

# 聚合物转化 SiHfCN 陶瓷的制备及其吸波性能

张育育, 吴轶城, 孙 佳, 付前刚

(西北工业大学 超高温结构复合材料重点实验室, 陕西省纤维增强轻质复合材料重点实验室, 西安 710072)

**摘 要:** 聚合物转化 SiCN 陶瓷得益于质量轻和热膨胀系数低等优势, 在电磁波吸收领域受到广泛关注。由于电磁损耗机制单一及耐温性不足, SiCN 陶瓷的吸波性能有待进一步提高, 借助多组元协同作用增强吸波性能是可行的途径之一。本工作对聚氮硅烷结合不同化合物进行单源化改性得到 SiHfCN、SiHfCN-C、SiHfCN-B 和 SiHfCN-N 等四种纳米陶瓷。结果表明: SiHfCN 中由于 Hf 源的含氧量高达 13.5%(质量分数), 生成 HfO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub>, 使其最低反射损耗 (Reflection loss, RL<sub>min</sub>) 仅为 -13.8 dB, 有效吸收带宽 (Effective absorption bandwidth, EAB) 仅为 0.42 GHz。相比于 SiHfCN, 含 Hf 聚合物分别与 C 源、B 源和 N 源共改性增加了聚合物转化陶瓷的界面和导电相, SiHfCN-C、SiHfCN-B 和 SiHfCN-N 的介电常数实部和虚部分别提高了 1.4~1.8 和 2.7~3.9 倍, RL<sub>min</sub> 分别为 -50.6、-57.3 和 -63.5 dB, EAB 分别为 3.53、3.99 和 4.01 GHz, 吸波性能得到了显著改善。SiHfCN-C 中大量的自由碳抑制了 HfO<sub>2</sub> 的生成, 增强了电导损耗。SiHfCN-B 中生成了 B-N 和 B-C 键, 且析出的纳米棒状 HfSiO<sub>4</sub> 提供了更多的异质界面, 增强了极化损耗。SiHfCN-N 中因引入大量 N 使 N-C 键数量增加, 强化了偶极子极化损耗, 同时生成纳米碳片, 不仅可以增强电导损耗, 而且提供大量界面, 改善了阻抗匹配并增强了界面极化, 因而 SiHfCN-N 具有最佳的吸波性能。

**关 键 词:** 聚合物转化陶瓷; 聚氮硅烷; 超高温陶瓷; 吸波性能

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)06-0681-10

## Preparation and Wave-absorbing Properties of Polymer-derived SiHfCN Ceramics

ZHANG Yuyu, WU Yicheng, SUN Jia, FU Qiangang

(State Key Laboratory of Ultra High Temperature Composite Materials, Shaanxi Key Laboratory of Fiber Reinforced Light Composite Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** Polymer-derived SiCN ceramics benefiting from advantages of light mass and low coefficient of thermal expansion, have received wide attention in electromagnetic wave absorption field. However, the wave absorptive performance of SiCN ceramics needs to be further improved due to its monomer loss mechanism and insufficient temperature resistance. Enhancing their wave absorptive performance with the aid of multicomponent synergy is a feasible way, but still facing some challenges in preparation and wave absorption. In this work, four types of nanoceramics, SiHfCN, SiHfCN-C, SiHfCN-B, and SiHfCN-N were obtained by single-source modification of polysilazane combining different compounds. The results showed that SiHfCN generated HfO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> for up to 13.5% (in mass) oxygen

收稿日期: 2023-11-29; 收到修改稿日期: 2023-12-29; 网络出版日期: 2024-01-08

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3708600, 2021YFA0715802); 国家自然科学基金(52101098); 航空科学基金(2022Z055053004)

National Key R&D Program of China (2022YFB3708600, 2021YFA0715802); National Natural Science Foundation of China (52101098); Aeronautical Science Foundation of China (2022Z055053004)

作者简介: 张育育(1997-), 女, 博士研究生。E-mail: Zhangyuyu@mail.nwpu.edu.cn

ZHANG Yuyu (1997-), female, PhD candidate. E-mail: Zhangyuyu@mail.nwpu.edu.cn

通信作者: 孙 佳, 副教授。E-mail: j.sun@nwpu.edu.cn; 付前刚, 教授。E-mail: fuqiangang@nwpu.edu.cn

SUN Jia, associate professor. E-mail: j.sun@nwpu.edu.cn; FU Qiangang, professor. E-mail: fuqiangang@nwpu.edu.cn

content in the Hf source, resulting in the minimum reflection loss ( $RL_{\min}$ ) of only  $-13.8$  dB and the effective absorption bandwidth (EAB) of only  $0.42$  GHz. Compared to SiHfCN, the co-modification of the Hf-containing polymer with C, B and N sources increased the interface and conductive phases of polymer-derived ceramics, real and imaginary parts of SiHfCN-C, SiHfCN-B, and SiHfCN-N gave rise to  $1.4$ – $1.8$  and  $2.7$ – $3.9$  times higher, respectively, with  $RL_{\min}$  of  $-50.6$ ,  $-57.3$  and  $-63.5$  dB, and EAB of  $3.53$ ,  $3.99$  and  $4.01$  GHz, showing a significant improvement in their wave absorptive properties. The SiHfCN-C inhibited the generation of  $HfO_2$  for massive free carbon, which could enhance the conductivity loss. The SiHfCN-B generated B–N and B–C bonds, and precipitated nanorods of  $HfSiO_4$  to provide more heterogeneous interfaces, increasing the polarization loss. The SiHfCN-N increased the content of N–C bond due to the introduction of abundant N, enhancing the dipole polarization loss, while the generated carbon nanosheets not only enhanced the conductivity loss but also provided rich interfaces, which improved the impedance matching and amplified the polarization loss, thus exhibiting excellent wave absorptive performance.

**Key words:** polymer-derived ceramic; polysilazane; ultra-high temperature ceramic; wave-absorbing property

随着电子信息技术的快速发展,电磁波辐射和污染对人类健康、信息安全和电子设备等造成潜在危害<sup>[1-2]</sup>。寻求有效的电磁波吸收材料已引起军事和民用领域研究者的广泛关注。传统吸波材料如铁氧化物、合金、导电聚合物等,存在密度大、环境稳定性差、吸波能力弱以及频带窄等缺点,在实际应用中受限<sup>[3]</sup>。新型吸波材料需要满足轻薄、多频段隐身、环境适应、耐高温、抗冲击等多重功能<sup>[4]</sup>。

聚合物转化陶瓷(Polymer-derived ceramics, PDCs)密度低,并且具有优异的热稳定性和高温介电性能,成为高温吸波材料领域的重点研究对象<sup>[5]</sup>。通过对单源前驱体(Single-source precursors, SSPs)进行化学分子的前端设计,可实现转化陶瓷相畴和微观结构的精准调控,从而增强 PDCs 的吸波性能<sup>[6-7]</sup>。

常见的 PDCs 如 SiC、SiCN、SiBCN 等多为硅基陶瓷,其使用温度通常低于  $1500$  °C<sup>[8]</sup>。发动机尾喷口、高速飞行器表面等,除面临吸波隐身的需求,还需经受高速气流冲刷、氧化等极端恶劣环境,这对研发高温吸波材料提出了更加严峻的挑战<sup>[9]</sup>。超高温陶瓷,如碳化钨(HfC)可耐温  $2000$  °C 以上,在热防护系统领域具有广泛应用<sup>[10]</sup>。同时, HfC 具有良好的导电性能,表现出高的复介电常数。PDCs-SiC 基陶瓷往往表现出低介电和低损耗特性<sup>[11]</sup>。因此,将 HfC 与 SiC 基陶瓷结合,有望通过调节复介电常数获得吸波性能优异和耐高温的复相陶瓷<sup>[12]</sup>。Song 等<sup>[13]</sup>通过调控 SiBCN 前驱体中四(二乙基胺)钪的加入量,优化了 SiBCNHf 陶瓷的吸波性能,其最小反射损耗(Minimum reflection loss,  $RL_{\min}$ )达  $-50$  dB,有效吸收带宽(Effective absorption bandwidth, EAB)为  $3.4$  GHz。然而,采用聚合物转化法制备含 Hf 前驱

体通常难以避免引入氧气,如空气中的氧气、原料表面的吸附氧、以及含钪化合物的原子氧,使 PDCs 中产生非导电相  $HfO_2$ , 导致其吸波性能不佳<sup>[14-16]</sup>。Zhang 等<sup>[17]</sup>将聚硼硅烷与聚氟氧烷共混,经  $1500$  °C 热处理后得到非导电相  $HfO_2$  和非晶 SiBCN 的复相陶瓷,该材料的介电常数较低,复相陶瓷的  $RL_{\min}$  仅为  $-13.1$  dB, EAB 为  $3.1$  GHz。因此,调整前驱体中含 Hf 相的组成可以改善 PDCs 的吸波性能。

本研究通过在聚硅氮烷前驱体中加入异丙醇钪异丙醇络合物生成 SiHfCN 陶瓷前驱体,在此基础上分别加入 C 源、N 源和 B 源改变前驱体的分子结构,以期改变 SiHfCN 纳米复相陶瓷中的相组成和微观结构,从而调控其吸波性能。对合成的 SSPs 的化学成分和热稳定性,以及热处理后的 PDCs 的元素含量、物相组成、微观结构和电磁性能进行研究,阐明前驱体分子结构对 PDCs 吸波性能的影响规律。

## 1 实验方法

### 1.1 原材料

本实验所用原料均属于分析纯,未经过进一步纯化等特殊处理。本实验所采用的前驱体为聚硅氮烷(Polysilazane, PSN, 液体),购买自中国科学院化学所;异丙醇钪异丙醇络合物(Hf isopropoxide isopropanol complex,  $Hf[C_3H_8O]_4$ , 纯度 99%, 粉末),购买自美国 Alfa Aesar 公司;二乙烯基苯(Divinylbenzene, DVB,  $C_{10}H_{10}$ , 含 0.1% TBC 稳定剂, 液体)和三聚氰胺(Melamine,  $C_3H_6N_6$ , 纯度 99%, 粉末),均购买自中国麦克林公司;硼烷二甲胺络合物(Dimethylamino borane,  $C_2H_{10}BN$ , 纯度 98%, 粉末),购买自中国安耐吉公司;二甲苯( $C_8H_{10}$ , 纯度 99%,

液体), 购买自中国国药集团有限公司。

1.2 制备流程

**SSPs 的合成:** 首先量取 PSN 和二甲苯于三颈烧瓶中, 称取异丙醇铅异丙醇络合物粉末, 加入瓶中并混合均匀。反应物在无水无氧的 Schlenk 系统中于 80 °C 搅拌加热 3 h。随后采用真空减压蒸馏使溶剂完全蒸发, 获得 Hf 改性的 PSN 前驱体固体。同理, 通过将含 Hf 聚合物分别与 C 源、N 源和 B 源加入 Schlenk 系统中使其发生化学反应得到共改性的 SSPs。在上述基础上分别额外加入 DVB、三聚氰胺和硼烷二甲胺络合物, 进行相同操作得到共改性的 SSPs 粉末。

**PDCs 的制备:** 将上述 SSPs 粉末置于电阻炉中, 在流速为 60 mL/min 的氮气气氛下以 5 °C/min 升温, 于 300 °C 固化交联 2 h, 1000 °C 裂解 2 h, 随炉冷却至室温。将裂解粉末置于高温管式炉, 在流速为 60 mL/min 的氮气气氛下以 5 °C/min 升温至 1500 °C 热处理 2 h, 随炉冷却得到 PDCs 粉末。本实验所用前驱体的原料比例、合成的 SSPs 和 PDCs 试样的编号如表 1 所示。

1.3 测试表征

采用傅里叶转换红外光谱仪(FT-IR, NicoletiS50, Thermo Scientific, 美国)测定 SSPs 在 400~4000 cm<sup>-1</sup> 范围的官能团。采用热重分析(TG, STA449C, Netzsch, 德国)研究 SSPs 在氮气气氛下于室温~1400 °C 的质量变化。采用 X 射线衍射仪(XRD,  $\chi'$  Pert Pro, PANalytical, 荷兰)分析 PDCs 的物相。采用激光波长为 532 nm 的拉曼光谱仪(Raman, WITec Alpha300R, Renishaw, 美国)分析 PDCs 中的自由碳结构。采用碳/硫联用分析仪(EMIA-320 V, Horiba, 日本)测定 PDCs 中 C 含量; 采用氧/氮联用分析仪(OXH analyzer, ONH-836, LECO, 美国)测定 PDCs 中 O 和 N 含量; 采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Agilent 5110, 美国)测定 PDCs 中 Hf、Si 和 B 含量。采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6460, JEOL, Mitaka, 日本)和场发射透射电子显微镜(TEM, Talos F200X G2, 美国)表征 PDCs 的微观结构。采用能

谱仪(EDS, Oxford, INCA, 英国)进行元素分析。

采用矢量网络分析仪(VNA, MS4644A, Anritsu, 日本)测试试样在 X 波段(8~12 GHz)的电磁参数。测试试样为 PDCs 粉末与石蜡按质量比 1 : 1 混合, 在 3 MPa 压力下压制成 22.86 mm×10.16 mm×1.5 mm 的长方体。根据传输线理论通过公式(1)和(2)计算反射损耗 RL。通常将 RL<-10 dB(即 90%的入射电磁波被吸收)所对应的频宽定义为有效吸收带宽。

$$RL = 20\lg \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right| \tag{1}$$

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left[ j \left( \frac{2\pi f d}{c} \right) \right] \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \tag{2}$$

式中,  $Z_{in}$ 、 $d$ 、 $\epsilon_r$  和  $\mu_r$  分别是样品的归一化输入阻抗、厚度、介电常数和磁导率。其中,  $\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$ ,  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  为介电常数的实部和虚部;  $\mu_r = \mu' - j\mu''$ ,  $\mu'$  和  $\mu''$  为磁导率的实部和虚部。由于 SiHfCN 陶瓷无磁性, 复磁导率可忽略不计,  $\mu'$  和  $\mu''$  默认为 1 和 0<sup>[18]</sup>。 $f$  和  $c$  分别为微波频率和真空中光的传播速度。

2 结果与讨论

2.1 单源前驱体的结构分析

图 1 为 SSPs 的 FT-IR 谱图和 TG 曲线。从图 1 中 P7Hf3 的 FT-IR 谱图可观察到 N-H(3345 cm<sup>-1</sup>)、C-H(2965 cm<sup>-1</sup>)、Si-CH<sub>3</sub>(2900 和 1265 cm<sup>-1</sup>)、Si-H(2140 cm<sup>-1</sup>)、Si-N-H(1160 cm<sup>-1</sup>)、Si-N(910 cm<sup>-1</sup>) 来源于 PSN 的特征峰<sup>[19-22]</sup>, 以及 Hf-N-Si(1100 cm<sup>-1</sup>)、Hf-O-Si(930 cm<sup>-1</sup>)和 Hf-O-Hf(670 cm<sup>-1</sup>)特征峰<sup>[13, 23-24]</sup>的出现表明 Hf 通过 O 或 N 连接到 PSN 主链上。P7Hf3-C 中出现芳香环的 C-H(3020 cm<sup>-1</sup>)峰和苯基中 C=C(1600 cm<sup>-1</sup>)、C-C(1580、1500 和 1450 cm<sup>-1</sup>)和 C-H(1510 cm<sup>-1</sup>)峰<sup>[22]</sup>, 这说明 DVB 通过双键与前驱体发生加成反应。P7Hf3-N 的 FT-IR 谱图中检测到 N-H(3420 和 3470 cm<sup>-1</sup>)、C≡N(2200 cm<sup>-1</sup>)、C=N(1630 cm<sup>-1</sup>)、N-H(1550 cm<sup>-1</sup>)、C-N(1445 cm<sup>-1</sup>)和三嗪环=C-N(810 cm<sup>-1</sup>)等特征峰<sup>[25-26]</sup>, 说明三聚氰胺中的胺基与前驱体通过脱氢偶联反应和加成反

表 1 不同样品的原料比例(% , 质量分数)

Table 1 Raw material proportions (% , in mass) of different samples

SSPs	PDCs	PSN	Hf isopropoxide isopropanol complex	DVB	Melamine	Dimethylamino borane
P7Hf3	SiHfCN	7	3	—	—	—
P7Hf3-C	SiHfCN-C	7	3	6	—	—
P7Hf3-N	SiHfCN-N	7	3	—	6	—
P7Hf3-B	SiHfCN-B	7	3	—	—	6

SSPs: Single-source precursors; PDCs: Polymer-derived ceramics; PSN: Polysilazane; DVB: Divinylbenzene

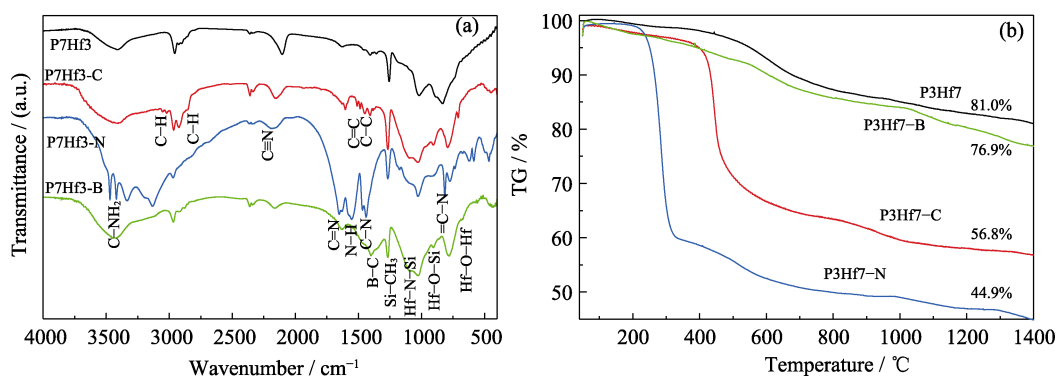


图 1 合成的 SSPs 的表征  
Fig. 1 Characterization of the synthesized SSPs  
(a) FT-IR spectra; (b) TG curves

应逐步聚合。P7Hf3-B 的 FT-IR 谱图中检测到 B-C( $1420\text{ cm}^{-1}$ )峰, 说明硼烷二甲胺络合物与前驱体发生硼氢化反应。

合成 SSPs 粉末的 TG 测试结果如图 1(b)所示。前驱体的失重主要分为三个阶段: 首先是约  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  之前的缓慢失重阶段, 主要为小分子的挥发; 第二阶段是  $300\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$  的快速失重, 分子框架分解发生剧烈失重, 实现有机向无机的转变; 第三阶段是  $700\sim 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  的缓慢失重, 分子结构重排, 由非晶态转变为晶态。P7Hf3 前驱体的陶瓷产率约为 81.0%。共改性的 SSPs 由于第二阶段有机物快速分解导致陶瓷产率下降。P7Hf3-B 分子结构较稳定, 陶瓷产率为 76.9%。P7Hf3-C 中苯环以及碳氢化合物的分解产生大量含碳气体导致快速失重<sup>[27]</sup>, 陶瓷产率为 56.8%。P7Hf3-N 由于三聚氰胺缩聚释放大量的  $\text{NH}_3$ <sup>[28]</sup>, 陶瓷产率最低, 约 44.9%。

## 2.2 聚合物转化 SiHfCN 的成分和微观结构

图 2 为 PDCs 的 XRD 谱图。1000  $^{\circ}\text{C}$  裂解后 SiHfCN 的 XRD 图谱中(图 2(a))出现  $o\text{-HfO}_2$ (JCPDS #81-0028)的衍射峰, Si 基陶瓷为非晶态。XRD 谱图显示 SiHfCN-C、SiHfCN-N 和 SiHfCN-B 均表现出

较强的非晶特性。1500  $^{\circ}\text{C}$  热处理后, 陶瓷均明显晶化, 如图 2(b)所示。SiHfCN 的 XRD 谱图中可检测到 SiC(JCPDS #73-1665)、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ (JCPDS #73-1210)和 HfC(JCPDS #39-1491)的衍射峰。此外, 由于异丙醇铝异丙醇络合物中氧含量高达 13.5%(质量分数), SiHfCN 中出现了  $\text{SiO}_2$ (JCPDS #38-0197)、 $o\text{-HfO}_2$ (JCPDS #81-0028)、 $m\text{-HfO}_2$ (JCPDS #34-0104)和  $\text{HfSiO}_4$ (JCPDS #77-1759)的衍射峰。SiHfCN-C 的 XRD 谱图中没有  $\text{HfO}_2$  的衍射峰, 说明引入的 DVB 促进了碳热还原生成 HfC。SiHfCN-N 中存在亚稳相  $o\text{-HfO}_2$ 。SiHfCN-B 中存在单斜相和正交相的  $\text{HfO}_2$ 。

表 2 列出了 PDCs 的元素含量和经验化学式。SiHfCN 中 Hf 元素的含量约为 22.5%(质量分数), 经验化学式为  $\text{SiHf}_{0.10}\text{C}_{0.90}\text{N}_{1.29}\text{O}_{0.28}$ 。SiHfCN-C 中由于产生大量自由碳, 碳与氮化硅反应增强, 使得 C 含量增加, N 含量大幅降低。SiHfCN-N 中 N 含量大幅增加, C 含量降低, O 含量略微升高, 这是因为大量 N 抑制了碳热还原反应。SiHfCN-B 中 N 含量略微升高, 这是由于生成的 B-C-N 抑制了碳与氮化硅反应<sup>[29]</sup>。

为探究不同组元掺杂对 PDCs 中自由碳的影响, 对其进行 Raman 分析, 结果如图 3 所示。一般

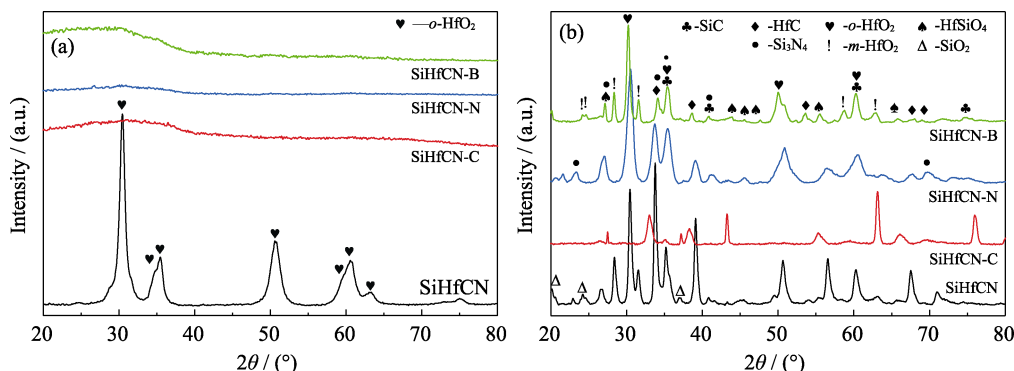


图 2 PDCs 的 XRD 谱图  
Fig. 2 XRD patterns of the PDCs  
(a) Pyrolyzed at 1000  $^{\circ}\text{C}$ ; (b) Annealed at 1500  $^{\circ}\text{C}$

表 2 PDCs 的元素含量(% , 质量分数)和经验化学式

Table 2 Elemental contents (% , in mass) and empirical chemical compositions of the PDCs

Element	SiHfCN	SiHfCN-C	SiHfCN-N	SiHfCN-B
Si	35.5	42.3	40.8	33.8
Hf	22.5	18.6	20.4	13.5
C	13.6	24	8.2	13.3
N	22.8	9.4	55.5	29.8
O	5.6	5.7	7.1	5.3
Empirical formula	SiHf <sub>0.10</sub> C <sub>0.90</sub> N <sub>1.29</sub> O <sub>0.28</sub>	SiHf <sub>0.07</sub> C <sub>1.33</sub> N <sub>0.45</sub> O <sub>0.24</sub>	SiHf <sub>0.08</sub> C <sub>0.47</sub> N <sub>2.73</sub> O <sub>0.31</sub>	SiHf <sub>0.06</sub> C <sub>0.92</sub> N <sub>1.77</sub> O <sub>0.28</sub> B <sub>0.33</sub>

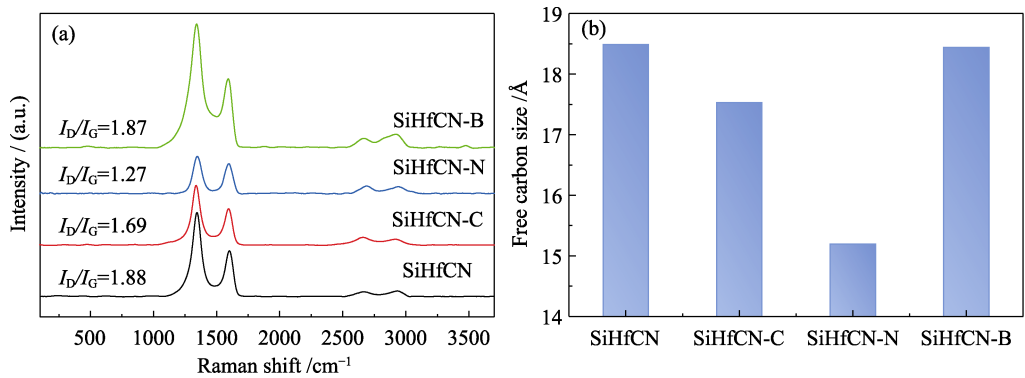


图 3 PDCs 的 Raman 分析

Fig. 3 Raman analysis of the PDCs

(a) Raman spectra; (b) Computed free carbon size

可用 D 峰( $1350\text{ cm}^{-1}$ )与 G 峰( $1580\text{ cm}^{-1}$ )的强度比( $I_D/I_G$ )反映碳材料的石墨化程度<sup>[30]</sup>。所得 PDCs 的 Raman 谱图中(图 3(a)), D 峰的峰高总高于 G 峰, 表明碳无序化程度较高。SiHfCN 的  $I_D/I_G$  为 1.88。引入 C 源大幅增加 SiHfCN-C 中自由碳含量(表 2), SiHfCN-C 的  $I_D/I_G$  减小, 说明其促进了碳的石墨化。SiHfCN-N 的  $I_D/I_G$  最小, 说明引入 N 源促进碳石墨化的作用更加明显。SiHfCN-B 的  $I_D/I_G$  为 1.87, 表明 B 源对 PDCs 的碳结构没有明显影响。

此外, 利用 Raman 结果可计算 PDCs 陶瓷中自由碳的尺寸(Lateral size,  $L_a$ ), 如公式(3)所示<sup>[31]</sup>:

$$\frac{I_D}{I_G} = C'(\lambda)L_a^2 \quad (3)$$

式中,  $I_D$  和  $I_G$  分别是 D 峰和 G 峰的拟合强度,  $C'(\lambda)$  是与激发源波长相关的常数, 当激发波长  $\lambda$  为  $514\text{ nm}$ ,  $C'(\lambda)$  约为  $0.0055\text{ Å}^{-2}$ <sup>[32]</sup>。SiHfCN-C 和 SiHfCN-N 的自由碳尺寸相较于 SiHfCN 的自由碳尺寸明显变小(图 3(b)), 说明体系中的界面结构增加, 材料的极化损耗也随之增大<sup>[33]</sup>。

图 4 为不同 PDCs 中各元素的 XPS 高分辨拟合谱图。从图 4(a, b)可以看出, SiHfCN-C 和 SiHfCN-N 中 C-O 键的含量明显高于其他两种 PDCs。结合自由碳的尺寸结果可知(图 3(b)), SiHfCN-C 和 SiHfCN-N 中的自由碳尺寸较小, 比表面积较大, 碳

表面的吸附氧含量增加<sup>[34]</sup>。图 4(c)显示 SiHfCN-C 和 SiHfCN-N 中的 N-C 键含量增加, 且 SiHfCN-N 中的 N-C 键占比最高, 说明偶极子极化引起的损耗增加<sup>[35]</sup>。图 4(d)表明四种 PDCs 中均存在 Hf-C 键和 Hf-O 键<sup>[36]</sup>。图 4(e)Si 的高分辨拟合谱图可分为导电性的 Si-C 键和绝缘性的 Si-N 键、Si-O 键<sup>[37-38]</sup>, 其中 SiHfCN-C 的 Si-C 键含量较高, 说明引入 DVB 增加了导电相, 有利于提高电导损耗。SiHfCN-B 中各元素的高分辨谱图较 SiHfCN 并无显著变化, 由于加入 B 源降低了 Hf 的含量(表 2), Hf-C 键含量减少(图 4(a, b))。SiHfCN-B 的 B 高分辨谱图中存在 B-C 键和 B-N 键<sup>[39]</sup>(图 4(f)), 有利于增加极化损耗。

从图 5 的 SEM 照片可知, SiHfCN 中存在含 Hf 的块体和 SiCN 纳米线(图 5(a))。加入 DVB 后, 所得 SiHfCN-C 的形貌变化不大, 表现为碳含量增加(图 5(b)), 与表 2 结果一致。SiHfCN-N 中出现纳米碳片(图 5(c))。SiHfCN-B 含有细小析出物的块状陶瓷(图 5(d)), 其组成将进一步通过 TEM 进行分析。

对 PDCs 进行 TEM 分析, 如图 6 和图 7 所示。图 6(a)明场像表明, SiHfCN 中存在纳米线和块状陶瓷。其中, 纳米线为 SiC(图 6(b)), 块体陶瓷为  $\text{Si}_3\text{N}_4$ (图 6(c))。Hf 存在于块状陶瓷中(图 6(d))。图 6(e)显示 SiHfCN-C 的纳米线仍为 SiC(图 6(f, h)), 块体陶瓷中存在 HfC 微晶(图 6(g, h)), 说明引入 C 源



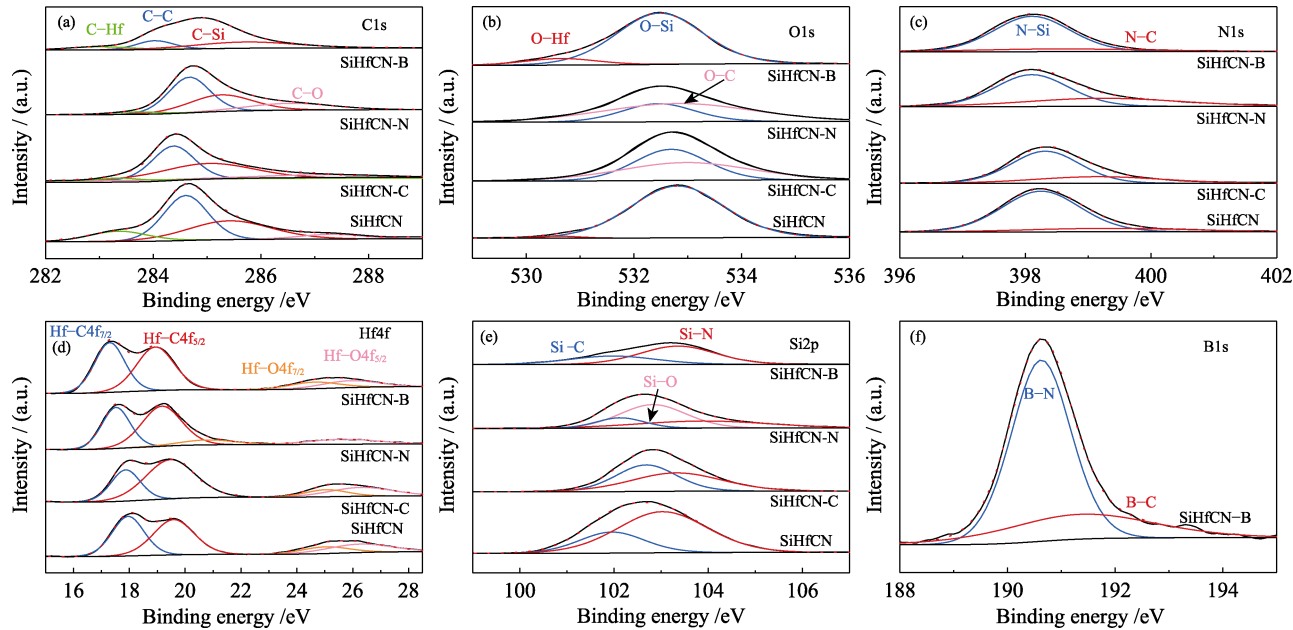


图 4 PDCs 的 XPS 高分辨谱图  
Fig. 4 XPS high-resolution spectra of the PDCs  
(a) C1s; (b) O1s; (c) N1s; (d) Hf4f; (e) Si2p; (f) B1s

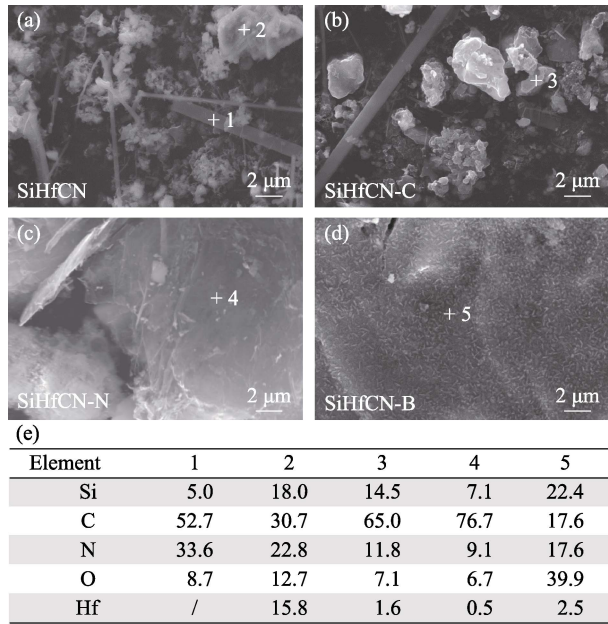


图 5 PDCs 的 SEM 照片及 EDS 分析  
Fig. 5 SEM images and EDS analyses of the PDCs  
(a) SiHfCN; (b) SiHfCN-C; (c) SiHfCN-N; (d) SiHfCN-B; (e) Elemental contents (% in atom) of spots in (a-d)

抑制了  $\text{HfO}_2$  的生成, 增强了碳热还原反应生成  $\text{HfC}$ 。图 7(a)显示  $\text{SiHfCN-N}$  中存在纳米碳片和块状陶瓷。从图 7(b)的 HRTEM 照片中可见石墨碳的晶格条纹。结合图 7(c)的 HRTEM 照片和图 7(d)元素分布图可知块状陶瓷  $\text{SiCN}$  基体中弥散分布着  $\alpha\text{-HfO}_2$  纳米颗粒。图 7(e)显示  $\text{SiHfCN-B}$  块体陶瓷中有细小的颗粒状和棒状物质析出。颗粒状物质主要为  $m\text{-HfO}_2$ (图 7(f)), 棒状物质为  $\text{HfSiO}_4$ (图 7(g)), 其中

含有少量 B(图 7(h))。  $\text{SiHfCN-B}$  的基体为  $\text{SiBCN}$ ,  $\text{SiHfCN-B}$  中的 B 元素均匀分布在基体和析出物中。

2.3 聚合物转化  $\text{SiHfCN}$  的电磁吸波性能

利用矢量网络分析仪测试 PDCs, 获得复介电常数的频谱图, 如图 8 所示。从图 8 (a, b)可知,  $\text{SiHfCN}$  的介电常数实部和虚部较低, 分别约为 5.0 和 0.9, 这是由于  $\text{Hf}$  源氧含量高达 13.5%(质量分数), 使其产生  $\text{HfO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  非导电物相。共改性的 PDCs 介电常数明显增加, 表明其储存和耗散能力增强。  $\text{SiHfCN-N}$  的介电常数最大, 实部和虚部分别为 9.0 和 3.5, 这是由于含有导电相纳米碳片和大量的  $\text{N-C}$  键, 增强了电导和极化损耗。  $\text{SiHfCN-C}$  和  $\text{SiHfCN-B}$  的介电常数接近, 实部分别为 7.0 和 6.8, 虚部分别为 2.5 和 3.0。其中,  $\text{SiHfCN-C}$  中 C 含量增加使其电导损耗增强。 $\text{SiHfCN-B}$  出现的  $\text{B-N}$  和  $\text{B-C}$  键增强了偶极子极化, 析出棒状  $\text{HfSiO}_4$ , 使界面极化增加, 极化损耗提高。

使用介电损耗角正切(Loss tangent,  $\tan\delta = \varepsilon'' / \varepsilon'$ ) 可表征 PDCs 的损耗能力<sup>[40]</sup>。相较于  $\text{SiHfCN}$ ,  $\text{SiHfCN-C}$ 、 $\text{SiHfCN-N}$  和  $\text{SiHfCN-B}$  的  $\tan\delta$  值明显增加(图 8(c))。这是因为加入 C 源、N 源和 B 源减少了 PDCs 中氧化物的生成, 产生更多的导电相和异质界面增强了材料的损耗能力。根据公式(4)计算材料对入射电磁波的衰减系数(Attenuation coefficient,  $\alpha$ ), 如图 8(d)所示。相较于  $\text{SiHfCN}$ ,  $\text{SiHfCN-C}$ 、 $\text{SiHfCN-N}$  和  $\text{SiHfCN-B}$  的衰减系数增加, 损耗能力增强。介电损耗主要分为电导和极化损耗<sup>[41]</sup>。基于公

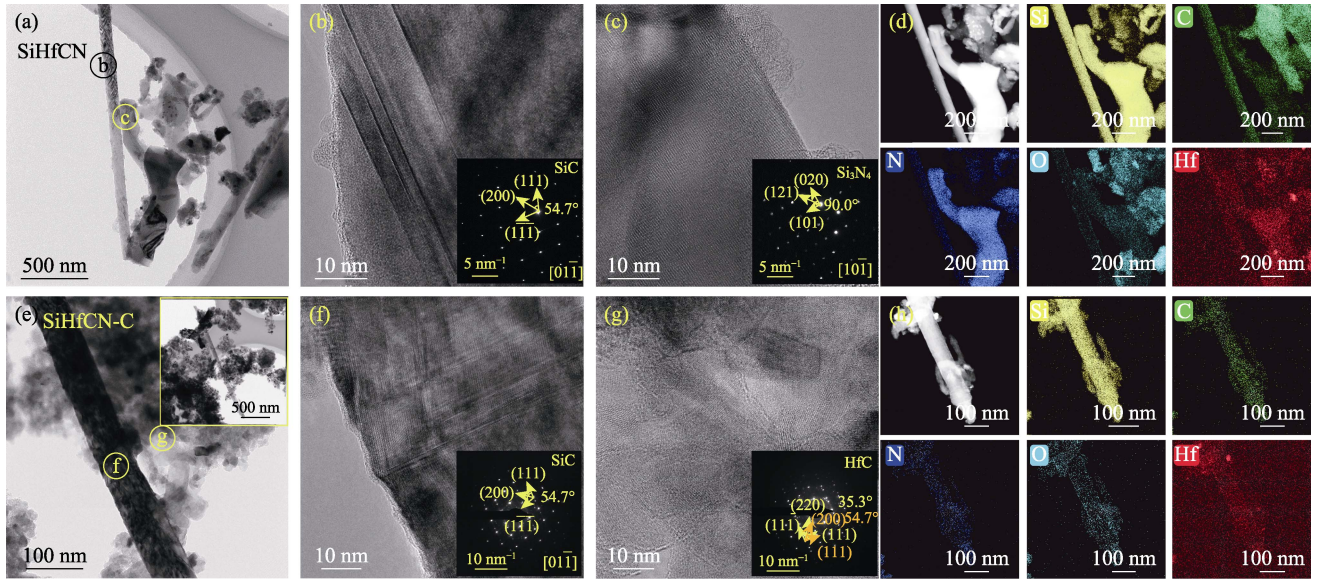


图 6 SiHfCN 和 SiHfCN-C 的 TEM 照片

Fig. 6 TEM images of SiHfCN and SiHfCN-C

(a-d) SiHfCN; (e-h) SiHfCN-C; (a, e) Bright field images; (b, c, f, g) HRTEM images with corresponding SAED inserted; (d, h) EDS mappings

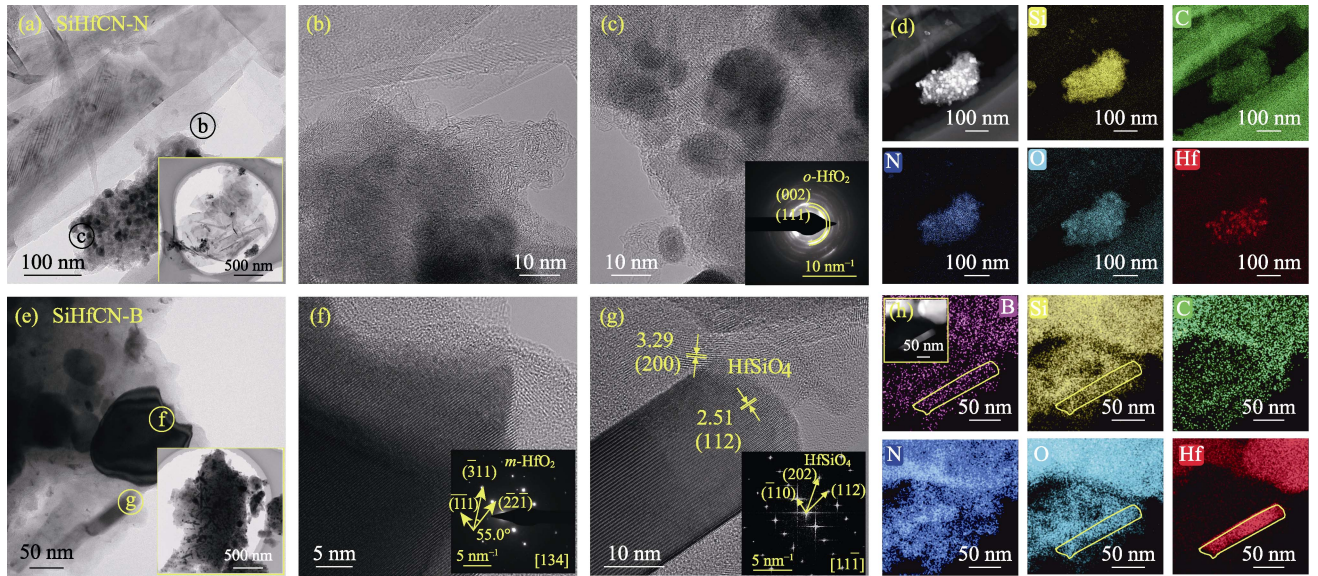


图 7 SiHfCN-N 和 SiHfCN-B 的 TEM 照片

Fig. 7 TEM images of SiHfCN-N and SiHfCN-B

(a-d) SiHfCN-N; (e-h) SiHfCN-B; (a, e) Bright field images; (b, c, f, g) HRTEM images with corresponding SAED inserted; (d, h) EDS mappings

式(5)和公式(6)可计算 Cole-Cole 曲线, 如图 8(e, f)所示。根据德拜理论, Cole-Cole 曲线内一个半圆表示一个极化过程<sup>[42]</sup>。SiHfCN 的 Cole-Cole 曲线中存在三个半圆, SiHfCN-C、SiHfCN-N 和 SiHfCN-B 的 Cole-Cole 曲线中半圆数增至四、七和六个(图 8(e, f))。这是由于改性后 PDCs 成分和形貌发生变化, 提供了更多的异质界面、缺陷及偶极子等, 增强了极化损耗<sup>[43]</sup>。

$$\alpha =$$

$$\frac{\sqrt{2\pi}f}{c} \sqrt{(\mu''\varepsilon'' - \mu'\varepsilon') + \sqrt{(\mu''\varepsilon'' - \mu'\varepsilon')^2 + (\mu'\varepsilon'' - \mu''\varepsilon')^2}} \quad (4)$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (5)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau + \frac{\delta}{\omega \varepsilon_0} = \varepsilon_p'' + \varepsilon_c'' \quad (6)$$

$$\left( \varepsilon' - \frac{(\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty})}{2} \right)^2 + (\varepsilon'')^2 = \left( \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{2} \right)^2 \quad (7)$$

式中,  $\varepsilon_s$  和  $\varepsilon_{\infty}$  分别为静态和光学介电常数;  $\varepsilon_c''$  和  $\varepsilon_p''$  分别为电导和极化损耗;  $\omega$  为角频率;  $\tau$  为弛豫时间;  $\delta$  是与频率相关的电导率。

基于电磁波线性传输原理的单层吸收模型计算得到 PDCs 的 RL 值, 如图 9 所示。SiHfCN 由于生成非导电相  $\text{HfO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  等使其介电常数较低, 试样厚度为 3.40 mm 时, 其  $\text{RL}_{\min}$  仅为 -13.8 dB



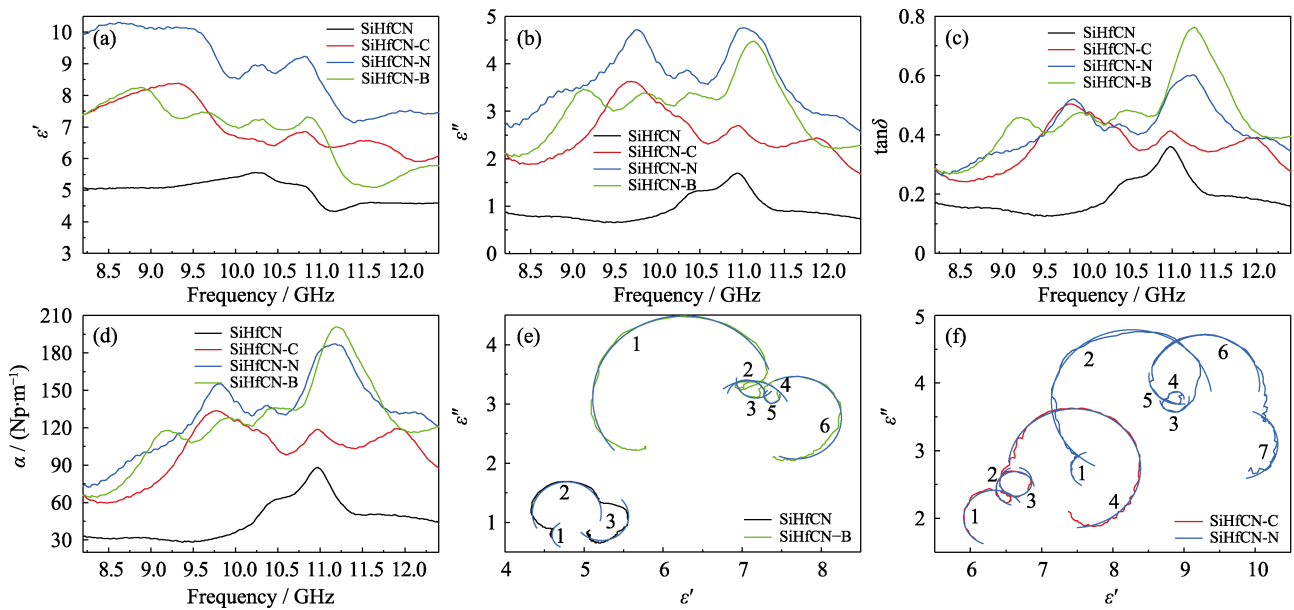


图 8 PDCs 的电磁参数

Fig. 8 Electromagnetic parameters of the PDCs

(a) Real part; (b) Imaginary part; (c) Loss tangent; (d) Attenuation coefficient; (e, f) Cole-Cole curves; Colorful figures are available on website

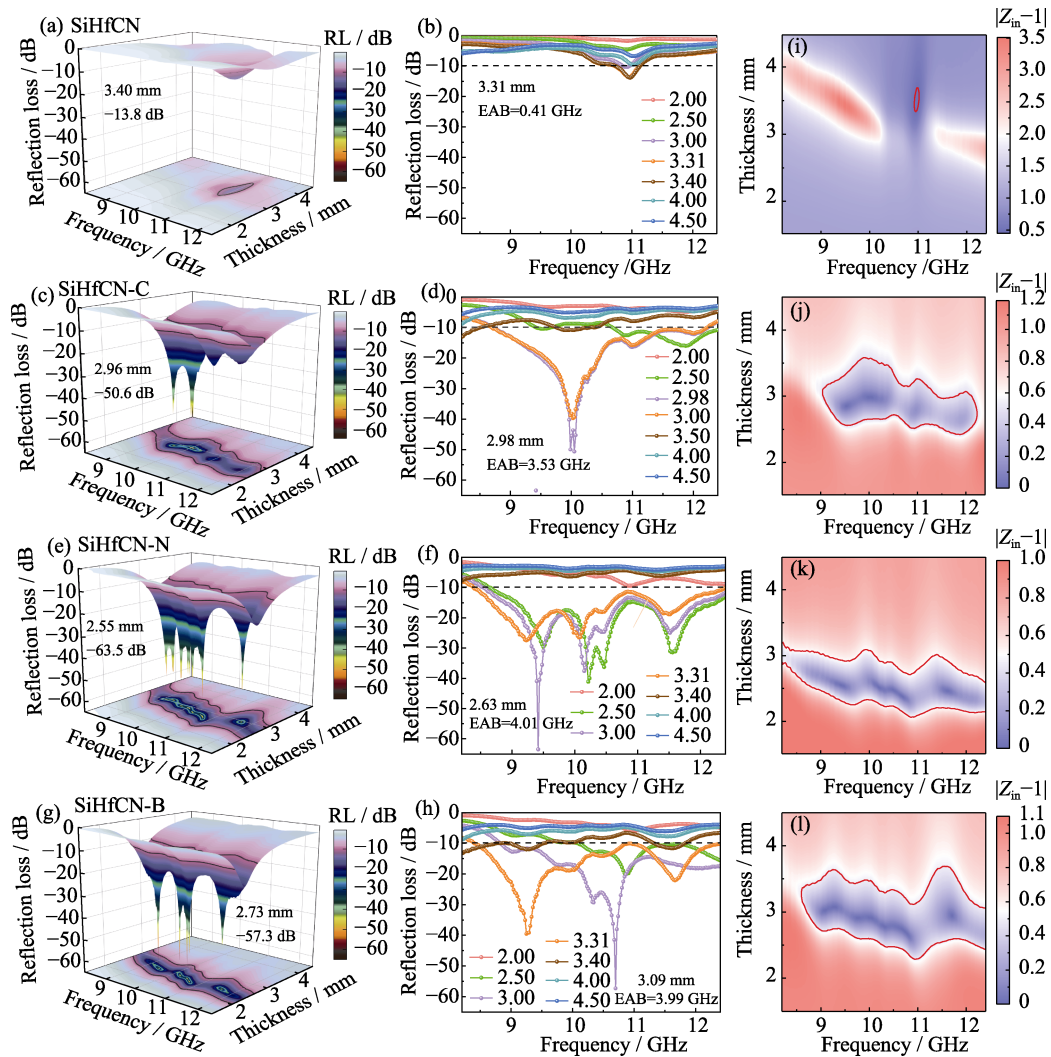


图 9 PDCs 的 RL 图和阻抗匹配图

Fig. 9 RL patterns and impedance matching maps of the PDCs

(a-h) RL patterns; (i-l) Impedance matching maps; (a, b, i) SiHfCN; (c, d, j) SiHfCN-C; (e, f, k) SiHfCN-N; (g, h, l) SiHfCN-B



(图 9(a)); 厚度为 3.31 mm 时, EAB 仅为 0.41 GHz (图 9(b))。在含 Hf 聚合物的基础上引入 C 源、N 源和 B 源后, 吸波性能均有所提升。SiHfCN-C 由于 C 含量增加减少了  $\text{HfO}_2$  的生成且产生更多的 HfC, 增强了电导损耗。当 SiHfCN-C 厚度为 2.96 mm 时,  $\text{RL}_{\min}$  可达 -50.6 dB (图 9(c)); 厚度为 2.98 mm 时, EAB 达 3.53 GHz (图 9(d))。SiHfCN-N 由于 N 的引入增加了 N-C 偶极子含量, 同时生成高比表面积的纳米碳片增加界面极化, 因此增加了电导和极化损耗。当 SiHfCN-N 厚度为 2.55 mm 时, 其  $\text{RL}_{\min}$  可达 -63.5 dB (图 9(e)); 厚度为 2.63 mm 时, EAB 可达 4.01 GHz (图 9(f))。SiHfCN-B 中引入微量 B 使得在 SiBCN 基体中析出细小棒状的  $\text{HfSiO}_4$ , 增加了界面极化, 以及生成 B-C 键和 B-N 键增加了偶极子极化, 从而增强了极化损耗。当 SiHfCN-B 厚度为 2.73 mm 时, 其  $\text{RL}_{\min}$  可达 -57.3 dB (图 9(g)); 厚度为 3.09 mm 时, EAB 可达 3.99 GHz (图 9(h))。

对吸波材料而言, 吸波性能不仅与损耗能力相关, 而且与阻抗匹配密切相关。根据公式(2)计算得到的  $|Z_{\text{in}}-1|$  值越接近于 0, 说明阻抗匹配性能越好<sup>[44]</sup>。以  $|Z_{\text{in}}-1| < 0.5$  为例, 可发现 SiHfCN 的  $|Z_{\text{in}}-1|$  较大, 其阻抗匹配较差 (图 9(i))。在含 Hf 聚合物的基础上引入 C 源、N 源和 B 源后, 从图 9(j-l) 中可发现阻抗匹配均有所改善。SiHfCN-N 中  $|Z_{\text{in}}-1| < 0.5$  的范围最大 (图 9(k)), 表明其具有最佳的阻抗匹配特性。这是因为 SiHfCN-N 中生成的纳米碳片提供了丰富的界面, 增加了电磁波在材料内部的反射路径, 从而优化了材料的阻抗匹配性能。

### 3 结论

本研究采用聚合物转化法合成了纳米复相 SiHfCN 陶瓷, 通过调控前驱体中的 C 源、B 源和 N 源改变了 PDCs 的成分、形貌和吸波性能。SiHfCN 中生成的大量纳米  $\text{HfO}_2$  降低了材料的介电常数, 因而其吸波能力有限,  $\text{RL}_{\min}$  仅为 -13.8 dB, EAB 为 0.42 GHz。SiHfCN-C 由于 C 源的引入抑制了  $\text{HfO}_2$  的生成从而增加了材料的电导损耗,  $\text{RL}_{\min}$  和 EAB 分别为 -50.6 dB 和 3.53 GHz。SiHfCN-B 中引入 B 源使 SiBCN 基体中析出细小棒状  $\text{HfSiO}_4$ , 增加了界面极化, 产生的 B-C 键和 B-N 键增加了偶极子极化, 从而提高了极化损耗, 其  $\text{RL}_{\min}$  和 EAB 分别为 -57.3 dB 和 3.99 GHz。SiHfCN-N 中 N-C 偶极子含量增加, 且生成导电的纳米碳片增加了界面极化, 改善了阻抗匹配, 提高了电导和极化损耗, 因而 SiHfCN-N 具有最佳的吸波性能, 其  $\text{RL}_{\min}$  和 EAB 分别为 -63.5 dB 和 4.01 GHz。

### 参考文献:

- [1] XIA Y, GAO W, GAO C. A review on graphene-based electromagnetic functional materials: electromagnetic wave shielding and absorption. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32**(42): 2204591.
- [2] ZHOU R, WANG Y, LIU Z, *et al.* Digital light processing 3D-printed ceramic metamaterials for electromagnetic wave absorption. *Nano-Micro Letters*, 2022, **14**: 122.
- [3] ZOU Z, NING M, LEI Z, *et al.* 0D/1D/2D architectural Co@C/MXene composite for boosting microwave attenuation performance in 2–18 GHz. *Carbon*, 2022, **193**: 182.
- [4] QIAO M, QI J, WANG J, *et al.* Recent progress on 3D graphene aerogel based microwave absorbing materials. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2024, **41**(2): 550.
- [5] SONG Y, LIU P, ZHOU R, *et al.* SiBNC<sub>x</sub> ceramics derived from single source polymeric precursor with controllable carbon structures for highly efficient electromagnetic wave absorption at high temperature. *Carbon*, 2022, **188**: 12.
- [6] SONG Y, JIN S, HU K, *et al.* Adjustable iron-containing SiBCN ceramics with high temperature microwave absorption and anti-oxidation properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, **104**: 5244.
- [7] CHEN P, CHEN J, WANG C, *et al.* The heterointerface of graphene *in-situ* growth for enhanced microwave attenuation properties in La-doped SiBCN ceramics. *Ceramics International*, 2023, **49**(16): 26642.
- [8] ANAND R, LU K, NAYAK B B, *et al.* Structural evolution and oxidation resistance of polysilazane-derived SiCN-HfO<sub>2</sub> ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2024, **107**(3): 1657.
- [9] XIA Q, HAN Z, ZHANG Z, *et al.* High temperature microwave absorbing materials. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, **11**(14): 4552.
- [10] JIAO X, HE Q, QING M, *et al.* Ablation behavior of C/C-Zr<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>-SiC composites under an oxyacetylene flame at above 2500 °C. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, **24**: 3235.
- [11] REN B, DENG Y, JIA Y, *et al.* Achieving broadband electromagnetic absorption at a wide temperature range up to 1273 K by metamaterial design on polymer-derived SiC-BN@CNT ceramic composites. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **478**: 147251.
- [12] SHEN J, TANG Z, TUSIIME R, *et al.* Effects of hafnium sources and hafnium content on the structures and properties of SiBNC-Hf ceramic precursors. *Journal of the American Ceramic Society*, 2023, **106**(5): 3239.
- [13] SONG Y, LIU Z, ZHANG X, *et al.* Single source precursor derived SiBCNHf ceramic with enhanced high-temperature microwave absorption and antioxidation. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, **126**: 215.
- [14] SUN C, WANG H, ZHOU X. Research progress on ultra-high temperature ceramics powder prepared by precursor-derived method. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2023, **42**(8): 2865.
- [15] ZHAO Z, HAN C, WANG X, *et al.* Synthesis and pyrolysis of Hf-N-B backbone polymer precursor for HfC/HfB<sub>2</sub> composite ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2024, **107**(5): 3424.
- [16] ZHANG X, SUN J, ZHANG Y, *et al.* Microstructure and phase evolution of polymer-derived SiHfOC ceramic microspheres. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, **105**(12): 7726.
- [17] ZHANG M, FAN X, YE F, *et al.* Synthesis, microstructure and electromagnetic properties of Hf-based SiBCN ceramics. *Ceramics International*, 2023, **49**(12): 19664.
- [18] SONG L, WU C, ZHI Q, *et al.* Multifunctional SiC aerogel

- reinforced with nanofibers and nanowires for high-efficiency electromagnetic wave absorption. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **467**: 143518.
- [19] LIU X, YU Z, ISHIKAWA R, *et al.* Single-source-precursor synthesis and electromagnetic properties of novel RGO-SiCN ceramic nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, **5(31)**: 7950.
- [20] CHEN Q, LI D, YANG Z, *et al.* SiBCN-reduced graphene oxide (rGO) ceramic composites derived from single-source-precursor with enhanced and tunable microwave absorption performance. *Carbon*, 2021, **179**: 180.
- [21] HOU Y, XIAO B, YANG G, *et al.* Enhanced electromagnetic wave absorption performance of novel carbon-coated Fe<sub>3</sub>Si nanoparticles in an amorphous SiCO ceramic matrix. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, **6(28)**: 7661.
- [22] ZHANG Y, SUN J, WANG Y, *et al.* SiCN ceramics with controllable carbon nanomaterials for electromagnetic absorption performance. *Journal of the American Ceramic Society*, 2023, **106(7)**: 4220.
- [23] ZENG G, XU P, ZENG C, *et al.* Preparation of HfC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> nanoparticles derived from a multifunction precursor with Hf–O and Hf–N bonds. *Materials*, 2023, **16(12)**: 4426.
- [24] SUN J, WEN Q, LI T, *et al.* Phase evolution of SiOC-based ceramic nanocomposites derived from a polymethylsiloxane modified by Hf- and Ti-alkoxides. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, **103(2)**: 1436.
- [25] NADAR S S, RATHOD V K. One pot synthesis of  $\alpha$ -amylase metal organic framework (MOF)-sponge via dip-coating technique. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, **138**: 1035.
- [26] NOROUZI M, ELHAMIFAR D, MIRBAGHERI R. Phenylene-based periodic mesoporous organosilica supported melamine: an efficient, durable and reusable organocatalyst. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, **278**: 251.
- [27] WANG H, ZHU W, SUN X, *et al.* Preparation of aerogel-like SiOC ceramic with honeycomb structure and its high-temperature performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, **937**: 168438.
- [28] WU C, WANG B, WU N, *et al.* Molecular-scale understanding on the structure evolution from melamine diborate supramolecule to boron nitride fibers. *Ceramics International*, 2020, **46(1)**: 1083.
- [29] TAVAKOLI A H, GERSTEL P, GOLCZEWSKI J A, *et al.* Kinetic effect of boron on the thermal stability of Si–(B–)C–N polymer-derived ceramics. *Acta Materialia*, 2010, **58(18)**: 6002.
- [30] CHENG Y, HU L, ZHANG K, *et al.* Facile synthesis of hollow SiC/C nanospheres for high-performance electromagnetic wave absorption. *Carbon*, 2023, **215**: 118391.
- [31] FERRARI A C, ROBERTSON J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 2000, **61(20)**: 14095.
- [32] WANG K, MA B, LI X, *et al.* Structural evolutions in polymer-derived carbon-rich amorphous silicon carbide. *Journal of Physical Chemistry A*, 2015, **119(4)**: 552.
- [33] ZHONG C, HOU Y, YANG W, *et al.* Carbon rich SiOC fibres derived from ceramic precursor for microwave absorption. *Journal of Ceramics*, 2023, **44(4)**: 703.
- [34] PANG L, LUO H, FAN X, *et al.* Electromagnetic wave absorbing performance of multiphase (SiC/HfC/C)/SiO<sub>2</sub> nanocomposites with an unique microstructure. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(4)**: 2425.
- [35] LUO C, MIAO P, TANG Y, *et al.* Excellent electromagnetic wave absorption of MOF/SiBCN nanomaterials at high temperature. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2020, **34(11)**: 277.
- [36] PAN R, CHEN G, YU X, *et al.* Densification, microstructure and mechanical properties of Ta<sub>4</sub>HfC<sub>5</sub>-based ceramics obtained from synthesized nanoscale powder. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(4)**: 2247.
- [37] JIA Y, AJAYI T D, RAMAKRISHNAN K R, *et al.* A skin layer made of cured polysilazane and yttria stabilized zirconia for enhanced thermal protection of carbon fiber reinforced polymers (CFRPs). *Surface and Coatings Technology*, 2020, **404**: 126481.
- [38] ZENG G, LI X, WEI Y, *et al.* Significantly toughened SiC foams with enhanced microwave absorption via *in situ* growth of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanowires. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **426**: 131745.
- [39] WANG C, CHEN P, LI X, *et al.* Enhanced electromagnetic wave absorption for Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped SiBCN ceramics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**: 55440.
- [40] ZHOU X, HAN H, WANG Y, *et al.* Silicon-coated fibrous network of carbon nanotube/iron towards stable and wideband electromagnetic wave absorption. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, **121**: 199.
- [41] ZHI D, LI T, QI Z, *et al.* Core-shell heterogeneous graphene-based aerogel microspheres for high-performance broadband microwave absorption via resonance loss and sequential attenuation. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **433**: 134496.
- [42] YAO L, YANG W, ZHOU S, *et al.* Design paradigm for strong-lightweight perfect microwave absorbers: the case of 3D printed gyroid shellular SiOC-based metamaterials. *Carbon*, 2022, **196**: 961.
- [43] YU H, KOU X, ZUO X, *et al.* Optimization of multiple attenuation mechanisms by cation substitution in imidazolic MOFs-derived porous composites for superior broadband electromagnetic wave absorption. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, **176**: 176.
- [44] YANG S, TANG L, WEI H, *et al.* *In-situ* construction of volcanic rock-like structures in Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified reduced graphene oxide and their boosted electromagnetic wave absorbing properties. *Carbon*, 2023, **215**: 118445.