

MoS₂/生物质碳复合材料的制备与吸波性能

谢文瀚 耿浩然 柳扬 赵婷婷 张璇 董丽杰

Preparation and microwave absorbing properties of MoS₂/biomass carbon composite

XIE Wenhan, GENG Haoran, LIU Yang, ZHAO Tingting, ZHANG Xuan, DONG Lijie

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210715.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

MoS₂/Sb₂S₃复合光催化剂的制备及其可见光催化性能

Preparation of MoS₂/Sb₂S₃ composite photocatalyst and its visible-light-driven photocatalytic activity

复合材料学报. 2019, 36(7): 1716–1727 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181017.002>

基于生物质吸附效应的石膏基多功能化复合材料制备与性能

Preparation and properties of gypsum-based multi-functional composites based on biomass adsorption effect

复合材料学报. 2017, 34(3): 646–652 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160607.023>

新型碳基磁性复合吸波材料的研究进展

Research progress of new carbon based magnetic composite electromagnetic wave absorbing materials

复合材料学报. 2020, 37(12): 3004–3016 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200825.002>

石墨烯/酞菁铁复合材料的制备与吸波性能

Preparation and wave absorption properties of graphene/iron phthalocyanine composites

复合材料学报. 2019, 36(1): 39–50 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180524.002>

空心粉煤灰对铁氧体-炭黑/水泥基复合材料吸波性能的影响

Effects of hollow fly ash on microwave absorbing properties of ferrite-carbon black/cement based composites

复合材料学报. 2017, 34(6): 1381–1387 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170121.002>

铁氧体及其复合吸波材料的研究进展

Research progress of ferrite and its composite absorbing materials

复合材料学报. 2020, 37(11): 2684–2699 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200727.002>



扫码关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20210715.001

MoS₂/生物质碳复合材料的制备与吸波性能



分享本文

谢文瀚, 耿浩然, 柳扬, 赵婷婷, 张璇, 董丽杰*

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 为了解决 MoS₂ 吸波材料电导率低的问题, 以柚子皮 (SP) 为原料, 采用一锅水热及高温煅烧法制备了 MoS₂/生物质碳 (BC) 复合材料。通过调节初始 Mo 源、S 源的含量来调控该复合材料中 MoS₂ 的含量。微观形貌、结构和电磁参数结果表明, 随着复合材料中 MoS₂ 含量的增加, MoS₂ 在 BC 表面由片状零散分布转变为花状包覆, MoS₂/BC 复合材料的电导率和复介电常数逐渐降低。通过调节 MoS₂ 与 BC 的比例, 实现对 MoS₂/BC 复合材料电磁参数的有效调控, 进而优化其阻抗匹配特性。MoS₂ 的花状结构有利于促进电磁波的多重反射/散射。同时, MoS₂ 与 BC 之间存在丰富界面, 有利于促进界面极化, 增强 MoS₂/BC 复合材料对电磁波的衰减能力。所制备的 MoS₂/BC-0.8 最小反射率损失 (RL) 值为-40.1 dB, 有效吸收带宽为 5.9 GHz(11.1~17.0 GHz)。

关键词: 生物质; MoS₂; 柚子皮; 复合材料; 阻抗匹配; 吸波性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)05-2238-11

Preparation and microwave absorbing properties of MoS₂/biomass carbon composite

XIE Wenhan, GENG Haoran, LIU Yang, ZHAO Tingting, ZHANG Xuan, DONG Lijie*

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: In order to solve the problem of low conductivity of MoS₂ absorbing material, the MoS₂/biomass carbon (BC) composite material was prepared by using shaddock peel (SP) as the raw material, using one-pot hydrothermal and high-temperature calcination methods. The content of MoS₂ in the composite material was adjusted by adjusting the content of the initial Mo source and S source. The results of microscopic morphology, structure and electromagnetic parameters show that with the increase of the MoS₂ content in the composite material, the scattered distribution of MoS₂ on the BC surface changes from flakes to flower-like coatings, and the conductivity and complex permittivity of MoS₂/BC composites gradually decrease. By adjusting the ratio of MoS₂ to BC, the effective control of the electromagnetic parameters of the MoS₂/BC composite material is realized, and its impedance matching characteristics are optimized. The flower-like structure of MoS₂ facilitates the multiple reflection/scattering of electromagnetic waves. At the same time, there are abundant interfaces between flower-like MoS₂ and BC, which is beneficial to promote interface polarization and enhance the attenuation ability of MoS₂/BC composites to electromagnetic waves. The prepared MoS₂/BC-0.8 has a minimum reflectance loss (RL) value of -40.1 dB, and an effective absorption bandwidth of up to 5.9 GHz (11.1-17.0 GHz).

Keywords: biomass; MoS₂; shaddock peel; composites; impedance match; microwave absorption properties

随着 5G 通讯的快速发展, 如手机、电脑和手环等便携式智能设备的广泛使用, 给人们的生活带来巨大的便利。然而, 随之而来的电磁辐射不

仅对人们的身体健康造成威胁, 还可能会干扰精密仪器的正常运转, 造成信息泄露^[1-3]。为解决当下电磁污染问题, 开发高性能的吸波材料逐渐成

收稿日期: 2021-05-12; 修回日期: 2021-06-14; 录用日期: 2021-06-30; 网络首发时间: 2021-07-15 16:47:45

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210715.001>

基金项目: 武汉理工大学三亚科教创新园开放基金 (2020KF0025)

通信作者: 董丽杰, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为先进复合材料 E-mail: dong@whut.edu.cn

引用格式: 谢文瀚, 耿浩然, 柳扬, 等. MoS₂/生物质碳复合材料的制备与吸波性能 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(5): 2238-2248.

XIE Wenhan, GENG Haoran, LIU Yang, et al. Preparation and microwave absorbing properties of MoS₂/biomass carbon composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(5): 2238-2248(in Chinese).

为研究热点^[4]。

MoS₂作为一种新兴的二维材料,具有形貌可控、高比表面积和良好的介电性能等优点,被广泛用作电磁波吸收材料^[5-7]。然而,由于MoS₂存在导电率低的问题,难以满足吸波材料强吸收和宽有效吸收频带的要求^[8]。研究表明,利用具有高电导率的碳材料与之复合,通过结构设计、界面构筑可以有效增强MoS₂的吸波性能^[9-11]。Zhang等^[12]通过水热合成制备了具有二维异质结构的MoS₂/石墨烯(Graphene, GN)复合材料。异质界面的引入促进了界面极化,增强其吸波性能,MoS₂/GN复合材料在厚度为1.6 mm时,反射率损失(RL)值为-55.3 dB,有效吸收带宽为5.6 GHz。Wang等^[13]制备了具有核壳结构的碳纳米管@MoS₂(CNT@MoS₂)复合材料,利用碳纳米管的高导电性以及MoS₂的花状结构,增强其对电磁波衰减能力,获得了优异的吸波性能,在1.5 mm厚度下,最小RL值为-54.6 dB,有效吸收带宽为4.0 GHz。尽管上述复合材料可获得较好的吸波性能,但CNT、还原氧化石墨烯(RGO)等材料价格昂贵、Hummers法和化学气相沉积(CVD)法等制备工艺复杂,不利于工业大规模生产^[14-16]。

生物质碳(Biomass carbon, BC)作为一类新兴碳材料,除了具备上述碳材料的优异理化性质以外,还具有低成本、制备工艺简单和来源广泛等优点,引起了研究者的广泛关注^[17]。我国是世界最大柚类主产国和消费国,近五年柚类平均年产量500万吨左右。柚子皮约占果实总质量的30%,因此具有可观的利用前景。但目前柚子皮的利用率极低,通常被当作垃圾扔掉,柚子皮的堆积和腐烂还会造成环境污染和资源浪费^[18]。柚子皮主要由纤维素、半纤维素和果胶等组成^[19],研究表明,其可通过简单的水热碳化工艺制备单分散的胶状碳球^[20-23]。水热碳化工艺已成为一种使用生物质生产功能性含碳材料的有效合成方法。

基于此,本文以柚子皮为生物质碳(BC)前体,通过一锅水热及高温煅烧法成功制备了不同形貌的MoS₂/BC复合材料。研究了不同含量的MoS₂对该复合材料微观形貌、结构及电磁参数的影响,并对MoS₂/BC复合材料吸波机制进行了分析。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

钼酸钠(Na₂MoO₄·2H₂O)、L-半胱氨酸,均为

粉末、分析纯,购自Sigma-Aldrich公司;柚子皮(主要由纤维素、半纤维素、果胶等组成),白柚,产地为福建;去离子水,自制;

1.2 材料制备

1.2.1 生物质碳(BC)的制备

样品的制备过程如图1所示,首先除去柚子皮(Shaddock peel, SP)的黄色外表皮,得到白色絮状部分(主要由纤维素、半纤维素和果胶等组成),置于60℃下鼓风干燥箱中烘干12 h,然后将其研磨成粉,收集保存以备使用。取1.5 g SP于100 mL烧杯中,加入70 mL去离子水,搅拌均匀后,将上述混合物转移到100 mL Teflon内衬的不锈钢反应釜中,并在200℃下加热24 h。待水热反应结束,溶液自然冷却至室温后,收集黑色沉淀物,用去离子水离心洗涤三次后,转移至60℃鼓风干燥箱干燥12 h。将得到的黑色产物置于管式炉中,在氩气氛围下以5℃/min的升温速率由室温加热到800℃并恒温2 h,随后自然冷却到室温,收集得到的黑色产物,记为生物质碳(Biomass carbon, BC)

1.2.2 MoS₂/BC复合材料的制备

首先称取0.10 g Na₂MoO₄·2H₂O和0.22 g L-半胱氨酸于100 mL烧杯中,加入70 mL去离子水,搅拌至Na₂MoO₄·2H₂O和L-半胱氨酸完全溶解。然后称取0.25 g SP加入到上述混合溶液中,搅拌混合均匀后进行浸渍吸附Mo⁶⁺。经过12 h的浸渍吸附后,将上述混合物转移到100 mL含Teflon内胆的不锈钢反应釜中,进行水热反应,水热温度为200℃,水热时间为24 h。待水热反应结束,溶液自然冷却到室温后,收集黑色沉淀物,在6 000 r/min转速下用去离子水离心洗涤3次,转移至60℃的鼓风干燥箱中干燥12 h,得到黑色产物,记为MoS₂/水热碳(Hydrothermal carbon, HTC)-0.4。取一定质量的MoS₂/HTC-0.4置于管式炉中,在氩气氛围下以5℃/min的升温速率由室温加热到800℃并恒温2 h,随后自然冷却至室温,研磨收集得到黑色产物,Na₂MoO₄·2H₂O与SP的质量比为0.4,记为MoS₂/BC-0.4。以此类推,不同配比下产物的标记见表1。

1.3 BC、MoS₂/BC复合材料测试与表征

1.3.1 微观形貌及结构测试

通过日本电子公司JSM-7500F型场发射扫描电子显微镜(SEM)及JEM-1400Plus型透射电子显

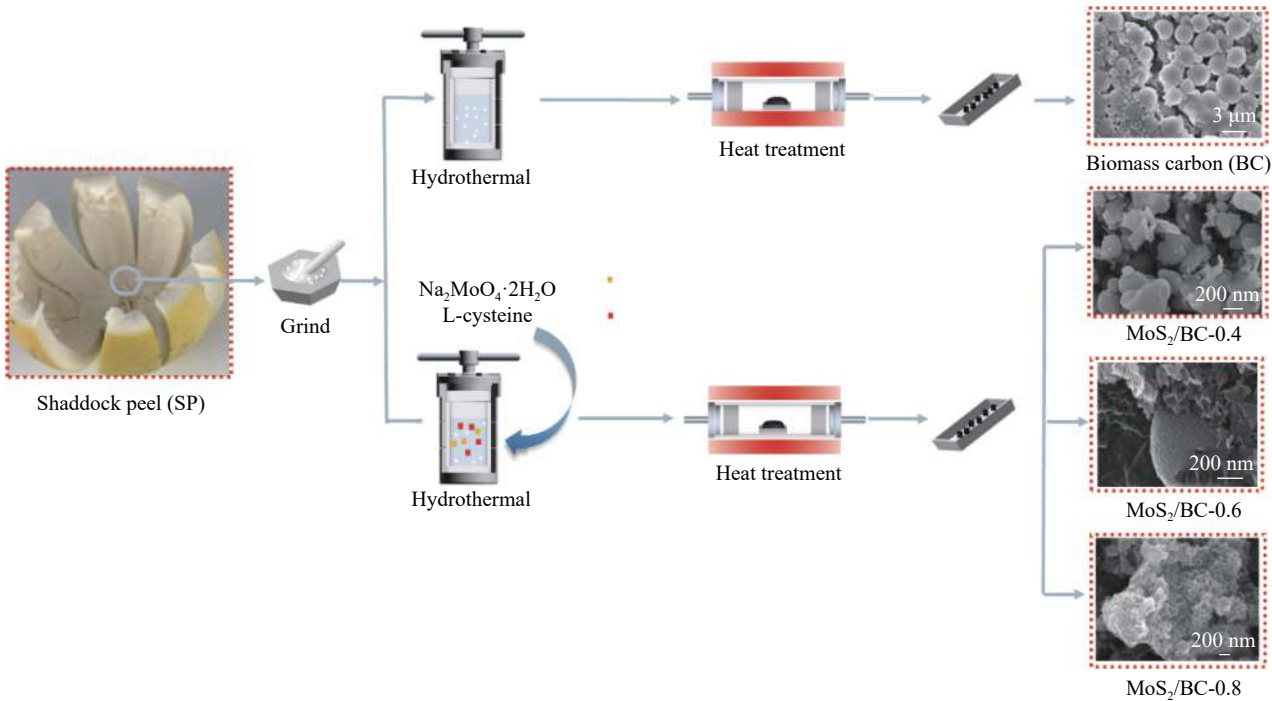


图 1 BC 和 MoS₂/BC 复合材料制备的实验流程图

Fig. 1 Experimental flow chart of preparation of BC and MoS₂/BC composites

表 1 不同钼酸钠、L-半胱氨酸和柚子皮 (SP) 添加量下制备的生物质碳 (BC)、MoS₂/BC 复合材料的参数

Table 1 Parameters of biomass carbon (BC) and MoS ₂ /BC composites prepared with different additions of sodium molybdate, L-cysteine and shaddock peel (SP)			
Samples	SP/g	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O/g	L-cysteine/g
BC	0.25	0	0
Mo ₂ S/BC-0.4	0.25	0.10	0.22
Mo ₂ S/BC-0.6	0.25	0.15	0.33
Mo ₂ S/BC-0.8	0.25	0.20	0.44

显微镜 (TEM) 表征与分析所制备样品的微观形貌, 并采用能谱仪表征与分析其元素种类及分布。采用美国 Th63363.erno Nicolet 公司生产的 Nexus 型傅里叶红外光谱仪 (FT-IR) 对样品的分子结构分析。通过荷兰帕纳特公司生产的 Empyrean 型 X 射线衍射仪 (XRD) 确定物相, 扫描速度为 5°/min, 扫描范围为 10°~70°。采用日本岛津株式会社 AXIS SUPRA 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对样品测试分析。

1.3.2 电磁参数测试

采用中国广州四探针科技公司 RTS-9 型四探针测试仪测试样品的电导率。通过美国是德科技公司 PNA N5224B 型矢量网络分析仪测试样品在 1~18 GHz 频率范围内的相对复介电常数。将制备的样品与石蜡以 4:6 的质量比混合, 压制成外径

7.0 mm、内径为 3.0 mm 环状样品。根据测得的电磁参数, 利用传输线理论对电磁波吸收性能进行评价。不同厚度的 RL 值可由以下公式推导^[24]:

$$RL(dB) = 20 \lg |((Z_{in} - Z_0)/(Z_{in} + Z_0))|$$
 (1)

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\mu_r/\epsilon_r} \tanh[j(2\pi f d/c)(\mu_r \epsilon_r)^{\frac{1}{2}}]$$
 (2)

其中: Z_{in} 为吸收体的输入阻抗; Z_0 为自由空间阻抗; μ_r 、 ϵ_r 分别代表吸收体的相对磁导率和相对介电常数; f 代表入射电磁波的频率; c 代表真空中的光速, $c \approx 3 \times 10^8$ m/s; d 代表吸收体的厚度。

2 结果与讨论

2.1 SP、BC、MoS₂/BC 复合材料微观形貌分析

图 2 为 SP 和 BC 的 SEM 图像。由图 2(a) 可知, SP 呈蜷曲褶皱片层状, 且尺寸在几百微米左右。由图 2(b) 可知, SP 经水热碳化及高温煅烧后, BC 呈粗糙块状及球形结构, 球形直径为 0.1~2.0 μm。球形形貌的形成主要是由于在水热碳化过程中, 柚子皮中纤维素、半纤维素和果胶等碳水化合物发生分解、脱水、脱羧、缩合、聚合和芳构化反应, 形成大小不一的球形^[20-22]。此外, 柚子皮中部分有机成分未完全反应, 在水热碳化过程中形成粗糙块状。微观形貌结果表明, 水热碳化及高温煅烧处理有利于使 SP 从片层褶皱结构向粗糙块状及球形等多尺度并存的形貌转变。

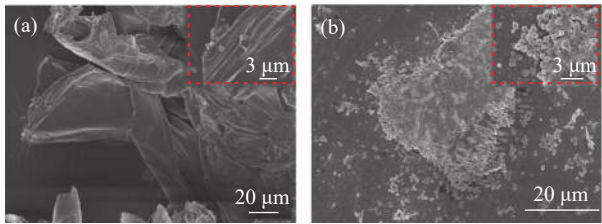


图2 SP (a) 和 BC (b) 的 SEM 图像
Fig. 2 SEM images of SP (a) and BC (b)

图3(a)、3(b)、3(c) 分别为 MoS₂/BC-0.4、MoS₂/BC-0.6、MoS₂/BC-0.8 的 SEM 图像。从图3(a) 中可知, MoS₂/BC-0.4 主要由块状、球形和薄片状结构组成, 球形直径为 0.1~2.0 μm。其中薄片状结构零散分布在球形及块状结构 BC 表面, 可能为水热反应中生成的 MoS₂。图3(b) 中可以看到, 随着复合材料中 MoS₂ 含量的增加, 球形结构表面更加粗糙, MoS₂ 逐渐将块状及球形结构 BC 包裹, 堆叠成不规则花状形貌。有研究表明, 由于

范德华力的存在, 相邻的 MoS₂ 纳米片之间会相互吸引而堆叠在一起, 形成团簇花状^[25]。图3(c) 中可以看到, 随着复合材料中 MoS₂ 含量的进一步增加, 块状及球形结构 BC 被 MoS₂ 完全包裹, 形成大量不规则 MoS₂ 花状结构, MoS₂ 的花状结构可以产生大量有效位点, 从而引起电磁波的多重反射/散射^[13]。图3(d)、3(e)、3(f) 分别为 MoS₂/BC-0.4、MoS₂/BC-0.6、MoS₂/BC-0.8 的 TEM 图像。从图3(d) 中可以观察到球形、块状和薄片状结构, 这与 MoS₂/BC-0.4 的 SEM 图像形貌一致。从图3(e) 中可以看到, 球形及块状结构 BC 部分被花状结构 MoS₂ 包裹。在图3(f) 中难以观察到球形及块状结构 BC, 仅能看到大量花状结构 MoS₂, 这与 MoS₂/BC-0.8 的 SEM 图像形貌吻合。由图3(a)~3(f) 可知, 随着复合材料中 MoS₂ 的含量增加, MoS₂ 与 BC 之间形成丰富界面, 有利于促进界面极化, 增强其对电磁波衰减能力。

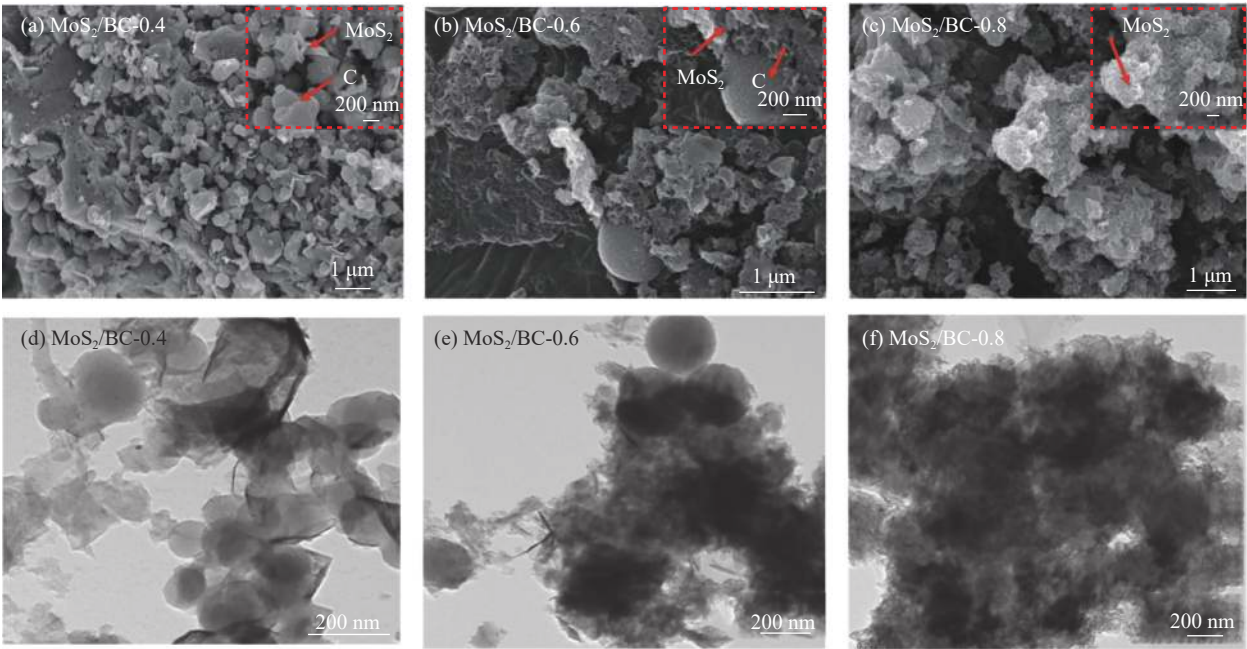


图3 MoS₂/BC 复合材料的 SEM 图像 ((a)-(c)) 和 TEM 图像 ((d)-(f))
Fig. 3 SEM ((a)-(c)) and TEM images ((d)-(f)) of MoS₂/BC composites

如图4所示, 对 MoS₂/BC-0.4 进行了 EDS 元素表征。图4(b)、4(c)、4(d) 分别对应于 MoS₂/BC-0.4 的 C、Mo、S 元素映射, 其中碳元素集中分布在块状及球形结构, Mo、S 元素集中分布在薄片状结构, 验证了薄片状结构为 MoS₂。

2.2 BC 和 MoS₂/BC 复合材料的结构分析

图5 为 SP、MoS₂/HTC-0.8 和 MoS₂/BC-0.8 的

红外光谱图。从图中可以看出, SP 中存在大量活性基团, 3 390 cm⁻¹ 处出现的吸收峰对应于 O—H 的伸缩振动, 2 915 cm⁻¹ 处出现的吸收峰对应于 C—H 的伸缩振动, 1 750 cm⁻¹ 和 1 620 cm⁻¹ 处吸收峰分别对应于 C=O、C=C 的伸缩振动, 1 043 cm⁻¹ 处吸收峰对应于 C—O—C 的伸缩振动, 即 SP(主要由纤维素、半纤维素和果胶等组成) 为含有极

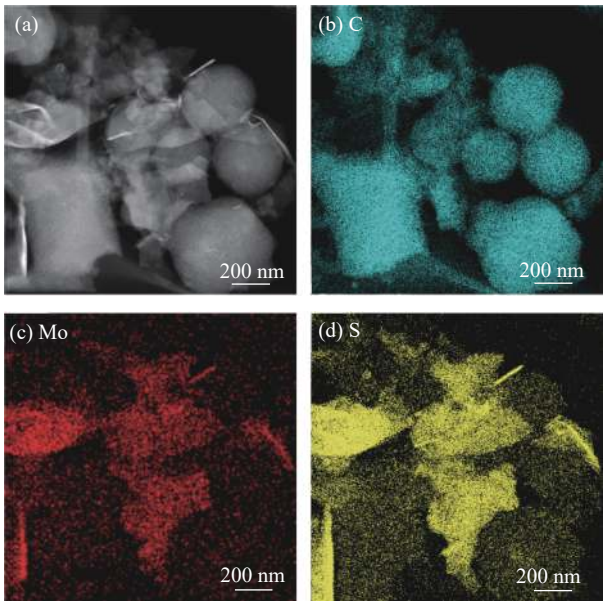


图4 MoS₂/BC-0.4的TEM图像(a)及EDS图像((b)-(d))

Fig. 4 TEM (a) and EDS images ((b)-(d)) of MoS₂/BC-0.4

性基团—OH、C=O和C—O—C以及C=C共轭结构的大分子^[26]。在MoS₂/HTC-0.8的红外光谱中，出现了SP大部分的吸收峰，但强度发生变化。譬如C=O吸收峰消失，O—H和C—O—C对应的吸收峰强度显著下降，表明水热碳化过程中发生了脱羧、脱水、分解反应。此外，C=C吸收峰强度增加以及C—H吸收峰强度降低，验证了芳构化反应的发生^[27-30]。对于MoS₂/BC-0.8，没有观察到明显吸收峰值，表明在高温煅烧过程中，这些活性官能团可能已经被还原。

图6为BC和MoS₂/BC复合材料的XRD图谱，由图可知，BC在23°处出现一个宽衍射峰，对应碳材料的(002)晶面^[31]。MoS₂/BC复合材料在18.1°、33.0°、58.7°处出现三个衍射峰，分别对应于MoS₂(JCPDS No.73-1 508)的(004)、(100)、(110)晶面^[6,12]。可以观察到，片状及花状结构的MoS₂均对应于MoS₂的2H相。随着MoS₂含量的增加，MoS₂/BC复合材料中MoS₂的特征衍射峰逐渐增强。由于MoS₂的特征衍射峰强度较大，因此在MoS₂/BC复合材料中难以观察到碳材料的衍射峰。

使用XPS对BC和MoS₂/BC复合材料的表面电子价态进行了进一步研究，图7为BC和MoS₂/BC复合材料的XPS图谱。由图7(a)可知，BC在283.1eV、529.1 eV处出现特征峰，分别对应于C1s、O1s特征峰。随着复合材料中MoS₂含量的增加，C1s特征峰强度逐渐减弱，Mo3d特征峰强度逐渐增强。

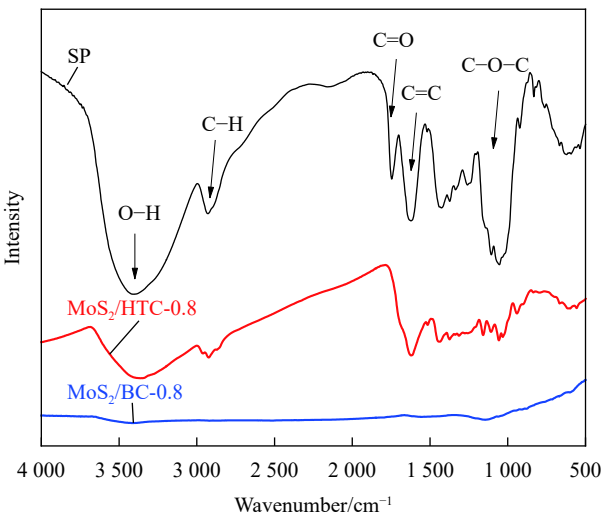


图5 SP、MoS₂/水热碳-0.8 (MoS₂/HTC-0.8) 和 MoS₂/BC-0.8 的FT-IR 图谱

Fig. 5 FT-IR images of SP, MoS₂/hydrothermal carbon-0.8 (MoS₂/HTC-0.8) and MoS₂/BC-0.8

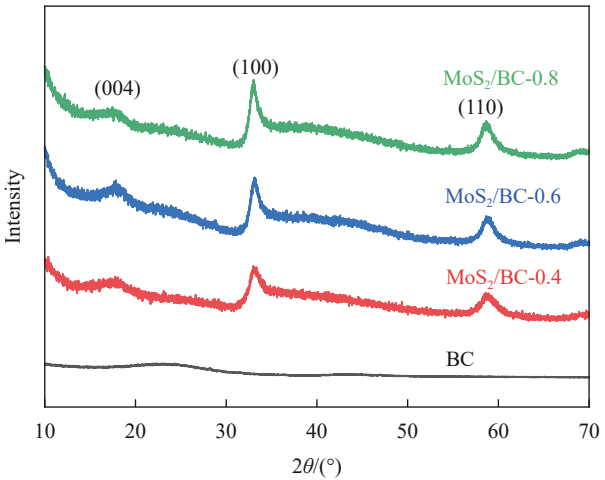


图6 BC和MoS₂/BC复合材料的XRD图谱

Fig. 6 XRD patterns of BC and MoS₂/BC composites

MoS₂/BC复合材料在160.1、227.1、252.1、283.0、392.0、411.1、529.1 eV处出现特征峰，分别对应于S2p、Mo3d、S2s、C1s、Mo3p_{1/2}、Mo3p_{3/2}、O1s。由图7(b)可知，MoS₂/BC-0.8中Mo3d_{5/2}和Mo3d_{3/2}分别位于227.0 eV、230.3 eV，这表明Mo⁴⁺的生成。由图7(c)可知，MoS₂/BC-0.8中S2p_{3/2}、S2p_{1/2}分别位于160.0 eV、161.1 eV，这表明生成S²⁻，上述Mo、S核心能谱证明MoS₂的存在^[32]。

2.3 BC和MoS₂/BC复合材料的电磁参数

表2为BC和MoS₂/BC复合材料的电导率。由表2可知，BC、MoS₂/BC-0.4、MoS₂/BC-0.6和MoS₂/BC-0.8的电导率分别为2.53×10⁻²、4.95×10⁻³、2.11×

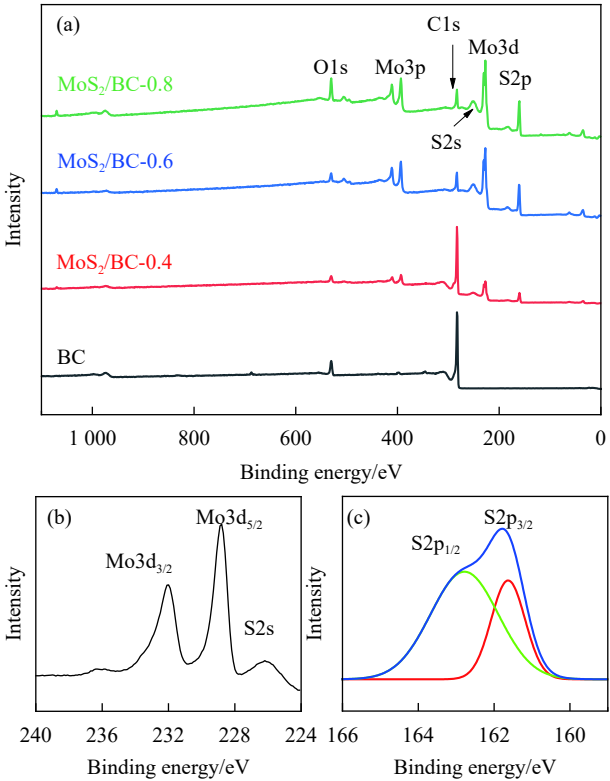


图 7 BC 和 MoS₂/BC 复合材料的 XPS 图谱:
(a) 全谱; (b) Mo3d 图谱和 S2s 图谱; (c) S2p 图谱
Fig. 7 XPS images of BC and MoS₂/BC composites: (a) Full spectrum;
(b) Mo3d spectrum and S2s spectrum; (c) S2p spectrum

10⁻³ 和 1.13×10⁻⁴ S/cm。可以看出，随着 MoS₂ 含量的增加，MoS₂/BC 复合材料的电导率逐渐降低，这是由于 MoS₂ 相较于高温煅烧 BC，导电性较低，

弱导电性 MoS₂ 的引入降低了 MoS₂/BC 复合材料的导电性能。

电介质材料的电磁波吸收性能在很大程度上取决于相对复介电常数。介电常数实部 (ϵ') 与电能存储能力有关，介电常数虚部 (ϵ'') 与电能损耗能力有关^[33]。从图 8(a) 可以看出，随着电磁波频率的增加，BC 及 MoS₂/BC 复合材料的 ϵ' 值不断减小，这是由于电偶极子取向极化，其滞后于电场的周期变化，呈现频散特性^[34]。从图 8(b) 可知，BC、MoS₂/BC-0.4、MoS₂/BC-0.6 和 MoS₂/BC-0.8 的 ϵ'' 值在 1.0 GHz 处分别为 43.7、15.3、13.9、5.6。可以看出，随着 MoS₂ 含量的增加， ϵ'' 值逐渐降低，这与 MoS₂/BC 复合材料的电导率变化趋势一致。根据 ϵ' 、 ϵ'' ，利用下式：

$$\tan\delta_{\epsilon}=\epsilon''/\epsilon' \tag{3}$$

可以获得介电损耗角正切值 $\tan\delta_{\epsilon}$ ，如图 8(c) 所示，随着 MoS₂ 含量的增加，MoS₂/BC-0.4 和 MoS₂/BC-0.6 的介电损耗正切值呈逐渐降低的趋势，与 ϵ'' 值的变化规律相同。而 MoS₂/BC-0.8 的介电损耗正切值在 8~18 GHz 频率范围内高于 MoS₂/BC-0.4、MoS₂/BC-0.6，一方面可能归因于 MoS₂ 将 BC 包覆，引入大量界面，促进了 MoS₂/BC 复合材料的界面极化，另一方面可能归因于花状结构的 MoS₂ 有利于增强其对电磁波的多重反射/散射，导致其对电磁波衰减能力的提高。

表 2 BC 和 MoS₂/BC 复合材料的电导率

Table 2 Conductivity of BC and MoS₂/BC composites

Sample	BC	MoS ₂ /BC-0.4	MoS ₂ /BC-0.6	MoS ₂ /BC-0.8
Electrical conductivity/(S·cm ⁻¹)	2.53×10 ⁻²	4.95×10 ⁻³	2.11×10 ⁻³	1.13×10 ⁻⁴

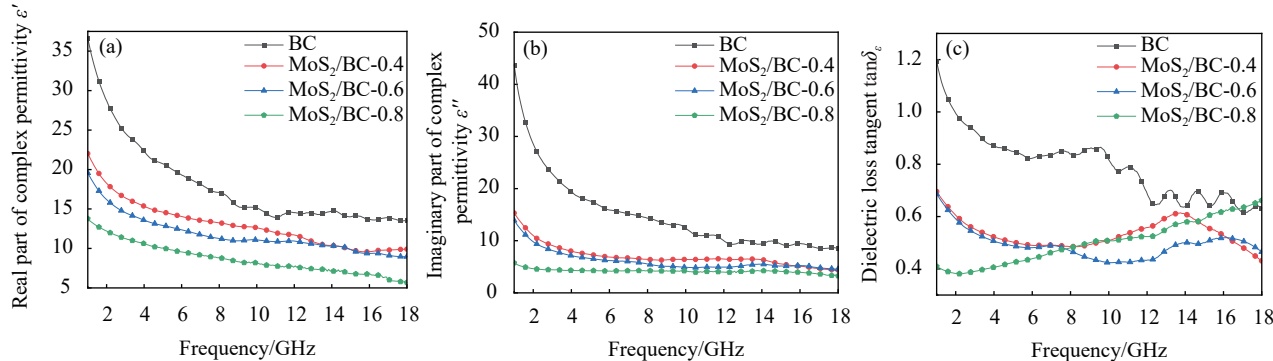


图 8 BC 和 MoS₂/BC 复合材料的复介电常数实部 (a)、复介电常数虚部 (b) 和介电损耗正切值 (c)

Fig. 8 Real part of complex permittivity (a), imaginary part of complex permittivity (b) and dielectric loss tangent (c) of BC and MoS₂/BC composites

2.4 BC 和 MoS₂/BC 复合材料的 Cole-Cole 半圆

通常，相对介电常数的 ε' 和 ε'' 可以用以下等式表示^[35]：

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{[1 + (2\pi f)^2 \tau^2]} \tag{4}$$

$$\varepsilon'' = \frac{2\pi f \tau (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{[1 + (2\pi f)^2 \tau^2]} \tag{5}$$

其中： f 是电磁波的频率； τ 是弛豫时间； ε_s 代表静态介电常数； ε_{∞} 是无限频率下的相对介电常数。

根据公式 (4) 和 (5)， ε' 和 ε'' 之间的关系可以表达为

$$\left[\varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty}}{2} \right] + (\varepsilon'')^2 = \left[\varepsilon_s - \frac{\varepsilon_{\infty}}{2} \right]^2 \tag{6}$$

图 9 为 BC 和 MoS₂/BC 复合材料的 Cole-Cole

曲线，根据德拜方程可知，Cole-Cole 曲线的半圆代表极化损耗，而长直线代表导电损耗^[36]。从图 9(a)~9(d) 中可以看到，BC 的 Cole-Cole 曲线主要为长直线，这表明导电损耗为 BC 的主要损耗机制。随着 MoS₂ 含量的增加，MoS₂/BC 复合材料的 Cole-Cole 曲线中半圆数增加，这表明 MoS₂ 含量的增加，有利于引入大量界面，促进 MoS₂/BC 复合材料的极化弛豫。同时，MoS₂/BC-0.8 的 Cole-Cole 图中存在多个不规则半圆，这表明除了介电弛豫机制以外，还存在其他损耗机制，如电导损耗、界面极化等^[37]。

2.5 BC 和 MoS₂/BC 复合材料的吸波性能

图 10 为 BC 和 MoS₂/BC 复合材料在 1.0~4.5 mm 厚度下的反射率损失曲线。反射率损失 (RL) 值和有效吸收带宽是衡量材料吸波性能的两个重要指

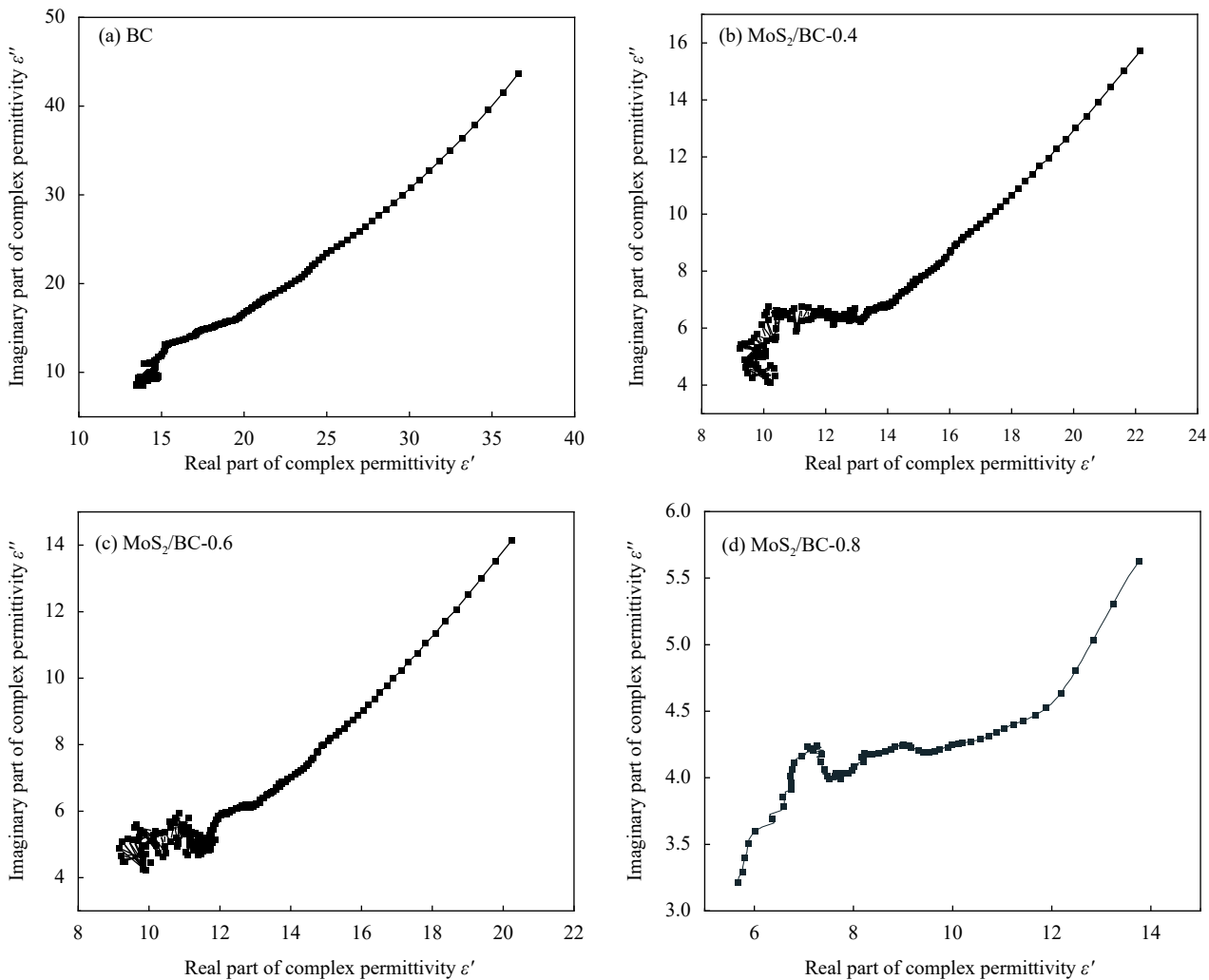


图 9 BC 和 MoS₂/BC 复合材料的 Cole-Cole 曲线

Fig. 9 Cole-Cole curves of BC and MoS₂/BC composites

标。实际应用时,以RL值小于-10 dB的频率范围称为有效吸收带宽。由图 10(a)和 10(b)可知,在厚度 1.5 mm 时,BC、MoS₂/BC-0.4 的最小 RL 值分别为-10.1 dB、-11.6 dB,表现出较差的吸波性能。由图 10(c)可知,MoS₂/BC-0.6 在 3.9 GHz 处、厚度为 4.5 mm 时,最小 RL 值为-24.8 dB,有效吸收带宽为 1.4 GHz(3.3~4.7 GHz)。从图 10(d)中可以

看到,在厚度为 3.0 mm 时,MoS₂/BC-0.8 在 8.3 GHz 处,最小 RL 值为-40.1 dB,有效吸收带宽为 2.9 GHz (6.9~9.8 GHz)。在厚度为 2.0 mm 时,MoS₂/BC-0.8 的最小 RL 值为-27.6 dB,有效吸收带宽可达 5.9 GHz(11.1~17.0 GHz)。综上所述,通过调节 MoS₂ 的含量,可以有效调控 MoS₂/BC 复合材料的电磁参数,调节其吸波性能。

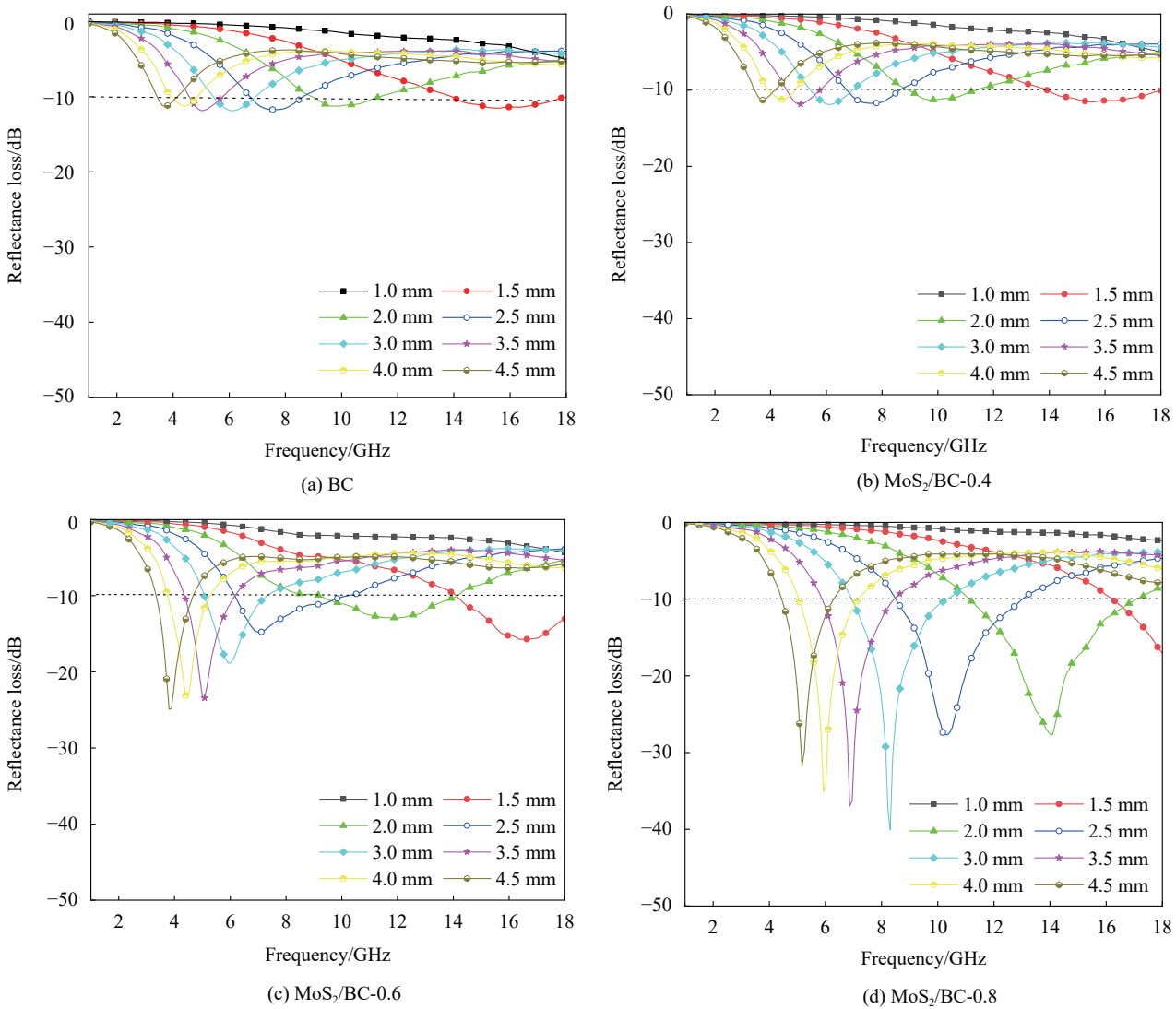


图 10 BC 和 MoS₂/BC 复合材料的反射率损失曲线
Fig. 10 Reflection loss curves of BC and MoS₂/BC composites

图 11(a) 为 MoS₂/BC 复合材料在 3.0 mm 厚度下的归一化阻抗 ($Z=|Z_{in}/Z_0|$), 图 11(b) 为 MoS₂/BC 复合材料的衰减常数。通常,理想的阻抗匹配特性意味着吸波材料的 Z 值为 1.0,即电磁波不发生反射,全部进入材料内部,但是实际应用中,吸波材料由于其损耗特性,往往难以在较大范围满

足 Z 值为 1.0,因此,当 Z 值在 0.8~1.2 的范围内,则认为吸波材料的阻抗匹配特性较好。由图 11(a) 可知,BC、MoS₂/BC-0.4 的 Z 值偏离 1.0 较大,表明其阻抗匹配特性不佳,而在 MoS₂/BC-0.6 的 Z 值仅在 4.5~6.5 GHz 处接近 1.0,因此其有效吸收带宽较窄。相较于其他样品,MoS₂/BC-0.8 的 Z

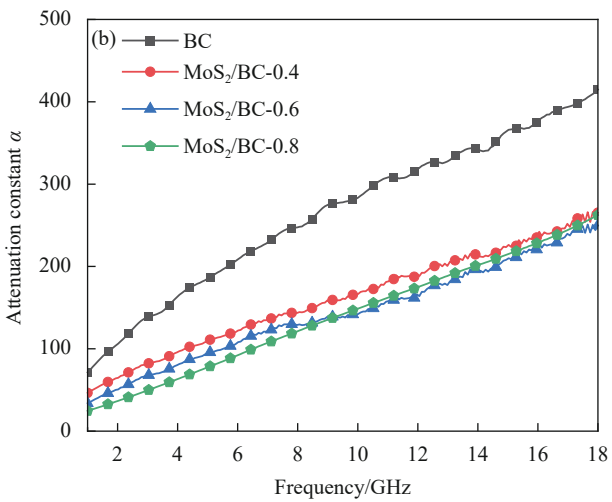
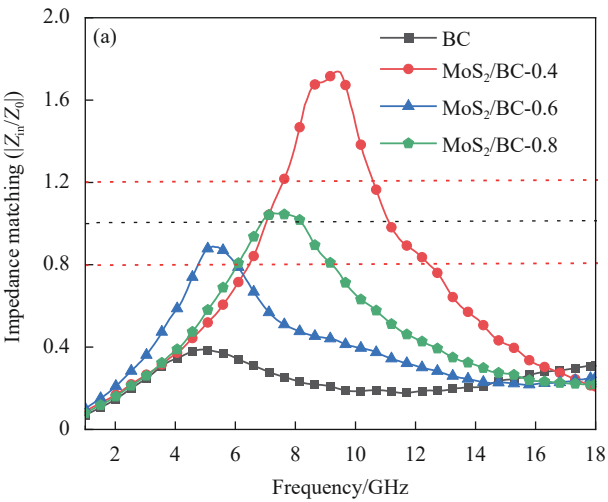


图 11 BC 和 MoS₂/BC 复合材料的阻抗匹配图 (a) 和衰减常数图 (b)

Fig. 11 Impedance matching (a) and attenuation constant diagram (b) of BC and MoS₂/BC composites

值在 6.0~9.5 GHz 频率范围内趋近于 1.0，与其有效吸收频率范围基本一致，这表明良好的阻抗匹配是吸波材料获得优异性能的前提。除了考虑阻

$$\alpha = \frac{\sqrt{2}\pi f}{c} \sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon') + \sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon')^2 + (\epsilon'\mu'' + \epsilon''\mu')^2}}$$

(7)

式中： f 是电磁波的频率； $c(c\approx3\times10^8\text{ m/s})$ 为真空中的光速； ϵ' 和 ϵ'' 分别为材料介电常数的实部和虚部； μ' 和 μ'' 分别为材料磁导率的实部和虚部。

由图 11(b) 可知，BC、MoS₂/BC-0.4、MoS₂/BC-0.6 和 MoS₂/BC-0.8 在 1.0 GHz 处的 α 值分别为 74.4、48.1、35.3、25.6。可以看出，随着复合材料中 MoS₂ 含量的增加， α 值逐渐减小，且 MoS₂/BC-0.8 在 8~18 GHz 频率范围内 α 值大于 MoS₂/BC-0.6，衰减常数显示出与介电损耗正切值相似的趋势，这意味着介电损耗为 MoS₂/BC 复合材料电磁波损耗的主导机制。尽管 BC 具有较高的衰减常数，但由于其阻抗匹配性能较差，导致其吸波性能亦不佳。综上所述可知，通过调节 MoS₂ 的含量，可以有效调控 MoS₂/BC 复合材料的电磁参数，进而调节其阻抗匹配特性和衰减常数，得到优异的吸波性能。

表 3 为 MoS₂/BC 复合材料与文献报道其他吸波材料性能比较。可以看出，尽管 CNT@MoS₂、RGO/MoS₂ 等复合材料表现出较好的吸波性能，由于 CNT 和 RGO 价格昂贵且制备工艺复杂，这严重限制了其广泛应用。本文所制备的 MoS₂/BC 复合材料不仅具有较低的 RL 值和较宽的有效吸收带宽，还具有制备工艺简单、来源易得、成本低、环境友好等优点。

抗匹配特性外，还需要考虑材料对电磁波衰减能力的大小，用衰减常数 (α) 表示 [38-39]：

表 3 MoS₂/BC 复合材料与文献报道其他吸波材料性能比较
Table 3 Performance comparison between MoS₂/BC composite and other wave absorbing agents reported in the literature

Absorber	Minimum RL (dB)/ Thickness (mm)	Bandwidth (GHz)/ Thickness (mm)	Ref.
3D MoS ₂	-10.3/4.0	0.08/4.0	[11]
3D MoS ₂ /RGO	-49.5/2.4	5.7/2.3	[11]
MoS ₂ /GN	-55.3/1.6	5.6/2.2	[12]
CNTs@MoS ₂	-55.0/1.5	4.0/1.3	[13]
MoS ₂ /RGO	-50.9/2.3	5.7/2.0	[36]
MoS ₂ /BC-0.8	-40.1/3.0	5.9/2.0	This work

Notes: RGO—Reduced graphene oxide; GN—Graphene; CNTs—Carbon nanotubes; RL—Reflectivity loss.

综上所述，MoS₂/BC 复合材料的优异吸波性能归因于以下几个方面：通过调节 MoS₂ 与 BC 的比例，来优化 MoS₂/BC 复合材料的阻抗匹配特性，使更多的电磁波能够进入材料内部；花状 MoS₂ 可以产生大量有效位点，从而引起电磁波的多次反射/散射，BC 骨架有利于提供导电损耗；MoS₂ 和 BC 间存在丰富界面，有利于促进界面极化，增强其对电磁波衰减能力。

3 结论

(1) 以柚子皮 (SP) 为原料，通过一锅水热及高温煅烧法成功制备了 MoS₂/生物质碳 (BC) 复合材

料。微观形貌结果表明,随着复合材料中 MoS₂ 含量的增加,MoS₂ 在 BC 表面由片状零散分布转变为花状包覆。

(2) 电磁参数结果表明,通过调节 MoS₂ 的含量,可以有效调控 MoS₂/BC 复合材料的电磁参数。所制备的 MoS₂/BC-0.8 在厚度为 3.0 mm 时,最小反射率损失 (RL) 值为 -40.1 dB,有效吸收带宽为 2.9 GHz(6.9~9.8 GHz)。在厚度为 2.0 mm 时,有效吸收带宽为 5.9 GHz(11.1~17.0 GHz),为新型高性能吸波材料研制提供了新途径。

参考文献:

[1] 杨亚楠,夏龙,张昕宇,等. Fe₃O₄@锂铝硅微晶玻璃/还原氧化石墨烯复合材料的制备和吸波性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(11): 2651-2664.
YANG Yanan, XIA Long, ZHANG Xiyu, et al. Preparation and microwave absorbing properties of Fe₃O₄@lithium aluminum silicate glass ceramic/reduced graphene oxide composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(11): 2651-2664(in Chinese).

[2] 马志军,莽昌烨,翁兴媛,等. Zn还原氧化石墨烯(RGO)和 ZnO/RGO自组装复合材料的电磁响应行为[J]. 复合材料学报, 2019, 36(7): 1776-1786.
MA Zhijun, MANG Changyue, WENG Xingyuan, et al. Electromagnetic response behavior of Zn reduced graphene oxide (RGO) and ZnO/RGO self-assembled composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(7): 1776-1786(in Chinese).

[3] LV H, YANG Z, WANG P L, et al. A voltage-boosting strategy enabling a low-frequency, flexible electromagnetic wave absorption device[J]. Advanced Materials, 2018, 30(15): 1706343.

[4] CAO M S, WANG X X, ZHANG M, et al. Variable-temperature electron transport and dipole polarization turning flexible multifunctional microsensor beyond electrical and optical energy[J]. Advanced Materials, 2020, 32(10): 1907156.

[5] WANG P, WANG G W, ZHANG J M, et al. Excellent microwave absorbing performance of the sandwich structure absorber Fe@B₂O₃/MoS₂/Fe@B₂O₃ in the Ku-band and X-band[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 122804.

[6] FENG Z, YANG P P, WEN G S, et al. One-step synthesis of MoS₂ nanoparticles with different morphologies for electromagnetic wave absorption[J]. Applied Surface Science, 2020, 502: 144129.

[7] NING M Q, JIANG P H, DING W, et al. Phase manipulating toward molybdenum disulfide for optimizing electro-

magnetic wave absorbing in gigahertz[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(19): 2011229.

[8] KUMAR P. Ultrathin 2D nanomaterials for electromagnetic interference shielding[J]. Advanced Materials Interfaces, 2019, 6(24): 1901454.

[9] CAO M S, SHU J C, WANG X X, et al. Electronic structure and electromagnetic properties for 2D electromagnetic functional materials in gigahertz frequency[J]. Annalen Der Physik, 2019, 531(4): 1800390.

[10] NING M Q, MAN Q K, TAN G G, et al. Ultrathin MoS₂ nanosheets encapsulated in hollow carbon spheres: A case of a dielectric absorber with optimized impedance for efficient microwave absorption[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(18): 20785-20796.

[11] DING X, HUANG Y, LI S P, et al. 3D Architecture reduced graphene oxide-MoS₂ composite: Preparation and excellent electromagnetic wave absorption performance[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016, 90: 424-432.

[12] ZHANG D Q, JIA Y X, CHENG J Y, et al. High-performance microwave absorption materials based on MoS₂-graphene isomorphic hetero-structures[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 758: 62-71.

[13] WANG R, YANG E Q, QI X S, et al. Constructing and optimizing core@shell structure CNTs@MoS₂ nanocomposites as outstanding microwave absorbers[J]. Applied Surface Science, 2020, 516: 146159.

[14] ZHANG Y, HUANG Y, ZHANG T F, et al. Broadband and tunable high-performance microwave absorption of an ultralight and highly compressible graphene foam[J]. Advanced Materials, 2015, 27(12): 2049-2053.

[15] LIU Y, CHEN Z, ZHANG Y, et al. Broadband and lightweight microwave absorber constructed by in situ growth of hierarchical CoFe₂O₄/reduced graphene oxide porous nanocomposites[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(16): 13860-13868.

[16] ZHAO J, ZHANG J L, WANG L, et al. Fabrication and investigation on ternary heterogeneous MWCNT@TiO₂-C fillers and their silicone rubber wave-absorbing composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020, 129: 105714.

[17] LIU Y, CHEN Z, XIE W H, et al. In-situ growth and graphitization synthesis of porous Fe₃O₄/carbon fiber composites derived from biomass as lightweight microwave absorber[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(5): 5318-5328.

[18] ZHOU X F, JIA Z R, FENG A L, et al. Construction of multiple electromagnetic loss mechanism for enhanced electromagnetic absorption performance of fish scale-

- derived biomass absorber[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 192: 107980.
- [19] TOCMO R, PENA-FRONTERRAS J, CALUMBA K F, et al. Valorization of pomelo peel: A review of current utilization, phytochemistry, bioactivities, and mechanisms of action[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2020, 19(4): 1969-2012.
- [20] LIU J Y, LI H P, ZHANG H S, et al. Three-dimensional hierarchical and interconnected honeycomb-like porous carbon derived from pomelo peel for high performance supercapacitors[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2018, 257: 64-71.
- [21] HU B, WANG K, WU L H, et al. Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(7): 813-828.
- [22] WANG Q, LI H, CHEN L Q, et al. Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores[J]. *Carbon*, 2001, 39(14): 2211-2214.
- [23] SEVILLA M, LOTA G, FUERTES A B. Saccharide-based graphitic carbon nanocoils as supports for PtRu nanoparticles for methanol electrooxidation[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 171(2): 546-551.
- [24] ZHANG Z, TAN J W, GU W H, et al. Cellulose-chitosan framework/polyaniline hybrid aerogel toward thermal insulation and microwave absorbing application[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 125190.
- [25] YANG E Q, QI X S, XIE R, et al. Novel "203" type of heterostructured MoS₂-Fe₃O₄-C ternary nanohybrid: Synthesis, and enhanced microwave absorption properties[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 442: 622-629.
- [26] SUN X, LI Y. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(5): 597-601.
- [27] DONG N, HE F Z, XIN J L, et al. A novel one-step hydrothermal method to prepare CoFe₂O₄/graphene-like carbons magnetic separable adsorbent[J]. *Materials Research Bulletin*, 2016, 80: 186-190.
- [28] SEVILLA M, FUERTES A B. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2009, 15(16): 4195-4203.
- [29] SEMERCIOZ A S, GOGUS F, ÇELEKLI A, et al. Development of carbonaceous material from grapefruit peel with microwave implemented-low temperature hydrothermal carbonization technique for the adsorption of Cu (II)[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 165: 599-610.
- [30] VOLPE M, MESSINEO A, MAKELA M, et al. Reactivity of cellulose during hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass[J]. *Fuel Processing Technology*, 2020, 206: 106456.
- [31] ZHAO H Q, CHENG Y, LIU W, et al. Biomass-derived porous carbon-based nanostructures for microwave absorption[J]. *Nano-Micro Letters*, 2019, 11(1): 81-97.
- [32] ZHANG W L, JIANG D G, WANG X X, et al. Growth of polyaniline nanoneedles on MoS₂ nanosheets, tunable electroresponse, and electromagnetic wave attenuation analysis[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(9): 4989-4998.
- [33] WANG Y L, YANG S H, WANG H Y, et al. Hollow porous CoNi/C composite nanomaterials derived from MOFs for efficient and lightweight electromagnetic wave absorber[J]. *Carbon*, 2020, 167: 485-494.
- [34] ZHAO H Q, CHENG Y, ZHANG Z, et al. Biomass-derived graphene-like porous carbon nanosheets towards ultralight microwave absorption and excellent thermal infrared properties[J]. *Carbon*, 2021, 173: 501-511.
- [35] WU Z C, TIAN K, HUANG T, et al. Hierarchically porous carbons derived from biomasses with excellent microwave absorption performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(13): 11108-11115.
- [36] WANG Y, DI X C, WU X M, et al. MOF-derived nanoporous carbon/Co/Co₃O₄/CNTs/RGO composite with hierarchical structure as a high-efficiency electromagnetic wave absorber[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 846: 156215.
- [37] SHU R W, ZHANG G Y, ZHANG C, et al. Nitrogen-doping-regulated electromagnetic wave absorption properties of ultralight three-dimensional porous reduced graphene oxide aerogels[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2020, 7(2): 2001001.
- [38] WANG Y F, CHEN D L, YIN X, et al. Hybrid of MoS₂ and reduced graphene oxide: A lightweight and broadband electromagnetic wave absorber[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(47): 26226-26234.
- [39] MO Z C, YANG R L, LU D W, et al. Lightweight, three-dimensional carbon nanotube@TiO₂ sponge with enhanced microwave absorption performance[J]. *Carbon*, 2019, 144: 433-439.