

引用:丁晓,薛培峰,王建国.不同水热路径制备 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料及其吸波性能研究[J].聊城大学学报(自然科学版), 2026, 39(4):573-582.

Citation:DING Xiao, XUE Peifeng, WANG Jianguo. Study on preparation and microwave absorption performance of $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ composite prepared by different hydrothermal routes[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2026, 39(4):573-582.

文章编号 1672-6634(2026)04-0573-10

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2025120003

不同水热路径制备 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料 及其吸波性能研究

丁晓¹, 薛培峰¹, 王建国²

(1. 咸阳师范学院 化学化工学院, 陕西 咸阳 712000; 2. 西北工业大学 材料学院, 陕西 西安 710072)

摘要 随着无线通信技术的快速发展,电磁污染不断加剧,因此研究性能优异的复合吸波材料具有重要意义。二硫化钼(MoS_2)具有二维纳米层状结构,比表面积大,是一种介电损耗材料;四氧化三铁(Fe_3O_4)具有磁损耗特性,二者复合后吸波性能优异。以钼酸钠和硫代乙酰胺作为钼源和硫源,三氯化铁和硫酸亚铁作为铁源,采用一步或分步水热法制备 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料,研究了不同水热路径对产物物相结构、微观形貌和吸波性能的影响。结果表明:不同水热路径制备的 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料吸波性能差异明显,当厚度为 2.8 mm 时,一步水热法和分步水热法制备的 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料,最小反射损耗分别为 -39.72 和 -43.18 dB;有效吸收频带宽度分别为 7.28 和 2.08 GHz。

关键词 二硫化钼;四氧化三铁;吸波性能;水热路径

中图分类号 TB332

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Study on preparation and microwave absorption performance of $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ composite prepared by different hydrothermal routes

DING Xiao¹, XUE Peifeng¹, WANG Jianguo²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xianyang Normal University, Xianyang 712000, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract With the rapid development of wireless communication technology, electromagnetic pollution is continuously intensifying. Therefore, it is of great significance to study composite absorbing materials with excellent performance. Molybdenum disulfide (MoS_2), with its two-dimensional nanolayered structure and large specific surface area, is a dielectric loss material; while triiron tetroxide (Fe_3O_4) exhibits magnetic loss. The combination of these two results in superior absorbing performance. In this study, so-

收稿日期:2025-12-05

基金项目:陕西省自然科学基金项目(2021JQ-820);国家自然科学基金项目(52101052)资助

通信作者:丁晓,女,汉族,博士,讲师,研究方向:纳米复合材料制备及应用、金属材料成型模拟, E-mail: dingxiaolcu@163.com;王建国,男,汉族,博士,副研究员,研究方向:纳米复合材料制备及应用、金属材料成形工艺, E-mail: jianguow@nwpu.edu.cn.

dium molybdate and thioacetamide were used as molybdenum and sulfur sources, respectively, and ferric chloride and ferrous sulfate were served as iron sources. $\text{MoS}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ composite materials were prepared using either one-step or stepwise hydrothermal methods. The effects of different hydrothermal pathways on the phase structure, microstructure, and absorbing performance of the products were investigated. The results demonstrated that the absorbing performance of $\text{MoS}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ composite materials prepared by different hydrothermal pathways varied significantly. When the thickness was 2.8 mm, the minimum reflection loss of $\text{MoS}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ composites prepared by one-step and stepwise hydrothermal methods was -39.72 and -43.18 dB, respectively; the effective absorption bandwidths were 7.28 and 2.08 GHz, respectively.

Keywords MoS_2 ; Fe_3O_4 ; microwave absorption performance; hydrothermal route

0 引言

21 世纪,以信息技术、人工智能和新能源为代表的科技革命正以前所未有的速度重塑着人类社会。无线通信技术的普及、物联网设备的激增以及各类电子产品的广泛使用,极大地提升了生产效率与生活便利性。与此同时,充斥在生活空间中的各类电磁波,在承载信息的同时,其过度且无序的辐射不仅对精密电子仪器的正常运行构成干扰,也对生物体的健康带来了潜在的威胁。因此,开发高性能的电磁波吸收材料,将入射的电磁波能量通过介电损耗、磁损耗或其他机制转化为热能或其他形式的能量耗散掉,已成为当前材料科学、环境科学与信息工程等领域共同关注的焦点。近年来,研究者们开发出的性能优异的吸波剂主要包括碳材料^[1-2](如石墨烯、碳纳米管)、铁氧体^[3-6]、磁性金属(如 Fe、Co、Ni 及其合金)^[7-8]、金属氧化物^[9]、有机高分子^[10]、金属有机框架材料^[11]、手性材料^[12]以及新兴的高熵合金^[13-14]等。同时,研究发现,单一组分材料往往难以在“薄、轻、宽、强”的综合性能上取得平衡,而多组分复合材料^[15-22],如磁性金属-MOF^[15]、磁性金属-石墨烯^[16]、磁性金属-多孔碳(如 Ni/多孔碳^[7]、Co/C 和 Ni/C^[17]、FeCo/C^[18]、Ni@N 掺杂多孔碳^[19])、高熵合金/碳^[20]以及 $\text{MoS}_2/\text{MXene}$ ^[21]等,通过将不同损耗机制的材料复合,可以产生显著的协同效应,优化阻抗匹配,增强界面极化与多重散射,从而获得更宽的有效吸收带宽和更强的吸收强度。

在众多复合材料中,二硫化钼/四氧化三铁($\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$)复合体系因其独特的层状结构与优异的磁电协同效应而备受关注^[22-24]。然而,当前研究多聚焦于新材料体系的开发与性能优化,即聚焦某一种特定方法所制备材料的最佳性能;而在复合吸波剂的制备过程中,一个关键但常被忽视的科学问题是:即便针对同一目标复合材料(如 $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$),采用不同的合成路径(如水热法^[25]、溶剂热法^[26]、静电自组装^[27]和多步合成法^[28]等),所得产物的微观结构、组分分布、界面特性乃至最终的吸波性能可能存在显著差异。如 YANG 等人^[22]采用水热法制备出绣球花状 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MoS}_2$ 复合材料,当厚度为 2.5 mm 时,在 10.64 GHz 处有最佳吸波性能 -96.77 dB;而 MA 等人^[26]同样采用水热法在 MoS_2 纳米片上嵌入定量定制的磁性 Fe_3O_4 纳米簇,其最小反射损耗为 -87.24 dB。由此可见,即使采用同样的制备方法,制备出的同一种复合材料其性能差别也十分显著。然而,目前系统地比较不同合成路径对同一复合材料最终性能影响的研究尚不充分,进而影响对材料构效关系的深入理解,以及在实际应用中选择最优化、最经济制备方案的能力。

本文选取 $\text{MoS}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ 这一具有代表性的复合吸波剂作为研究对象,旨在深入探究合成路径差异对产物性能的影响规律。本研究采用一步水热法和分步水热法两种不同的合成路径制备目标产物,系统比较所得复合材料在物相组成、微观形貌、电磁参数及吸波性能方面的异同。本研究旨在揭示合成路径对产物性能的影响,探究 $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的微观结构与吸波机制,为吸波材料制备过程方法的选择提供实验依据和理论参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

无水钼酸钠(Na_2MoO_4 ,分析纯)和硫代乙酰胺($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$,分析纯)购自于上海易恩化学技术有限公司;

无水三氯化铁(FeCl_3 , 分析纯)购自于山东省科源生化有限公司;七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)、浓氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 25%)和无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 分析纯)购自于天津市天力化学试剂有限公司;去离子水为实验室自制。

1.2 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的制备

$\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的制备采用水热反应完成,其工艺路线如图1所示。为探究实验方法设计对产物及其性能的影响,分别采用多步和一步水热反应制备产物。



图1 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的制备工艺路线图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation process for $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$

1.2.1 一步水热法制备 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。将 0.770 g Na_2MoO_4 和 0.120 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ 分散到 50 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液中,记为溶液 A;另将 0.811 g FeCl_3 和 0.695 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 10 mL 去离子水中,加入到溶液 A 中,搅拌 0.5 h 后,转移至 100 mL 水热釜中,加入 3 mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 后,在 180 °C 保温 24 h,自然冷却至室温后,用去离子水和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 离心洗涤多次,60 °C 干燥后得到黑色粉末产物,记为 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Y}$ 。

1.2.2 分步水热法制备 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。将 0.770 g Na_2MoO_4 和 0.120 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ 溶解于 60 mL 去离子水中,随后转移至 100 mL 水热反应釜中,在 180 °C 电热干燥箱中保温 24 h 后,自然冷却至室温;产物用去离子水和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 离心洗涤多次,得到黑色产物;将其分散到 50 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液中,标记为分散液 B。将 0.811 g FeCl_3 和 0.695 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加入到 10 mL 去离子水中,搅拌溶解后加入到分散液 B 中,持续搅拌 0.5 h 后转移至 100 mL 水热釜中,加入 3 mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 后,置于 180 °C 电热干燥箱中保温 24 h,自然冷却至室温后,用去离子水和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 离心洗涤多次,60 °C 干燥后得到黑色粉末产物,记为 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-F}$ 。

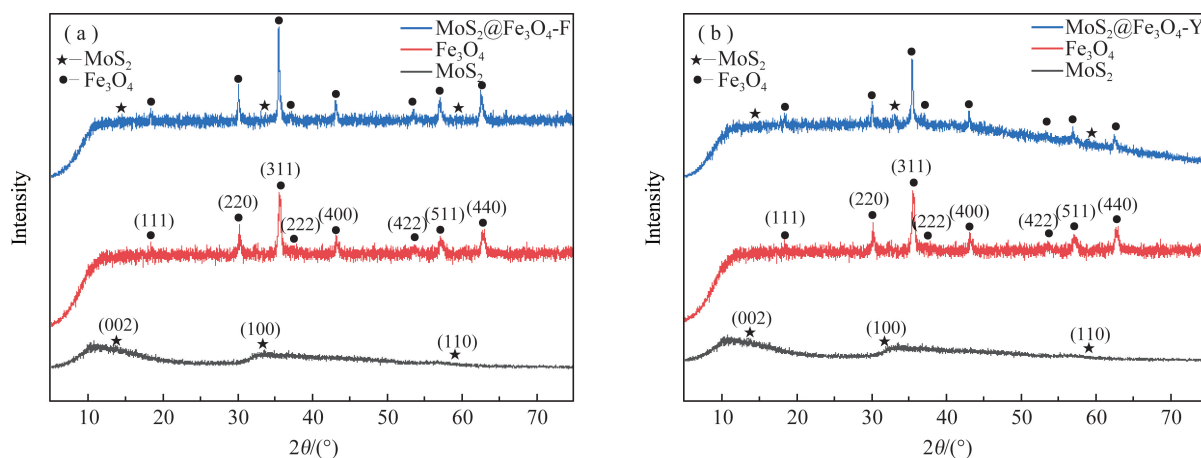
1.3 物相结构及性能表征方法

采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, D2 PHASE, Bruker AXS)分析产物的物相结构;采用扫描电子显微镜(SEM, CLARA, TESCAN)表征产物的微观形貌;采用矢量网络分析仪(8722ES, Agilent)测试产品的吸波性能,采用同轴传输线法,将样品与石蜡按照质量比为 1 : 3 混合均匀后压制成环形样品(外径 7.00 mm, 内径 3.04 mm)。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

$\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-F}$ 和 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Y}$ 的 XRD 谱图如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,在 14.38°、32.68°和 58.33°处的衍射峰分别对应 MoS_2 (JCPDS Card no. 37-1492)的(002)、(100)和(110)的特征峰,以“★”为标识。在 20.03°、38.06°、44.96°、47.07°、54.92°、68.77°、73.60°和 81.40°处的衍射峰分别对应 Fe_3O_4 (JCPDS Card no. 99-0073)的(111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)和(440)的特征峰,以“●”为标识。以上结果证实成功制备了 MoS_2 和 Fe_3O_4 。对于复合产物 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-F}$ 和 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Y}$ 均出现了 MoS_2 和 Fe_3O_4 的特征衍射峰,但 MoS_2 的晶面所对应的特征峰不明显,这是由于 MoS_2 的结晶性较差,衍射峰强度远低于 Fe_3O_4 。此外,通过对比图 2(a)和图 2(b),可以看出 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-F}$ 的衍射峰更尖锐,强度更高,说明 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-F}$ 结晶性优于 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Y}$ 。因此,可以确定无论是一步还是分步水热法均能成功制备 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料。



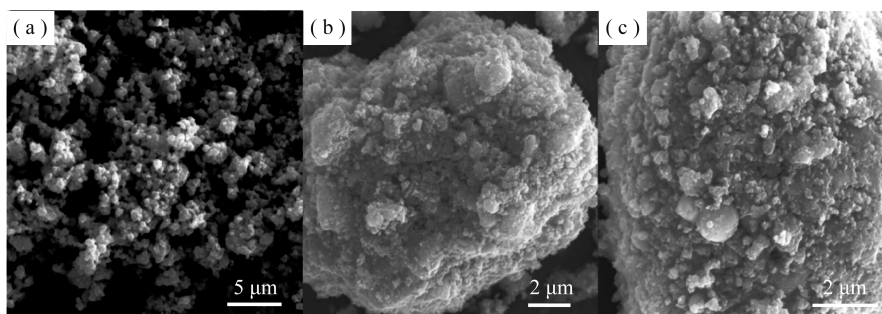
注: (a) MoS_2 、 Fe_3O_4 和 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-F}$; (b) MoS_2 、 Fe_3O_4 和 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Y}$ 。

图2 样品的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of samples

2.2 微观形貌分析

为探究不同合成路径水热法制备的 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的微观形貌差异,采用扫描电子显微镜分别对产物进行表征。图 3(b)和 3(c)分别为分步水热法和一步水热法制备的产物 SEM 图像。从图中可以看出,不同水热路径得到的 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 均表现出团聚特性,其中分步法团聚体的粒径稍小一些,单个 Fe_3O_4 的粒径约为 200 nm 左右;通过与图 3(a)对比,当水热生成的 Fe_3O_4 与 MoS_2 复合后, MoS_2 本身的花状结构均被掩盖,分步法 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-F}$ 团聚体粒径小的原因在于: Fe_3O_4 以已生成的 MoS_2 作为基体水热生成,因此团聚体的粒径与 MoS_2 原始粒径相近。



注: (a) MoS_2 ; (b) $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-F}$; (c) $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Y}$ 。

图3 样品的SEM图像

Fig. 3 SEM images of samples

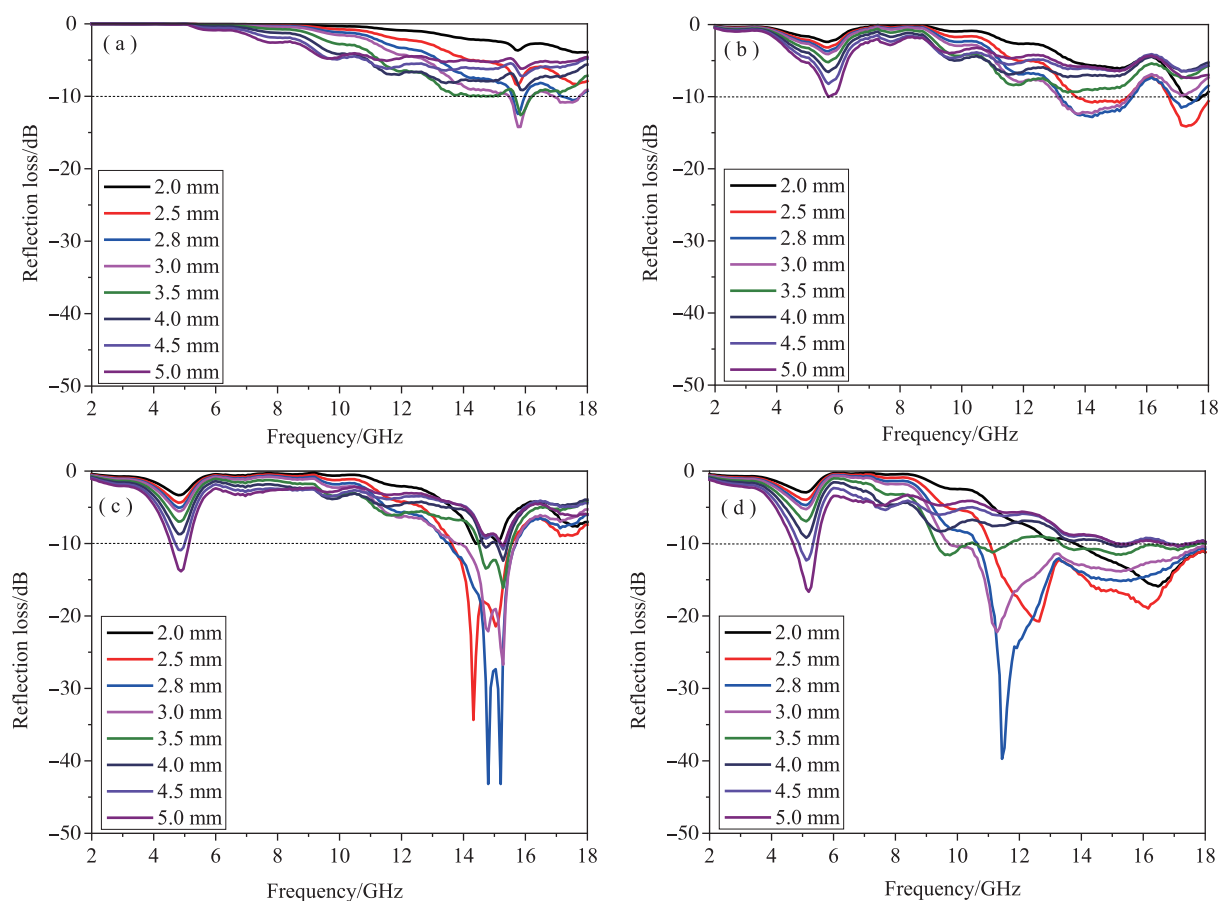
2.3 吸波性能表征

为探究不同水热路径产物吸波性能的差异,依据传输线理论^[29],将产物与石蜡混合,以质量分数为 25% 压制同轴环,测试其复介电常数和复磁导率,根据公式(1)计算得到吸波性能(用反射损耗 R_L 表示),如图 4 所示。

$$R_L = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right|, \quad (1)$$

式中 Z_0 为自由空间阻抗; $Z_{in} = \sqrt{\mu_r/\epsilon_r} \tanh [j(2\pi f d/c)] \sqrt{\epsilon_r \mu_r}$, 为输入阻抗,其中 $\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$, 为复介电常数; $\mu_r = \mu' - j\mu''$, 为复磁导率; f 为电磁波频率; d 为同轴环厚度; c 为光速。

图 4(c,d)分别为 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-F}$ 和 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Y}$ 在不同频率下的吸波反射损耗图。可以看出 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合物的反射损耗明显小于单组分的 MoS_2 [图 4(a)] 和 Fe_3O_4 [图 4(b)], 表示有更多的电磁波经表面入射进入材料内部发生损耗。



注:(a) MoS_2 ;(b) Fe_3O_4 ;(c) $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-F}$ 和(d) $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Y}$ 。

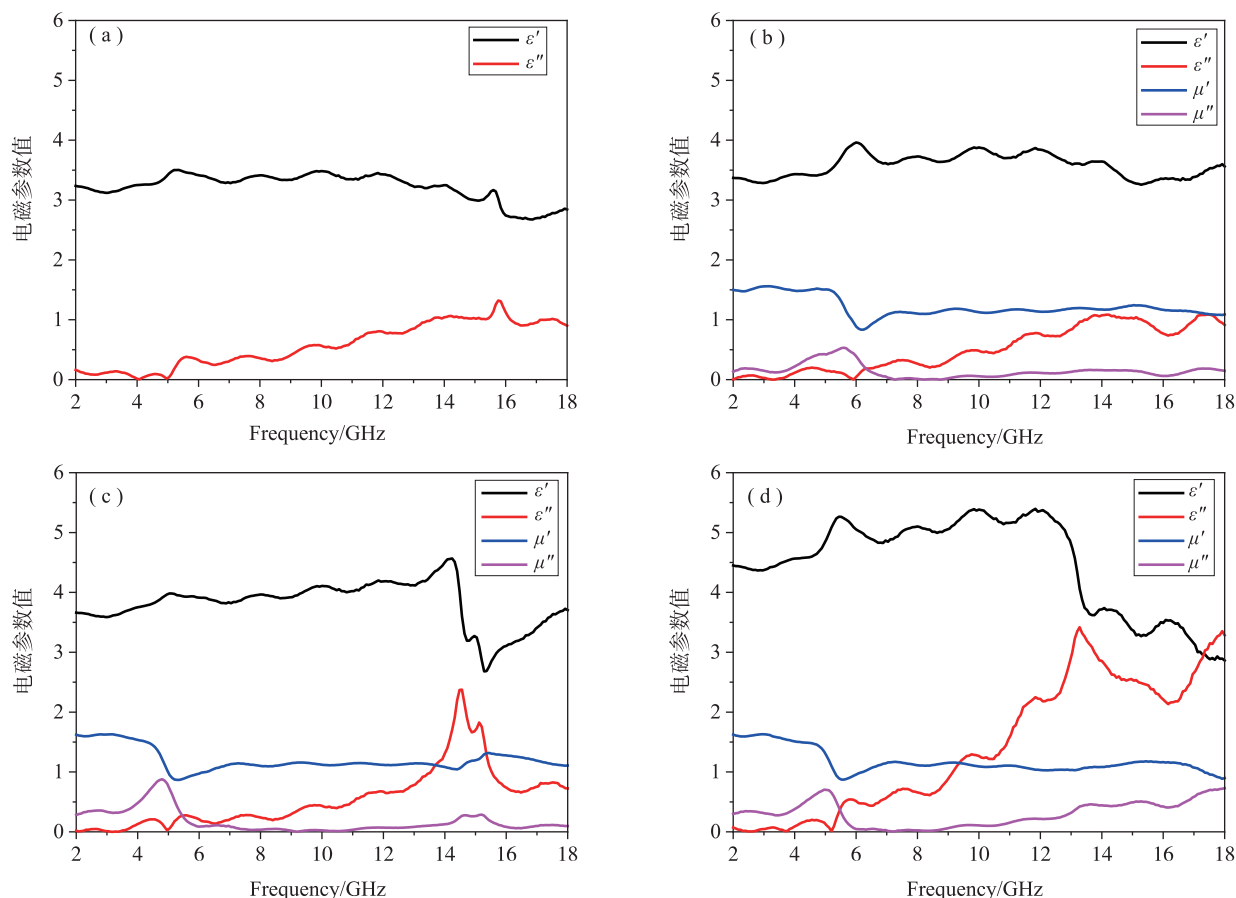
图4 样品的反射损耗图

Fig. 4 Reflection loss curves of samples

从图 4(c)中可以看出,通过分步水热反应制备的 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-F}$,其反射损耗较小的地方位于高频处。随着同轴环厚度增加, $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-F}$ 的反射损耗总体表现出先减小后增大的趋势。在厚度为 2.8 mm 时,在 $f=14.80\text{ GHz}$ 和 $f=15.20\text{ GHz}$ 处同时取得了 $R_{L_{\min}}$ 值,即 $R_L=-43.18\text{ dB}$;此时对应的有效吸收频带($R_L<-10\text{ dB}$)位于 $[13.60\text{ GHz}, 15.68\text{ GHz}]$,其宽度为 2.08 GHz。相比之下,一步水热反应制备的 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Y}$,同样在厚度为 2.8 mm 时取得 $R_{L_{\min}}$ 值[图 4(d)],但其 $R_{L_{\min}}$ 出现的频率位置红移至 $f=11.44\text{ GHz}$ 处。当厚度为 2.8 mm 时, $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Y}$ 的 $R_{L_{\min}}$ 值为 -39.72 dB ,相较于 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-F}$ 降低了一 3.46 dB;但 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Y}$ 的有效吸收频带宽度达到 7.28 GHz,远远高于 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-F}$ 。

为深入探究分步水热和一步水热路径对产物吸波性能的影响机制,进一步分析了样品的电磁参数(复介电常数 ϵ_r 、磁导率 μ_r)及损耗正切值随频率的变化规律。图 5(a)为纯 MoS_2 的复介电常数实部与虚部随频率变化的曲线图。可以看出,其实部数值随频率逐渐增加呈波动变化,在 16.88 GHz 处取得最小值为 2.68,在 5.36 GHz 处有最大值,为 3.50。而虚部数值随频率增加呈现增加趋势,在 3.92 GHz 处取得最小值为 0.037,在 15.76 GHz 处取得最大值为 1.32。图 5(b)为水热法制备的纯 Fe_3O_4 的电磁参数随频率的变化曲线。其复介电常数的实部随频率增加无明显趋势,数值起伏,分别在 15.28 和 6.00 GHz 处取得最小值 3.26 和最大值 3.50;复介电常数虚部随频率增加呈现增加趋势,分别在 3.28 和 17.44 GHz 处取得最小值 0.000 7 和最大值 1.09。鉴于 Fe_3O_4 的铁磁性特征,图 5(b)同时给出了其复磁导率的频率响应,其复磁导率实部随频率增加呈下降趋势,在 6.24 GHz 处有一陡降,取得最小值 0.83,在 3.20 GHz 处取得最大值,为 1.561;磁导率虚部在 5.60 GHz 处有一陡增,取得最大值 0.53,其他位置随频率变化不明显,在 8.24 GHz 处取得最小值 0.002。图 5(c)为分步水热法制备的 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-F}$ 的电磁参数随频率的变化曲线。从图中可以看出,其复介电常数实部随频率增加,数值变化不大,但在 14.24 GHz 处开始出现突降,在此处取得

最大值 4.57, 在 15.28 GHz 处取得最小值 2.68; 介电常数虚部在低频区域随频率变化不大, 在高频区域出现峰值, 具体为在 14.56 GHz 处取得最大值 2.37, 在 3.20 GHz 处取得最小值 0.004; 而复磁导率实部与虚部与 Fe_3O_4 的变化趋势相近, 其复磁导率实部在 3.20 GHz 处取得最大值 1.629, 在 5.36 GHz 处取得最小值 0.867, 复磁导率虚部在 4.80 GHz 处取得最大值 0.878, 在 9.20 GHz 处有最小值 0.001。从图 5(d) 中可以看出, 一步水热法合成的 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Y}$ 复介电常数实部随频率增加呈现先增加后降低的趋势, 在 9.86 GHz 和 11.87 GHz 处均取得最大值 5.39, 在 18.00 GHz 处取得最小值为 2.86; 复介电常数虚部随频率增加先增大后减小再增大, 在 13.28 GHz 处取得最大值为 3.42, 在 2.64 GHz 处取得最小值为 0.006; 复磁导率实部和虚部的曲线与分步法相近, 实部最大值和最小值分别为 1.63 和 0.872, 分别出现在 2.96 和 5.60 GHz 处, 虚部最大值和最小值分别为 0.704 和 0.004, 出现在 4.96 和 7.20 GHz 处。



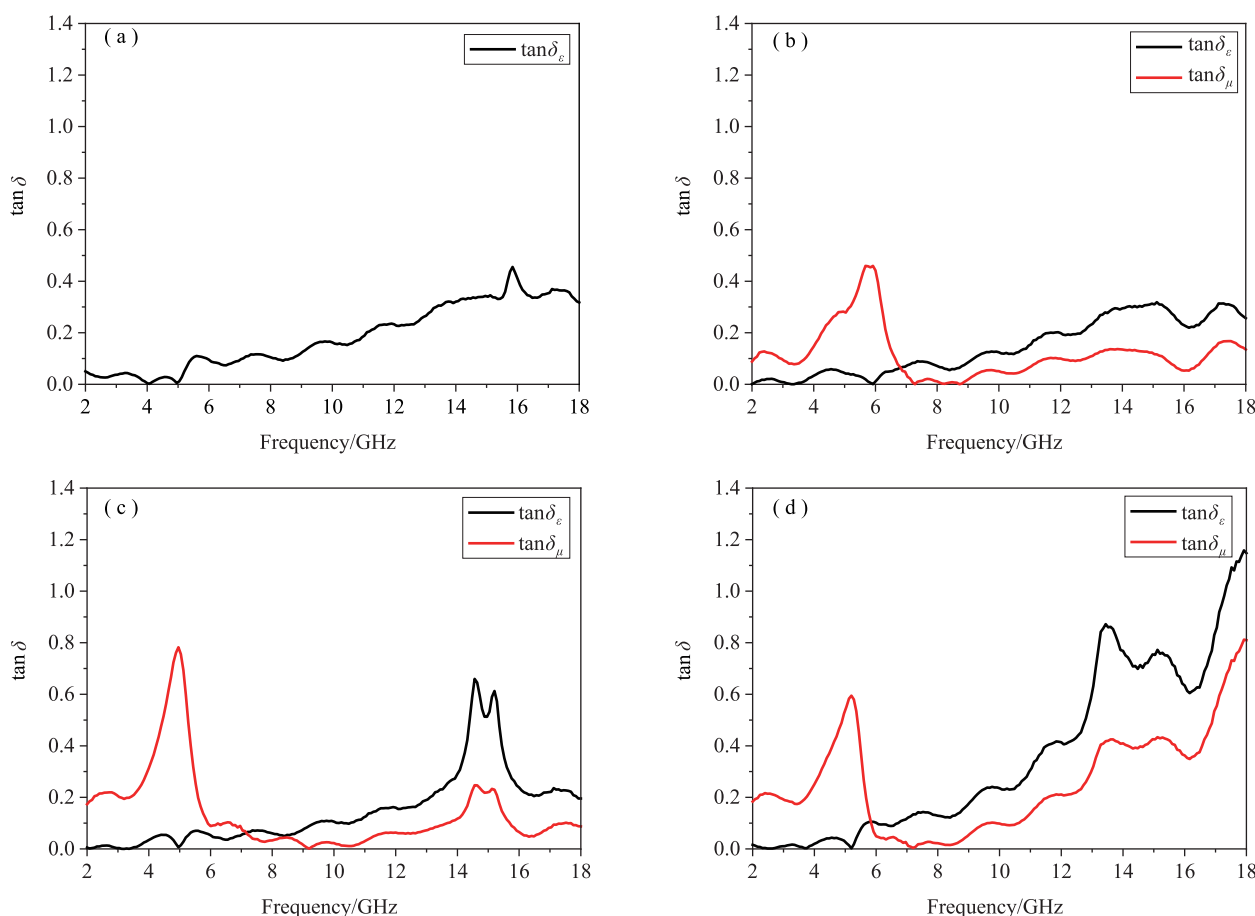
注: (a) MoS_2 ; (b) Fe_3O_4 ; (c) $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-F}$ 和 (d) $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Y}$ 。

图 5 不同频率下样品的复介电常数和复磁导率的变化曲线

Fig. 5 The variation curves of the complex permittivity and complex permeability of samples with frequency

众所周知, 电磁参数的实部表示材料储存电磁能量的能力, 虚部表示耗散能量的能力^[29]; 基于此, 采用实部与虚部的比值(即损耗正切值)量化材料损耗电磁波的能力。损耗正切值越大, 表明材料对电磁波的损耗能力越强, 其吸波性能通常越好。从图 6(a) 可知, MoS_2 的介电损耗正切值在 2.00~15.80 GHz 总体呈上升趋势, 于 15.80 GHz 达到最大值 0.46, 随后下降。由图 6(b) 可知, Fe_3O_4 的介电损耗正切值在 2.00~14.90 GHz 范围内呈上升趋势, 并于 14.90 GHz 达到最大值 0.44 后下降; 其磁损耗正切值在 2.00~5.00 GHz 范围内快速上升, 于 5.0 GHz 达到最大值 0.72 对应; 在 5.00~8.90 GHz 范围内下降, 最小值为 0.004, 之后缓慢上升, 在 17.40 GHz 达到 0.18。对比 MoS_2 与 Fe_3O_4 的介电损耗正切值变化规律, 发现二者的变化趋势和峰值相近, 但 Fe_3O_4 出峰的位置相对 MoS_2 向低频方向移动。由图 6(c) 可知, $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-F}$ 的介电损耗正切值在 2.00~14.60 GHz 范围内总体呈上升趋势, 并在 14.60 GHz 时达到最大值 0.66, 在 15.20 GHz 处出现另一峰值 0.61 后下降; 磁损耗正切值在 2.00~5.00 GHz 时上升, 于 5.00 GHz

达到最大值 0.78,在 5.00~9.20 GHz 范围内快速下降至 0.008,之后呈缓慢上升趋势,在 14.6 GHz 出现峰值 0.25 后再次下降。由图 6(d)可知, $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Y}$ 的介电损耗正切值在 2.00~13.40 GHz 呈上升趋势,在 13.40~16.10 GHz 处总体呈下降趋势,随后再次上升,在 13.40 GHz 处出现峰值 0.88,在 15.10 GHz 出现峰值 0.77,在 18.00 GHz 时达到最大值 1.16;磁损耗正切值在 2.00~5.20 GHz 范围内呈上升趋势,在 5.20 GHz 时峰值为 0.59,在 5.00~7.20 GHz 范围内下降,在 7.20~18.00 GHz 总体呈上升趋势,在 18.00 GHz 时达到最大值 0.81,但在 13.60 GHz 出现峰值 0.42,在 15.30 GHz 出现峰值 0.43。将 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-F}$ 与 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Y}$ 对比,发现二者总体变化趋势和出峰位置相近,但 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Y}$ 的介电损耗正切值和磁损耗正切值在 16.00 GHz 后呈增大趋势,且在 9.00 GHz 后均高于 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-F}$,磁损耗正切值在低频段时小于 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-F}$ 。如图 6 所示, $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-F}$ 与 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Y}$ 相对于单一组分 MoS_2 和 Fe_3O_4 ,其损耗正切值均显著增大。此外,在低频区域(如 2.00~6.00 GHz),磁损耗正切值大于介电损耗正切值,说明在低频处对入射电磁波的损耗以磁损耗为主;而在高频处则主要以介电损耗为主。



注:(a) MoS_2 ; (b) Fe_3O_4 ; (c) $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-F}$ 和 (d) $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Y}$ 。

图 6 样品的介电损耗和磁损耗正切值

Fig. 6 Magnetic loss tangent and dielectric loss tangent of samples

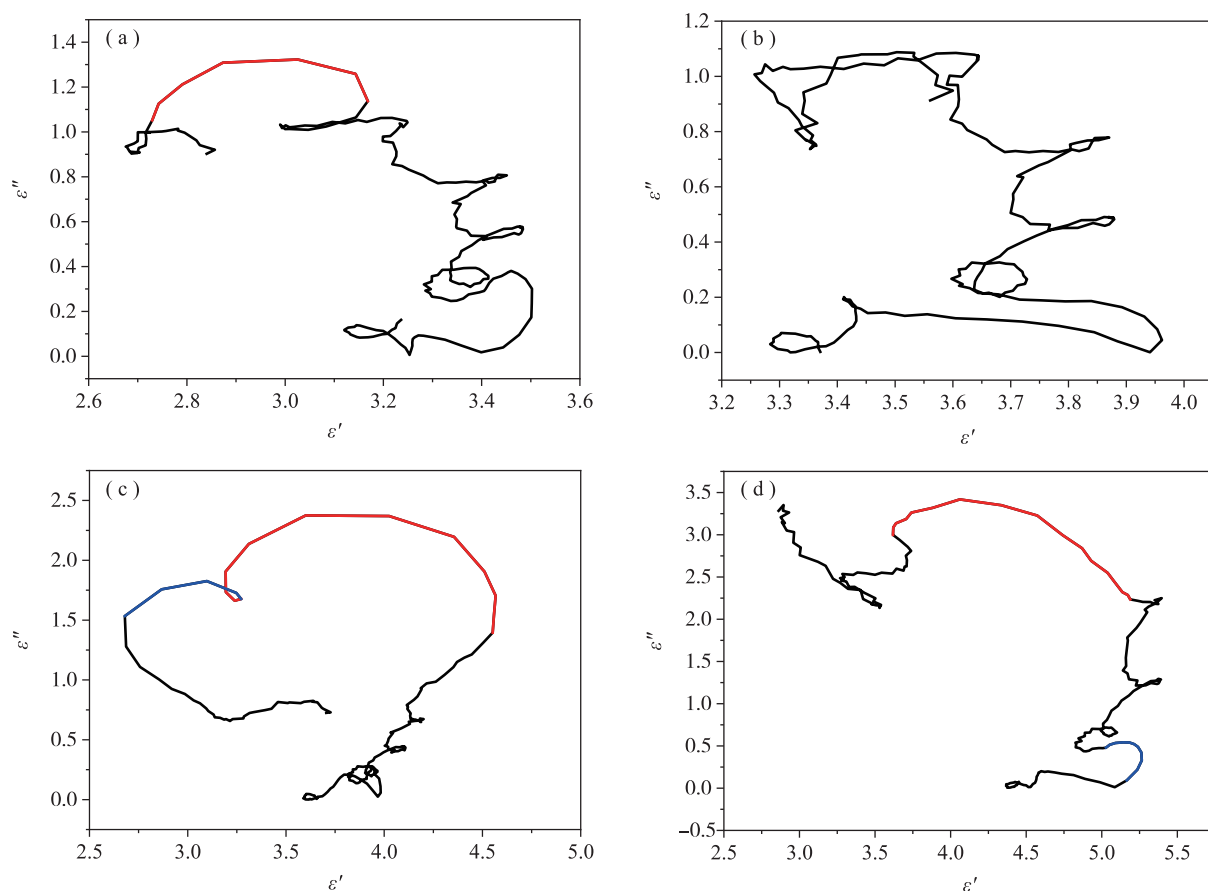
为进一步探讨介电损耗机制,作如图 7 中的 Cole-Cole 曲线。Cole-Cole 半圆曲线能够说明复合材料中存在介电弛豫现象。至于德拜偶极弛豫,半圆可以用公式(2)来解释

$$(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2})^2 + (\epsilon'')^2 = (\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2})^2, \quad (2)$$

式中 ϵ_s 是静态介电常数, ϵ_∞ 是高频极限下的相对介电常数。在曲线上每个半圆代表一个德拜弛豫过程。从图 7 可以看出, MoS_2 、 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-F}$ 和 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Y}$ 均存在明显的德拜弛豫过程(如图中彩色线段所示)。其中 MoS_2 、 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-F}$ 和 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Y}$ 分别存在 1 个、2 个和 2 个德拜偶极弛豫过程,说明这三种产物均存在德拜弛豫损耗。具体来说, $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-F}$ 的两个德拜弛豫过程相邻,对应的频率范围

为 14.08~15.28 GHz; $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Y}$ 的德拜弛豫过程分别位于 5.28~6.08 GHz 和 12.48~13.76 GHz, 可以说明产物在对应频率区间内通过德拜弛豫损耗了大量入射的电磁波; 结合图 5(c,d) 的电磁参数曲线可知, $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-F}$ 在 15.00 GHz 左右出现复介电常数突变, $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Y}$ 在 13.00 GHz 左右发生介电常数的显著波动, 这一现象证明, $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 内部发生的德拜弛豫过程是造成入射电磁波衰减的重要原因。此外, 介电损耗还有极化现象, 比如界面极化, 对于 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料, 体系内部电荷的不均匀分布会引发极化损耗, 从而耗散入射电磁波的能量。 MoS_2 作为一种二维片层状纳米材料, Fe_3O_4 粒径处于纳米级, 二者均具有较大的比表面积; 而 MoS_2 与 Fe_3O_4 之间形成的丰富异质界面会诱发强烈的界面极化效应, 这也是复合材料介电损耗的主要来源之一。

磁损耗主要来源于 Fe_3O_4 组分, 相比较于单一组分 MoS_2 与 Fe_3O_4 , $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的介电损耗和磁损耗均有所提高, 这表明复合材料中介电损耗与磁损耗之间存在协同效应, 而该协同效应的存在, 可显著提升复合材料的吸波性能。此外, 一步水热法制备的 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 具有更宽的有效吸波频带。这一结果表明, 该工艺更有利于在溶解阶段将前驱体离子均匀分散于 MoS_2 基体中。进而形成更为丰富的异质界面, 强化界面极化效应, 最终进一步提升 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的吸波性能。



注: (a) MoS_2 ; (b) Fe_3O_4 ; (c) $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-F}$ 和 (d) $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Y}$ 。

图 7 样品的 Cole-Cole 曲线

Fig. 7 Typical Cole-Cole semicircle curves of samples

3 结论

本文采用一步和分步水热法制备出 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料, 系统对比了不同水热路径合成产物在物相结构、微观形貌及吸波性能方面的异同。研究发现: 在物相结构层面, 分步水热法制备的 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-F}$ 物相结晶完整性优于一步法产物, 具体表现为 Fe_3O_4 的结晶度更高; 在微观结构层面, 二者的核心差异在于 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-F}$ 的团聚体粒径略小, 其 Fe_3O_4 颗粒粒径约为 200 nm; 在吸波性能方面, 在相同匹配厚度 (2.8 mm) 下, $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-F}$ 的 R_{Li} 更低, 为 -43.18 dB; 而一步法制备的 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Y}$ 则具有更宽的

有效吸收频带,宽度可达 7.28 GHz。结合吸波机理分析结果表明:分步水热法可使各组分晶型更规整;一步水热法则更利于前驱体离子的均匀分散,进而形成更丰富的异质界面,强化界面极化效应,最终显著提升材料的吸波性能,尤其在拓宽有效吸收频带方面优势明显。本研究表明,合成路径的差异对 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的物相结构、微观形貌及吸波性能均具有显著影响,该结论为后续相关研究中合成方法的选择提供了实验依据与理论参考。

参 考 文 献

- [1] ZHENG Y S, MA Z J, WENG X Y, et al. Preparation of graphene oxide based on microcrystalline graphite: the study of microwave absorption properties[J]. RSC Advances, 2025, 15(32): 26082-26090.
- [2] CAI Y Z, GUO S Y, CHENG L F, et al. Design and fabrication of self-supporting, ultra-flexible, multi-heterogeneous CNT@MOF buckypaper with microwave absorption and energy storage properties[J]. Materials Today Nano, 2025, 30: 100632.
- [3] KAYALVIZHI K, KENNEDY L J, RATNA D. Effect of zinc doping on microstructures, magnetic and microwave absorption properties of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrites[J]. Ceramics International, 2025, 51(28): 56204-56219.
- [4] LI J, HUANG Y T, WANG H X, et al. Effects of Mn-doping on the magnetic and microwave absorption properties of Co_2W hexaferrite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1039: 183078.
- [5] TYAGI S, CHAUHAN D, CHOUDHARY S, et al. Microwave absorption and energy harvesting performance of electroactive PVDF- CoFe_2O_4 nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2025, 142(32): e57294.
- [6] LI J, YAO H, HUANG Y T, et al. Microwave absorption and magnetic properties of M-type hexagonal ferrite $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) at 1~18 GHz[J]. Materials, 2024, 17(21): 5327.
- [7] WU J D, WANG T C, KONG J. Microwave absorption properties of Ni/porous carbon fiber composites derived from flax fiber templates[J]. Carbon, 2025, 238: 120305.
- [8] DENG Y G, CUI B D, LI Y. Superior microwave absorption properties of FeNi/graphene composites prepared by the hydrothermal synthesis technique[J]. Materials Letters, 2025, 393: 138582.
- [9] XU D W, ZHANG M J, WANG C, et al. Shape-controlled synthesis of MnO_2 nanowires and their ultra-wide microwave absorption properties[J]. Ceramics International, 2025, 51(26): 49127-49134.
- [10] WANG Y, XIU Z, MENG N, et al. Conjugated microporous polymer-derived nitrogen-doped carbon nanocomposites with multiple magnetic components for broadband microwave absorption[J]. ACS Applied Nano Materials, 2024, 7(22): 25970-25982.
- [11] HUA Y T, SHANG X F, LIU X M, et al. Synthesis and microwave absorption properties of MOF-derived $\text{NiO}/\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanosheets[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1036: 181674.
- [12] ZHANG H, KUANG K L, ZHANG Y F, et al. Multifunctional carbon foam with nanoscale chiral magnetic heterostructures for broadband microwave absorption in low frequency[J]. Nano-Micro Letters, 2025, 17(1): 133.
- [13] LI P Y, HE C L, CUI K B, et al. Excellent low-frequency microwave absorption and corrosion resistance in $\text{FeCoNiMn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{La}_{0.02}$ high-entropy alloys via microstructural engineering[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1041: 183701.
- [14] WANG T, ZHANG Y N, BAI G H, et al. Constructing FeCoNiCrAl high entropy alloys with tunable nanograin size and crystal structure to boost polarization loss for enhanced microwave absorption performances[J]. Journal of Materials Research, 2024, 39(2): 248-261.
- [15] SHEN Y Q, ZHANG G B, WEI L J, et al. MOF-confined preparation of FeCoNi /carbon nanofibers with enhanced microwave absorption properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1039: 183036.
- [16] DING G X, CHEN X X, HU Y X, et al. Preparation and microwave absorption properties of MWCNTs/RGO/ NiFe-LDH three-dimensional composites with varying metal ratios[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2025, 347: 125348.
- [17] ZHANG S, XIONG C, YIN J H, et al. Microwave absorption properties of Co/C and Ni/C composite nanofibers prepared by electrospinning[J]. Materials Research Express, 2024, 11(9): 095003.
- [18] KUANG D T, WANG S L. Microwave absorption of FeCo-C core-shell nanoparticles with tunable thickness of C shells and the underlying mechanism[J]. Advanced Powder Technology, 2024, 35(12): 104694.
- [19] JAMALI S B, QAMAR T H, HASSAN S U, et al. Microwave absorption of the synthesized 3D Ni@N -Doped porous carbon foams for relatively low frequency range[J]. Carbon, 2025, 243: 120498.
- [20] LEI B S, WANG G, LI C Y, et al. Rapid synthesis and enhanced microwave absorption of carbon-supported high-entropy metal oxide[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1010: 176964.
- [21] WANG Q, SU X L, JIA Y, et al. Microwave absorption properties and electromagnetic characteristics of $\text{MoS}_2/\text{MXene}$ sandwich composites[J]. Ceramics International, 2025, 51(8): 9833-9841.
- [22] YANG Y X, DONG Z Z, MENG X F. Like-hydrangea $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoS}_2$ composites towards high-efficiency electromagnetic wave absorption

- [J]. *Ceramics International*, 2024, 50(15): 26670-26679.
- [23] CHEN N, WANG R Y, PAN X F, et al. Hollow engineering of core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoS}_2$ microspheres with controllable interior toward optimized electromagnetic attenuation[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2025, 8(4): 302.
- [24] DING X, FAN G, HUANG Y, et al. Preparation and characterization of an effective microwave absorbent: RGO- MoS_2 - Fe_3O_4 nanocomposite[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32(7): 9640-9649.
- [25] QIN Z H, WANG C Y, MA Y Y, et al. MoS_2 nanoflowers decorated with Fe_3O_4 /graphite nanosheets for controllable electromagnetic wave absorption[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(4): 3434-3443.
- [26] MA M, ZHENG Q, ZHU Y H, et al. Confinedly implanting Fe_3O_4 nanoclusters on MoS_2 nanosheets to tailor electromagnetic properties for excellent multi-bands microwave absorption[J]. *Journal of Materiomics*, 2022, 8(3): 577-585.
- [27] ZHANG X, DONG Y Y, PAN F, et al. Electrostatic self-assembly construction of 2D MoS_2 wrapped hollow Fe_3O_4 nanoflowers@1D carbon tube hybrids for self-cleaning high-performance microwave absorbers[J]. *Carbon*, 2021, 177: 332-343.
- [28] XIANG G H, CHEN M Y, NI Z W, et al. Synthesis of a hollow-structured flower-like $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoS}_2$ composite and its microwave-absorption properties[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(33): 20180-20190.
- [29] David M. Pozar. 微波工程[M]. 第2版. 北京:电子工业出版社, 2019.

(责任编辑:蒲锡鹏)

(上接第 564 页)

- [14] BEZZINA J P, RUDER L R, DAWSON R, et al. Ion exchange removal of Cu(II), Fe(II), Pb(II) and Zn(II) from acid extracted sewage sludge-Resin screening in weak acid media[J]. *Water Research*, 2019, 158: 257-267.
- [15] 郭丰. 化学氧化法处理抗生素制药废水[J]. 世界最新医学信息文摘, 2016, 16(59): 249+234.
- [16] ZOU M Y, TIAN W J, ZHAO J, et al. Quinolone antibiotics in sewage treatment plants with activated sludge treatment processes: a review on source, concentration and removal[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 160: 116-129.
- [17] CARNEIRO R B, GOMES G M, ZAIAT M, et al. Two-phase (acidogenic-methanogenic) anaerobic fixed bed biofilm reactor enhances the biological domestic sewage treatment: perspectives for recovering bioenergy and value-added by-products[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 317: 115388.
- [18] 宋现财. 四环素类抗生素在活性污泥上的吸附规律及其机理研究[D]. 天津:南开大学, 2014.
- [19] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [20] ZHOU Y, VUILLE K, HEEL A, et al. Studies on nanostructured Bi_2WO_6 : convenient hydrothermal and TiO_2 -coating pathways[J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2009, 635(12): 1848-1855.
- [21] SHIMODAIRA Y, KATO H, KOBAYASHI H, et al. Photophysical properties and photocatalytic activities of bismuth molybdates under visible light irradiation[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(36): 17790-17797.
- [22] 国家技术监督局. 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法:GB/T 11893-1989[S]. 北京:中国标准出版社, 1989.
- [23] 环境保护部. 水质. 总氮的测定. 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法:HJ 636-2012[S]. 北京:中国标准出版社, 2012.
- [24] 环境保护部. 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法:HJ 828-2017[S]. 北京:中国标准出版社, 2017.
- [25] ZHANG G P, CHEN D Y, LI N J, et al. Fabrication of $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{ZnO}$ hierarchical heterostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 250: 313-324.
- [26] LI Y J, CAO T P, MEI Z M, et al. Development of double heterojunction of $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7@\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$ for hydrogen production[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2020, 142: 109457.
- [27] 国家环境保护总局. 畜禽养殖业污染物排放标准:GB 18596-2001[S]. 北京:中国标准出版社, 2001.
- [28] 钟珊. 过量氮素会减少植株维生素 C 含量[J]. 农业科技通讯, 1990(1): 40.
- [29] 宋福轩, 简洪超, 谢秀芳, 等. 磷对作物生长与产量及品质的影响研究进展[J]. 现代农业科技, 2017(7): 22-23.

(责任编辑:蒲锡鹏)