社研发的 SU8010 型冷场发射扫描电子显微镜 (SEM), 对样品的形貌进行表征。利用美国安捷伦公司研发的 Keysight PNA N522A 型矢量网络分析仪, 采用同轴反射/透射法对环形试样的电磁参数进行测试。

# 2 结果与讨论

## 2.1 材料表征

### 2.1.1 晶体结构

图 1 为 ZnO/CoO/Co@rGO 气凝胶复合材料的 XRD 图。从图 1 可以看出, ZnO/CoO/Co@rGO 气凝胶复合材料的 XRD 图上有多个衍射尖峰。与 PDF#89-0511、PDF#15-0806 和 PDF#48-1719 标准卡对比, 多个衍射峰分别对应于 ZnO 的 (100)、(002) 和 (101) 晶面、Co 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面和 CoO 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面。说明, 样品中的锌钴双金属 PBA 前驱体经热处理后, 与 GO 表面

的含氧官能团结合形成了 ZnO、Co 和 CoO 多相结构。

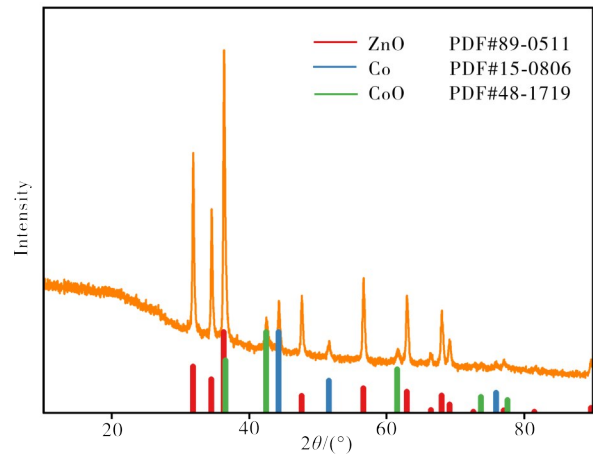
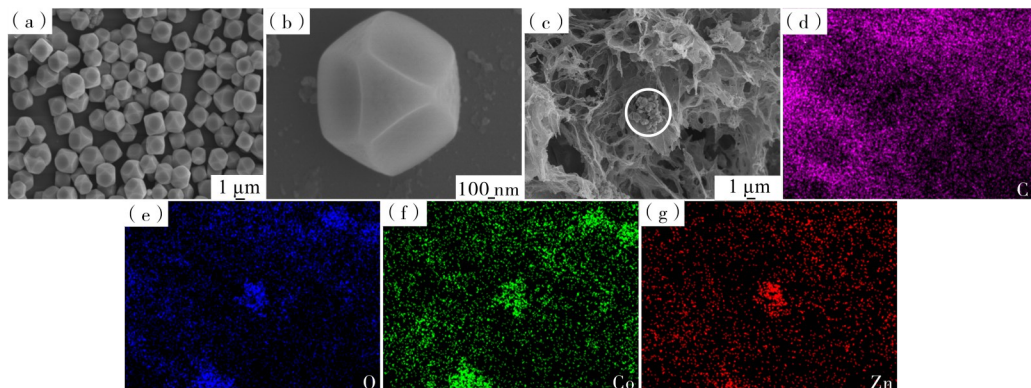


图 1 ZnO/CoO/Co@rGO 气凝胶复合材料的 XRD 图

Figure 1 The XRD pattern of ZnO/CoO/Co@rGO aerogel composite

### 2.1.2 微观形貌及元素分布

图 2 为锌钴双金属 PBA 和 ZnO/CoO/Co@rGO 气凝胶复合材料的 SEM 图。从图 2(a) 和 (b) 可见, 锌钴双金属 PBA 的形状为规整的截短八面体, 大小约为 1—3 μm。从图 2(c) 可见, ZnO/CoO/Co@rGO 气凝胶复合材料为交联网络立体结构, 内部存在许多孔洞。表明, 该结构有利于微波吸收性能的提升。图 2(c) 正中间 (圆圈标识的位置) 有一个大小约为 1 μm 的表面粗糙的形状类似爆米花的颗粒, 根据元素映射结果 (见图 2(d)—(g)) 可知, 颗粒上富含 Co、Zn 和 O 元素。证明, 该颗粒正是锌钴双金属 PBA 的衍生物, 其形貌塌缩的原因可能是高温下氰基的断裂。



(a, b)—锌钴双金属 PBA 的 SEM 图; (c)—ZnO/CoO/Co@rGO 气凝胶复合材料的 SEM 图; (d—g)—ZnO/CoO/Co@rGO 气凝胶复合材料的元素映射图。

(a, b)—SEM image of ZnCo-bimetallic PBA; (c)—SEM image of ZnO/CoO/Co@rGO aerogel composite; (d—g)—element mapping of ZnO/CoO/Co@rGO aerogel composite.

图 2 锌钴双金属 PBA 的 SEM 图及 ZnO/CoO/Co@rGO 气凝胶复合材料的 SEM 图和元素映射图  
Figure 2 SEM image of ZnCo-bimetallic PBA, SEM image and element mapping of ZnO/CoO/Co@rGO aerogel composite

## 2.2 微波吸收性能分析

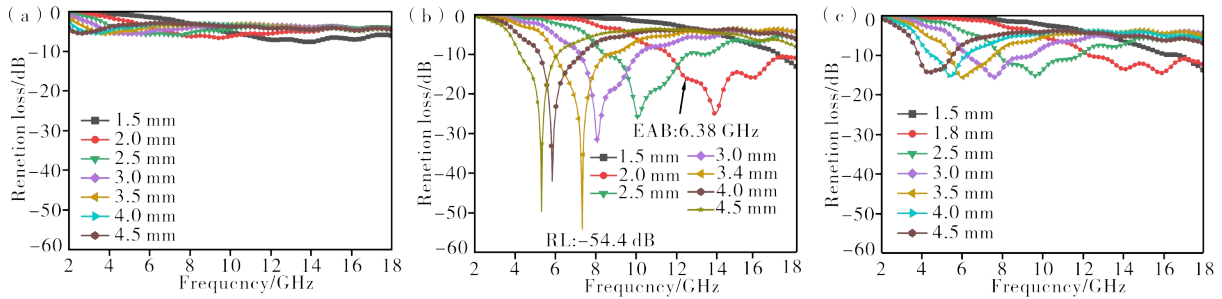
### 2.2.1 反射损耗

根据传输线理论,ZnO/CoO/Co@rGO气凝胶复合材料的微波吸收性能可用反射损耗来表征,而反射损耗与介电常数和磁导率的关系密切(见式(1)和式(2))<sup>[12]</sup>。式中,RL为反射损耗、 $Z_{in}$ 为材料表面的输入阻抗、 $Z_0$ 为真空阻抗、 $\mu$ 为复磁导率、 $\epsilon$ 为复介电常数、 $f$ 为入射电磁波的频率、 $d$ 为材料的厚度、 $c$ 为光速。一般而言,当反射损耗低于 $-10$  dB时,代表90%的入射电磁波被材料损耗,这一段反射损耗低于 $-10$  dB的频率被称为有效吸收带宽(EAB)<sup>[13]</sup>。

$$RL = 20 \lg \left[ \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right] \quad (1)$$

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \tanh \left[ \frac{2\pi jfd}{c} \sqrt{\mu\epsilon} \right] \quad (2)$$

图3为ZnCo-PBA@rGO样品的反射损耗图。从图3可以看出:ZnCo-PBA@rGO-2的微波吸收性能不佳,没有有效吸收带宽;ZnCo-PBA@rGO-3展示出了良好的微波吸收性能,在厚度为3.4 mm时在7.34 GHz处 $RL_{min}$ 达到 $-54.4$  dB,当厚度在2 mm时有效吸收带宽达到6.38 GHz;而ZnCo-PBA@rGO-4的微波吸收性能下降,整体反射损耗不低于 $-16$  dB,在1.8 mm厚度时有最宽的有效吸收带宽为5.48 GHz。此外,观察到3个样品的 $RL_{min}$ 出现频率随着吸波器厚度的增加不断向低频移动,这符合1/4波长模型描述<sup>[14]</sup>。



(a)—ZnCo-PBA@rGO-2;(b)—ZnCo-PBA@rGO-3;(c)—ZnCo-PBA@rGO-4。

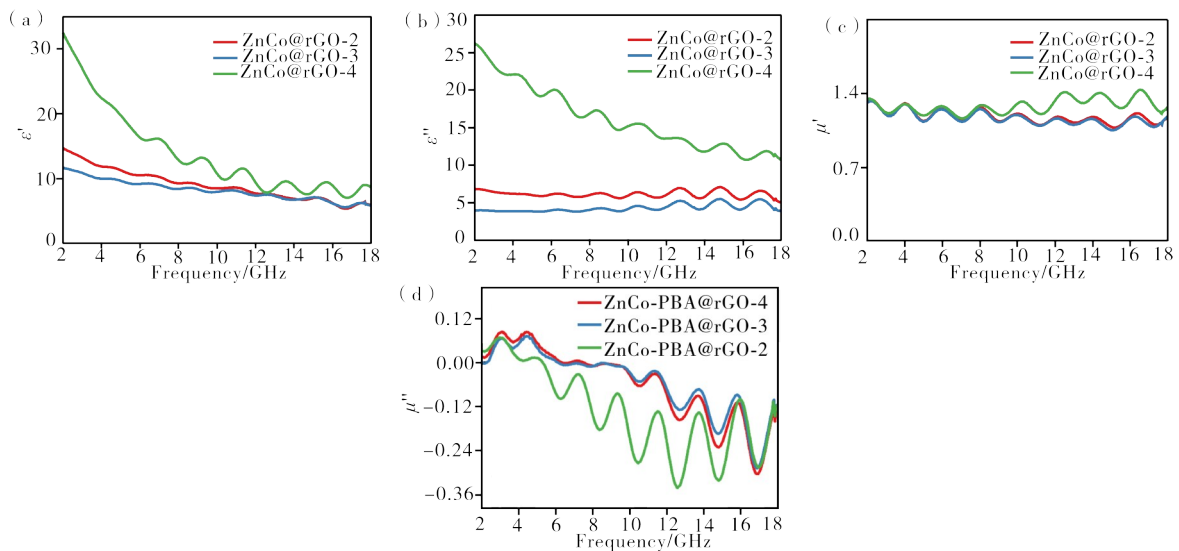
图3 样品 ZnCo-PBA@rGO 的反射损耗图

Figure 3 The reflection loss pattern of ZnCo-PBA@rGO

### 2.2.2 电磁参数及吸波机制

为了进一步研究ZnO/CoO/Co@rGO气凝胶复合材料的微波吸收机理,对复介电常数( $\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$ )和复磁导率( $\mu_r = \mu' - j\mu''$ )在入射波

频率为2—18 GHz时的复介电常数实部( $\epsilon'$ )和虚部( $\epsilon''$ )及复磁导率的实部( $\mu'$ )和虚部( $\mu''$ )进行了研究,结果如图4所示。从图4(a)可见,随着锌钴双金属PBA和GO比例的增加, $\epsilon'$ 的数值整体逐渐下降,并



(a)— $\epsilon'$ ;(b)— $\epsilon''$ ;(c)— $\mu'$ ;(d)— $\mu''$ 。

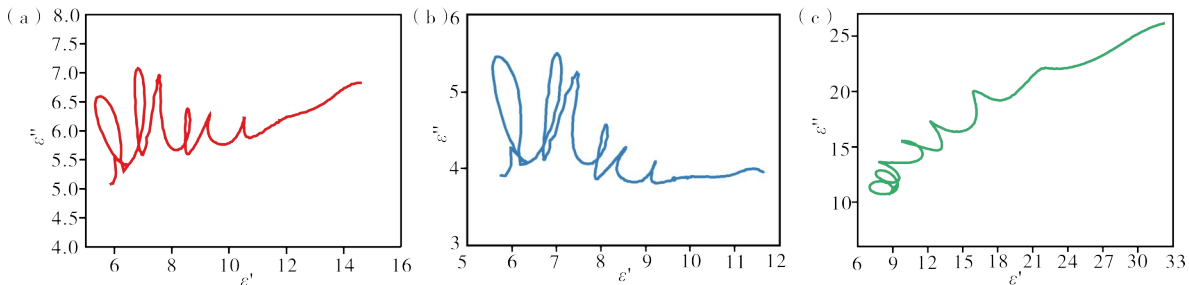
图4 样品 ZnCo-PBA@rGO 的复介电常数实部和虚部及复磁导率实部和虚部

Figure 4 Real and imaginary parts of complex permittivity, real and imaginary parts of complex permeability of ZnCo-PBA@rGO

且每个样品的  $\epsilon'$  的数值随着入射波的频率增加而逐渐降低。从图 4(b) 可见, 随着锌钴双金属 PBA 的增加, 气凝胶复合材料的  $\epsilon''$  整体降低, 但与  $\epsilon'$  不同的是, ZnCo-PBA@rGO-3 的  $\epsilon''$  值在 3 个样品中是整体最低的。值得注意的是, 3 个样品在 6—18 GHz 频率范围内,  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  发生了明显的波动。说明, 气凝胶复合材料产生了极化弛豫<sup>[15]</sup>。

材料的极化弛豫可以通过德拜弛豫理论进行证明, Cole-Cole 曲线中每一个半圆都代表着一个极化弛豫的过程<sup>[16]</sup>。由于 ZnO、Co、CoO 及 rGO 之间存

在多个界面, 电荷在不同界面聚集会引起界面极化<sup>[17]</sup>。除了由 rGO 表面的缺陷及官能团形成的极化中心引起的极化弛豫外, rGO 气凝胶的三维交联网络给电子运动提供了通道, 产生了电导损耗<sup>[18]</sup>。图 5 为 ZnCo-PBA@rGO 的 Cole-Cole 曲线图。从图 5 可以看到, 当 3 个样品的  $\epsilon'$  值较大时,  $\epsilon'$  与  $\epsilon''$  的比值接近不变。说明, 此时电导损耗起主导作用, 此时频率为 2—6 GHz。表明, 低频时介电损耗以电导损耗为主, 而高频时则极化弛豫更有优势。



(a)—ZnCo-PBA@rGO-4; (b)—ZnCo-PBA@rGO-3; (c)—ZnCo-PBA@rGO-2。

图 5 ZnCo-PBA@rGO 的 Cole-Cole 图

Figure 5 Cole-Cole images of ZnCo-PBA@rGO

ZnO/CoO/Co@rGO 气凝胶复合材料, 在 2—18 GHz 频率范围内  $\mu'$  和  $\mu''$  总体较为接近,  $\mu'$  的值在 1—1.5 之间波动, 而  $\mu''$  在 0.1—0.3 之间波动。值得注意的是,  $\mu''$  值一部分出现了负值的情况, 这大概是磁场能量从电荷运动中耗散造成的<sup>[19]</sup>。 $\mu'$  和  $\mu''$  的波动来自于材料的磁损耗, 磁损耗可以分为涡流损耗、自然共振和交换共振。涡流损耗可以通过  $C_0 = \mu''(\mu')^{-2} f^{-1}$  来计算, 如果随着频率的改变,  $C_0$  始终是常数, 则可以认为磁损耗完全是涡流损耗引起, 否则就是涡流损耗、自然共振和交换共振的共同作用。图 6 为 ZnCo-PBA@rGO 的  $C_0$  与频率的关系图。从图 6 可见,  $C_0$  在 2—18 GHz 频率范围内始终在波动。表明, ZnCo-PBA@rGO 的磁损耗由涡流损耗、自然共振和交换共振组成。

介电常数正切值 ( $\tan \delta_\epsilon = \epsilon''/\epsilon'$ ) 和磁导率正切值 ( $\tan \delta_\mu = \mu''/\mu'$ ), 是衡量材料的介电损耗和磁损耗的能力。图 7 为 ZnCo-PBA@rGO 气凝胶复合材料的介电常数正切值 ( $\tan \delta_\epsilon = \epsilon''/\epsilon'$ ) 和磁导率正切值 ( $\tan \delta_\mu = \mu''/\mu'$ ) 曲线图。从图 7(a) 可见,  $\tan \delta_\epsilon$  的大小顺序是 ZnCo-PBA@rGO-4 > ZnCo-PBA@rGO-2 > ZnCo-PBA@rGO-3。这是随着锌钴

双金属 PBA 占比的增加, 多相之间的界面增加, 丰富了界面极化, 相对减少了对 rGO 气凝胶骨架介电损耗能力的不利影响。从图 7(b) 可见, 3 个样品的磁损耗能力相差不大, 没有明显的规律, 负值来源于磁导率虚部。表明, 在频率 2—18 GHz 范围内 3 个样品都是介电损耗占主导地位。尽管 ZnCo@rGO-3 的介电损耗最低, 但是却表现出最好的反射损耗, 这归因于其更好的阻抗匹配。

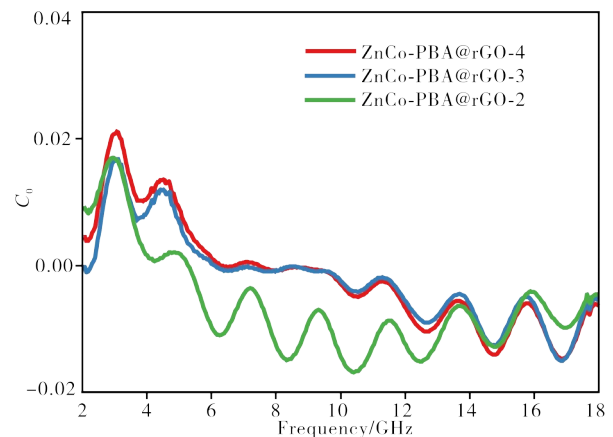


图 6 ZnCo-PBA@rGO 的  $C_0$  与频率的关系

Figure 6 Frequency dependences of  $C_0$  for ZnCo-PBA@rGO

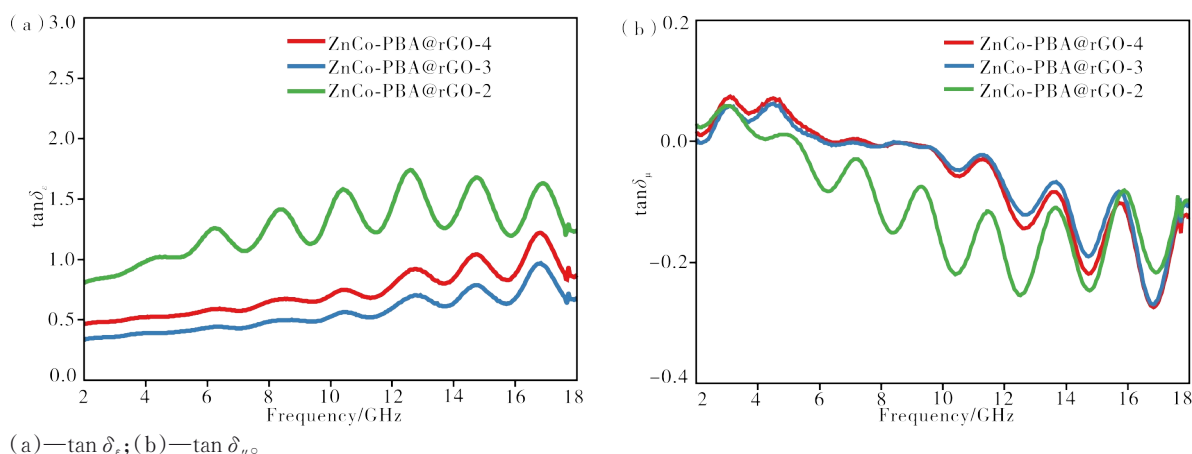


图7 ZnCo-PBA@rGO的介电常数正切值和磁导率正切值

Figure 7 Dielectric loss tangents and magnetic loss tangents of ZnCo-PBA@rGO

### 3 结论

本研究采用简单的共沉淀法、水热反应和碳化工艺,成功合成了以rGO气凝胶作为三维网络骨架,负载了以锌钴双金属PBA为前驱体的衍生复合物颗粒。rGO气凝胶的多孔三维结构不仅可以对入射电磁波进行多重散射,并且为电子运动提供了通道,利于电导损耗的产生。rGO表面的缺陷和官能团则可以成为极化中心,利于极化弛豫。而锌钴双金属PBA的衍生复合物颗粒改善了阻抗匹配,并且产生了多相界面,产生的界面极化对微波吸收性能起到了推进作用。ZnO/CoO/Co@rGO气凝胶复合材料与石蜡的质量比仅为1:9时,ZnCo-PBA@rGO复合材料仍然有优秀的吸波性能。当ZnCo-PBA@rGO-3厚度为3.4 mm时在7.34 GHz处 $RL_{\min}$ 达到了-54.4 dB,当厚度在2 mm时有效吸收带宽达到了6.38 GHz,该材料可以作为潜在的吸波材料进行实际运用。

### 参考文献:

- [1] FATHI E M, SYAHIDAH A R, ISMAYADI I, et al. A review on electromagnetic microwave absorption properties: their materials and performance [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 20:2188.
- [2] ZHIWEI Z, ZHIHAO C, YI Z, et al. The recent progress of MXene-based microwave absorption materials [J]. Carbon, 2021, 174:484.
- [3] SHU J C, YANG X Y, ZHANG X R, et al. Tailoring MOF-based materials to tune electromagnetic property for great microwave absorbers and devices [J]. Carbon, 2020, 162 (C):157.
- [4] ZHENGUO G, KAI Y, ZEHAO Z, et al. Design principles in MOF-derived electromagnetic wave absorption materials: Review and perspective [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2023, 30 (3):405.
- [5] SHISI P, SUYUN W, Hao G, et al. Preparation of magnetic flower-like carbon-matrix composites with efficient electromagnetic wave absorption properties by carbonization of MIL-101 (Fe) [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2019, 487:165306.
- [6] ZHIQIAN Y, FENG L, SUQIONG X, et al. Facile synthesis of  $La_2O_3/Co@N$ -doped carbon nanotubes via Prussian blue analogues toward strong microwave absorption [J]. Carbon, 2022, 196:763.
- [7] LEI W, XIAO L, XIAOFENG S, et al. Recent progress of microwave absorption microspheres by magnetic-dielectric synergy [J]. Nanoscale, 2021, 13 (4):2136.
- [8] ZHANG Z Y, ZHAO Y H, LI Z H, et al. Synthesis of carbon/SiO<sub>2</sub> core-sheath nanofibers with Co-Fe nanoparticles embedded in via electrospinning for high-performance microwave absorption [J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2022, 5(1):513.
- [9] FU X Y, ZHENG Q, LI L, et al. Vertically implanting MoSe<sub>2</sub> nanosheets on the RGO sheets towards excellent multi-band microwave absorption [J]. Carbon, 2022, 197:324.
- [10] ZHANG L Y, CHEN L, ZHOU X F, et al. Morphology-dependent electrochemical performance of zinc hexacyanoferrate cathode for zinc-ion battery [J]. Scientific Reports, 2015, 5:11.
- [11] CAO K Y, YANG X, ZHAO R, et al. Fabrication of an ultralight Ni-MOF-rGO aerogel with both dielectric and magnetic performances for enhanced microwave absorption: Microspheres with hollow structure grow onto the GO nanosheets [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15 (7):9685.
- [12] DENG L L, SHU R W, ZHANG J B. Fabrication of

- ultralight nitrogen-doped reduced graphene oxide/nickel ferrite composite foams with three-dimensional porous network structure as ultrathin and high-performance microwave absorbers [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 614:110.
- [13] HU Q M, YANG R L, MO Z C, et al. Nitrogen-doped and Fe-filled CNTs/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> porous sponge with tunable microwave absorption performance [J]. *Carbon*, 2019, 153:737.
- [14] TAO J Q, ZHOU J T, YAO Z J, et al. Multi-shell hollow porous carbon nanoparticles with excellent microwave absorption properties [J]. *Carbon*, 2021, 172:542.
- [15] WANG Y, DI X C, WU X M, et al. MOF-derived nanoporous carbon/Co/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNTs/RGO composite with hierarchical structure as a high-efficiency electromagnetic wave absorber [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 846:11.
- [16] FU M, YU H, CHEN W. Construction of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> porous rod/graphene heterostructures toward strong and broadband microwave absorption applications [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 622:8.
- [17] LIU D W, DU Y C, XU P, et al. Rationally designed hierarchical N-doped carbon nanotubes wrapping waxberry-like Ni@C microspheres for efficient microwave absorption [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(8):5086.
- [18] ZHAO H H, XU X Z, FAN D G, et al. Anchoring porous carbon nanoparticles on carbon nanotubes as a high-performance composite with a unique core-sheath structure for electromagnetic pollution precaution [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9 (39) : 22489.
- [19] GE Y Q, LI C P, JIANG X H, et al. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@polypyrrole nanocomposites as an efficient broadband electromagnetic wave absorber at 2—40 GHz [J]. *Ceramics International*, 2019, 45 (11) : 13883.

## Preparation and Electromagnetic Wave-Absorbing Properties of Zinc-Cobalt Bimetallic Prussian Blue Analogue/Reduced Graphene Oxide Composites

GAO Heng, ZHANG Haiyan\*

(School of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** As wireless communication technology enters the 5G stage, human life has become more convenient. However, the interference of electromagnetic wave pollution caused by wireless communication to electronic products and the harm to human health cannot be ignored. To solve this problem, scientists are committed to research and development of electromagnetic wave absorbing materials that are light in mass, thin in thickness, absorb a wide range of electromagnetic wave frequencies and have a strong electromagnetic wave absorbing ability. Prussian blue analogue (PBA), as one of the metal-organic frameworks (MOF), has the characteristics of adjustable composition and facile preparation, and has become a hot spot in the field of microwave absorption. However, the inability of a single MOF to construct a conductive network limits the application of MOFs in the field of microwave absorption, and combining MOFs with low-dimensional materials is an effective strategy to cope with this problem. Based on the strategy, in this paper, ZnCo-bimetallic PBA was first synthesized by co-precipitation, and then ZnO/CoO/Co@rGO aerogel composites were successfully synthesized by a simple hydrothermal reaction, freeze-drying, and heat treatment using the analogue and graphene oxide (GO) as precursors. Experimental results show that the ZnO/CoO/Co@rGO aerogel composites take three-dimensional reduced graphene oxide (rGO) aerogel as the skeleton, on which the ZnO/CoO/Co composites derived from ZnCo-bimetallic PBA are loaded. It overcomes the problem that a single MOF is unable to generate a conductive network, which improves the impedance matching and reduces the material density. The electromagnetic parameters of the ZnO/CoO/Co@rGO aerogel composites can be adjusted by changing the mass ratio of the ZnCo-bimetallic PBA and GO. When the mass ratio of the ZnCo-bimetallic PBA to the GO is 3:1 and the mass ratio of the ZnO/CoO/Co@rGO aerogel composite to paraffin is only 1:9, the ZnO/CoO/Co@rGO aerogel composite exhibits good microwave absorption properties in the frequency range of 2—18 GHz with a minimum reflection loss of -54.5 dB, while the maximum effective absorption bandwidth is 6.38 GHz, which proves it to be a promising microwave absorbing material and further expands the research on MOF-based microwave absorbing materials.

**Keywords:** metal organic framework; prussian blue analogue; aerogel; microwave absorption; reduced graphene oxide; ZnO; Co; CoO