第 48 卷第 4 期
2020 年 4 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 4
April，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190403

$MoSi_2$ 对 C_f/SiC/Ni 复合材料微观结构及吸波性能的影响

武志红[1,2]，张路平[1]，郑海康[1]，王 倩[1]，邓 悦[1]

(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院，西安 710055；
2. 中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司，先进耐火材料国家重点实验室，河南 洛阳 471039)

摘 要：以葡萄糖、Si 粉、碳纤维为原料，镍为催化剂，采用水热反应–烧结法制备了 C_f/SiC/Ni 和 C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合吸波材料。通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜、波导法分别表征了 C_f/SiC/Ni 和 C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料的相组成、微观结构和吸波特性。结果表明：C_f/SiC/Ni 复合材料上生长的 SiC 纳米线稀疏且分布不均匀；厚度为 1.5 mm 时，在 8.20 GHz 处最小反射损耗为–14.61 dB，有效吸收带宽为 0.23 GHz。C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料的碳纤维表面生长大量 SiC 纳米线，分布致密且均匀；厚度为 2.0 mm 时，在 9.10 GHz 时最小反射损耗为–34.14 dB，有效吸收带宽达 2.18 GHz。与 C_f/SiC/Ni 复合材料相比，添加 $MoSi_2$ 的 C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料吸波性能更好，说明 $MoSi_2$ 可有效改善 C_f/SiC/Ni 复合材料的微观结构及吸波性能。

关键词：水热反应法；碳纤维；碳化硅纳米线；吸波性能
中图分类号：TM25　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)04–0525–08
网络出版时间：2019–12–25



Effect of $MoSi_2$ on Microstructure and Microwave Absorbing Properties of C_f/SiC/Ni Composites

WU Zhihong[1,2], *ZHANG Luping*[1], *ZHENG Haikang*[1], *WANG Qian*[1], *DENG Yue*[1]
(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;
2. State Key Laboratory of Advance Refractories, Sinosteels Luoyang Institute of Refractories Research Co., Ltd., Luoyang 471039, Henan, China)

Abstract: The C_f/SiC/Ni and C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni composites were prepared by a hydrothermal reaction–sintering method using glucose, Si powder, and carbon fiber as raw materials and nickel as a catalyst, respectively. The phase composition, microstructure and absorbing properties of C_f/SiC/Ni and C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni composites were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and waveguide, respectively. The results show that SiC nanowires are grown sparsely and unevenly in the C_f/SiC/Ni composites. The minimum reflection loss at 8.20 GHz is –14.61 dB, and the effective absorption bandwidth is 0.23 GHz when the thickness of the grown SiC nanowires is 1.5 mm. The massive SiC nanowires are grown densely and uniformly on the surface of carbon fiber of C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni composites. The minimum reflection loss is –34.14 dB at 9.10 GHz, and the effective absorption bandwidth is 2.18 GHz when the thickness of the grown SiC nanowires is 2.0 mm. Compared to C_f/SiC/Ni composites, the wave absorbing properties of C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni composites are improved. It is indicated that $MoSi_2$ is a key factor improving the structural and absorbing properties of C_f/SiC/Ni composites.

Keywords: hydrothermal reaction method; carbon fiber; silicon carbide nanowire; absorbing properties

随着电子信息和军事技术的飞速发展，电磁波被广泛应用于商业、工业、科学和军事等领域。各种电子产品在满足人们需要的同时也造成了电磁辐射、电磁干扰、泄密等棘手问题。因此，对电磁辐射有衰减及吸收作用的吸波材料倍受各国研究者关注[1–5]。传统的吸波材料有铁氧体吸波材料[6–8]、导

收稿日期：2019–06–13。　修订日期：2019–11–08。
基金项目：国家自然科学基金项目(51974218)；先进耐火材料国家重点实验室开放基金(SKLAR201905)；西安建筑科技大学基础研究基金(JC1496)。
第一作者：武志红(1974—)，男，博士，副教授。

Received date: 2019–06–13.　**Revised date:** 2019–11–08.
First author: WU Zhihong (1974–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: zhihong@xauat.edu.cn

电高聚物[9–10]、多晶铁纤维吸波材料[11]和纳米吸波材料[12–13]等，如通过溶液混合法制备的基于铁氧体$CuFe_{10}Al_2O_{19}$引发磁损耗、多壁碳纳米管(MWCNT)引起介电损耗的热塑性聚氨酯(TPU)/$CuFe_{10}Al_2O_{19}$/MWCNT 纳米复合材料[8]。以杂化聚苯胺(PANI)作为导电高聚物涂覆的金属有机骨架(MOF/PANI)[10]，α-FeOOH 纤维为前体制备的多晶铁纤维与羰基铁复合的双层微波吸收剂[11]以及石墨烯为碳源制备的 SiC 纳米材料[12]等。这些材料虽有较强的微波吸收性能，但存在密度大、抗氧化性差、吸收频带窄等缺点。因此，希望研发出具有薄厚度、低密度、宽频带、强吸收、耐高温等优异性能的新型吸波材料。

近年来，基于碳纤维(C_f)的电磁波吸收材料由于具有突出的物理和化学性质，受到科研工作者的青睐。碳纤维具备质量轻、比表面积高、机械性能优良、耐腐蚀性好、导电率高和特殊的电磁特性，常作为电磁波吸收剂使用[14]。然而，连续 C_f 的电阻率小于 10^{-3} Ω·cm，在电磁场作用下易形成较大的传导电流，对雷达波的反射较强，单一 C_f 不能满足优异吸波材料的要求，因此，开发 C_f 复合吸波材料是发展方向[15]。到目前为止，如 Fe_3O_4/MWCNTs/C_f 纳米复合材料[16]、CoO_x/C_f 复合材料[17]、C_f/SiC 复合材料[18]的制备，以及其他精心设计的 C_f 复合雷达吸收材料均表现出优异的微波吸收性能。此外，具有使用温度高、吸波频带宽和介电常数低等特性的 SiC 材料，可用于调节碳纤维吸波材料的介电性能，改善阻抗匹配，同时提高材料的抗氧化性能，适合作为理想的碳纤维吸波材料基体[19]。高文等[20]采用化学气相沉积法在碳纤维表面制备均匀的 SiC 涂层，与纯碳纤维相比，SiC 涂层使复合材料的介电常数和介电损耗角正切值增大。欧阳国恩[21]制备了具有较好力学性能和吸波性能的 SiC-C 纤维复合材料，在 8～12 GHz 频率范围内对电磁波衰减达–10 dB 以上。这些研究表明 C_f/SiC 复合材料的确是一种性能优异的具有巨大发展前景的吸波材料。

但 SiC 层不均匀及易脱落的现象较为突出，是此类材料目前急需解决的问题。采用 SiC、C_f 与 $MoSi_2$ 复合的方法可有效解决上述问题。但 $MoSi_2$ 熔点高(2 030 ℃)，与 SiC 不易复合，需先采用原位合成的方法生成 MoS_2。因此，本工作先采用水热反应法在碳纤维表面生成纳米片状 MoS_2 涂层，再以葡萄糖和 Si 粉分别作为 SiC 的碳源和 Si 源，镍为催化剂，通过烧结法制备出 C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 及 C_f/SiC/Ni 复合材料，同时研究了复合材料的物相组成、微观结构、介电性能及电磁波吸收机理。

1 实验

1.1 样品制备

1.1.1 碳纤维的预处理 将碳纤维(C_f，长约 3 mm，直径约 7 μm，w(C) >95%，TORAY T300)浸入无水乙醇中超声波分散 24 h 去除表面油脂和杂质后，用去离子水洗涤。然后将碳纤维浸入浓度为 10% 的 NaOH 溶液中超声波分散 30 min 后，用去离子水洗涤至中性，并在 90 ℃烘箱中干燥 10 h。

1.1.2 C_f/SiC/Ni 复合材料的制备 将 2.0 g 预处理 C_f 置于 50 mL 葡萄糖溶液(浓度为 1 mol/L)中浸泡 12 h 后，倒掉上清液并在 90 ℃烘箱中干燥 10 h。将 6.7 g Si 粉和 1.0 g 硝酸镍混合均匀并铺于石墨坩埚底部，将前面干燥的产物均匀铺在混合粉末上部，同时盖上石墨坩埚盖。最后，将样品放在管式炉中 Ar 气氛下烧结至 1 450 ℃并保温 1 h。自然冷却至室温，超声波洗涤后干燥，得到 C_f/SiC/Ni 复合材料。

1.1.3 C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料的制备 将 2.0 g 预处理后碳纤维、3.0 g 钼酸铵[$(NH_4)_2MoO_2·4H_2O$]和 40.0 g 硫脲(CH_4N_2S)溶解在 400 mL 去离子水中。将混合物转移到 1 000 mL 聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压釜中，并在 200 ℃烘箱中加热 10 h 后，使其自然冷却至室温。离心收集产物，用去离子水多次洗涤。最后，将产物在 90 ℃烘箱中干燥 10 h，得到 C_f/MoS_2 复合材料。

将上述 C_f/MoS_2 复合材料置于 50 mL 葡萄糖溶液(浓度为 1 mol/L)中浸泡 12 h 后，倒掉上清液并在 90 ℃烘箱中干燥 10 h。将 6.7 g Si 粉和 1.0 g 硝酸镍混合均匀并铺于石墨坩埚底部，将上述干燥的产物均匀铺在混合粉末上部，同时盖上石墨坩埚盖。最后，将样品放在管式炉中 Ar 气氛下烧结至 1 450 ℃并保温 1 h。自然冷却至室温，超声波洗涤后干燥，以制备得到 C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料。

1.2 性能表征

采用 Bruker D8 Advance 型衍射仪分析样品的相组成，Cu K_α 辐射(λ=1.541 5 nm)，扫描范围为 2θ=5°～90°内。使用带有能量色散 X 射线光谱仪的扫描电子显微镜(SEM)测试样品的元素分布和微观结构。用 Nicolet Nexus FT-IR 光谱仪检测样品的化学键或官能团种类。使用配备有 514 nm 激光的 Renishaw In Via Raman 显微镜测试 Raman 光谱。通

过波导法采用矢量网络分析仪(Agilent N523 0A 型)在 X 波段(8.2～12.4 GHz)测定尺寸为 22.86 mm×10.16 mm×3.00 mm 样品的复介电常数 ε_r 和磁导率 μ_r 等电磁参数。

2　结果与讨论

2.1　物相分析

图 1 为 C_f/SiC/Ni 和 C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料的 XRD 谱。

从图 1 可见，两者均在 2θ 为 35.7°、41.45°、60.05°、71.82°和 75.38°处的衍射峰对应立方 SiC (3C-SiC)的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面(JCPDS 29-1129)，且(111)晶面对应的衍射峰较强，表明成功合成 SiC，并具有良好的结晶度。C_f/SiC/Ni 复合材料中能观察到碳的馒头峰，无定形趋势明显，结晶程度低，C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料的馒头峰消失。除此之外还检测到 $MoSi_2$ 的生成，这是由于在烧结过程中 MoS_2 转化为 $MoSi_2$。

2.2　微观结构

为了进一步了解 C_f、C_f/SiC/Ni 和 C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料样品的显微结构，分别在不同放大倍数下进行 SEM 观察。由图 2 可以看出，碳纤维的表面光滑，无凹槽等缺陷(图 2a)。C_f/SiC/Ni 复合材料的 C_f 表面覆盖大量 SiC 纳米线，SiC 层较疏松且分布不均匀，存在碳纤维被 SiC 部分包覆甚至没包覆的现象(图 2b 的 1，2 区域)。图 2c～图 2e 为 C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料不同放大倍数和横截面的 SEM 照片。由图 2c～图 2e 可以看出，碳纤维表面均匀生长大量 SiC 纳米线，厚度为 3.5～5.0 μm，且 SiC 纳米线的端部较粗(图 2d 的 3 区域)，说明 SiC 纳米线服从气–液–固生长机理。与图 2b 相比，

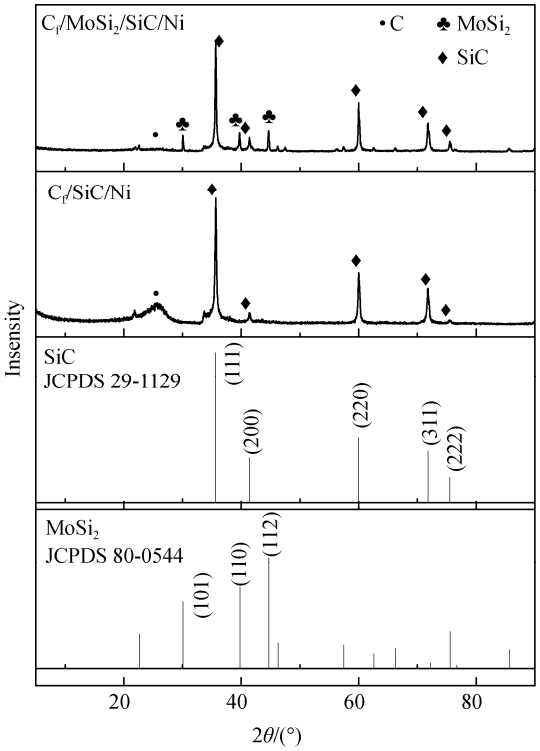
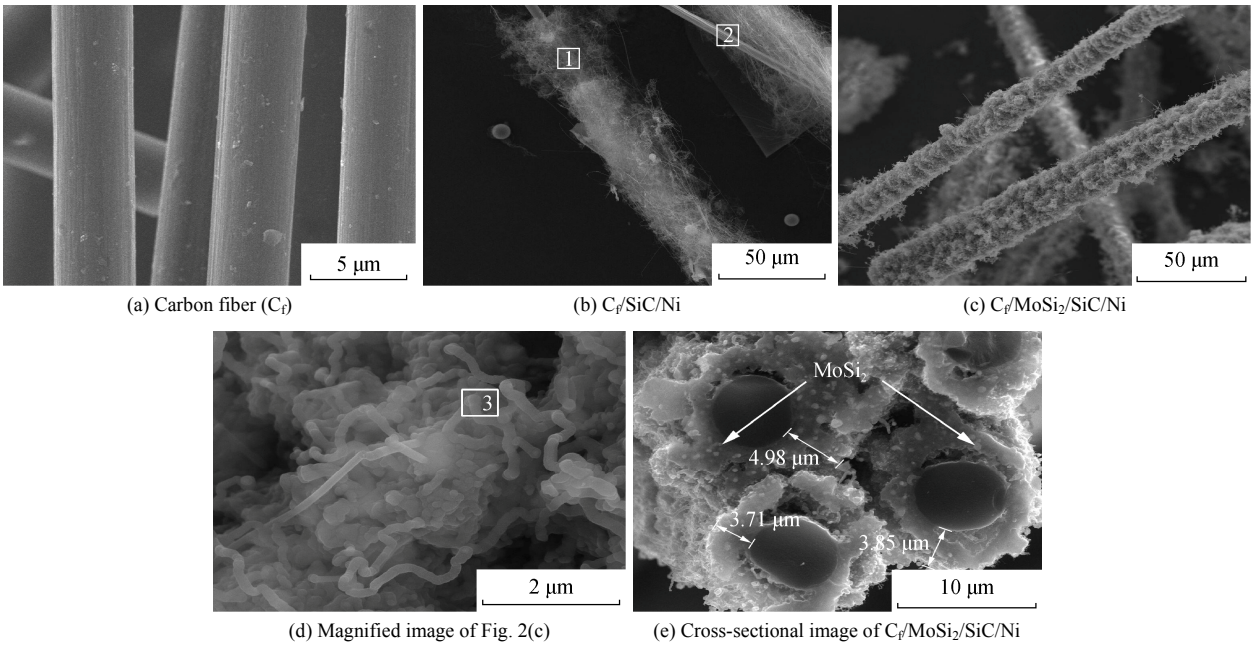


图 1　C_f/SiC/Ni 和 C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of C_f/SiC/Ni and C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni composites



(a) Carbon fiber (C_f)　(b) C_f/SiC/Ni　(c) C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni

(d) Magnified image of Fig. 2(c)　(e) Cross-sectional image of C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni

图 2　C_f, C_f/SiC/Ni 和 C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料的 SEM 照片

Fig. 2　SEM images of C_f, C_f/SiC/Ni and C_f/$MoSi_2$/SiC/N composites

SiC 纳米线的含量增多，生长良好，与碳纤维结合紧密，同时 SiC 纳米线结构有助于提高吸波性能[22]。从图 2e 可以看出，$MoSi_2$(白色颗粒)均匀分散于 SiC 纳米线中，这是由于生成 SiC 纳米线的同时，MoS_2 转化为 $MoSi_2$。其反应机理见式(1)～式(3)。

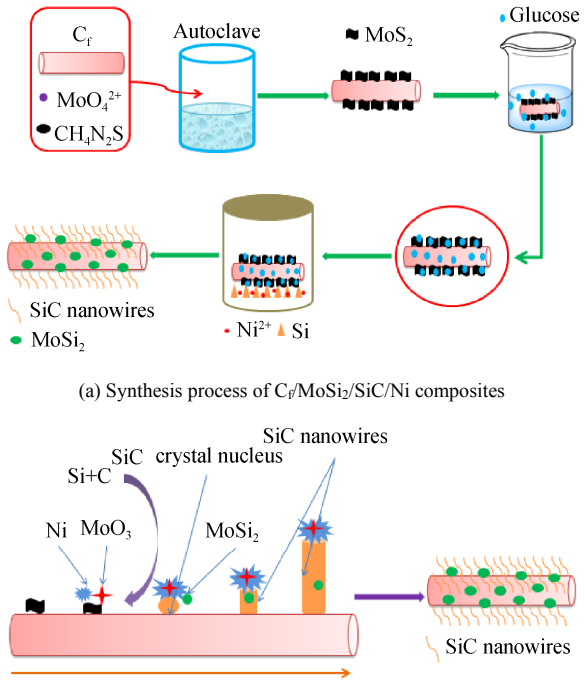
$$4(NH_4)_2MoO_4+15CS(NH_2)_2+6H_2O\xrightarrow{200\,℃}4MoS_2+(NH_4)_2SO_4+6NH_4SCN+24NH_3(g)+9CO_2(g) \quad (1)$$

$$MoS_2\xrightarrow{1370\,℃}Mo+2S \quad (2)$$

$$Mo+2Si\xrightarrow{1450\,℃}MoSi_2 \quad (3)$$

2.3 SiC 纳米线的生长机理

根据上述 XRD 分析与 SEM 照片可以得出复合材料的合成过程及 SiC 纳米线的生长机理，如图 3 所示。



(a) Synthesis process of C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni composites

(b) Growth mechanism of SiC nanowires

图 3 C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料的合成过程及 SiC 纳米线的生长机理示意图

Fig. 3 Schematic diagrams of the synthesis of C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni composites and the growth mechanism of SiC nanowires

首先在碳纤维表面原位合成 MoS_2[反应式(1)]。在浸泡过程中，葡萄糖吸附于 MoS_2 纳米片上。在加热过程中，$Ni(NO_3)_2$ 经分解还原形成 Ni 纳米颗粒[反应式(4)]；MoS_2 发生氧化反应形成 MoO_3，和 Ni 纳米颗粒在高温下都呈熔融状态，同时吸附于碳纤维表面[反应式(5)]。随着温度的升高，Si 与氧气反应产生 SiO 蒸气。SiO 和葡萄糖碳化后形成的碳原子溶解在 Ni 催化剂液滴和 MoO_3 液滴中形成 SiC；随着温度的升高，SiC 饱和形成晶核，SiC 往外生长形成 SiC 纳米线[反应式(6～7)]。当温度为 1 370～1 450 ℃时，MoS_2 逐渐分解为金属 Mo 和 S 原子，其中 S 原子与体系中的 O 原子反应生成 SO_2 排出体系，而 Mo 原子和 Si 蒸气反应产生 $MoSi_2$，均匀分布于 SiC 纳米线中[反应式(2～3)]。

固相反应中生长 SiC 纳米线。如果有液相催化剂参与反应，首先会在催化剂液滴上生长 SiC 晶核，逐渐长大直至饱和，SiC 晶核会沿着催化剂表面向上生长，最终生长为纳米线，液相催化剂对其有明显的催化作用[23–24]。C_f/SiC/Ni 复合材料的催化剂仅有 Ni，而 C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料中含有 Ni 和 MoO_3 两种催化剂。因 MoO_3 对纳米线生长有催化作用，同时 MoO_3 又是合成 $MoSi_2$ 的过程产物，因此，在生成 $MoSi_2$ 的过程中的过程产物 MoO_3 也对 C_f/SiC/Ni 复合材料中 SiC 纳米线的生长有催化作用。

$$2Ni(NO_3)_2+3C\xrightarrow{310\,℃}2Ni+3CO_2+4NO_2+O_2 \quad (4)$$

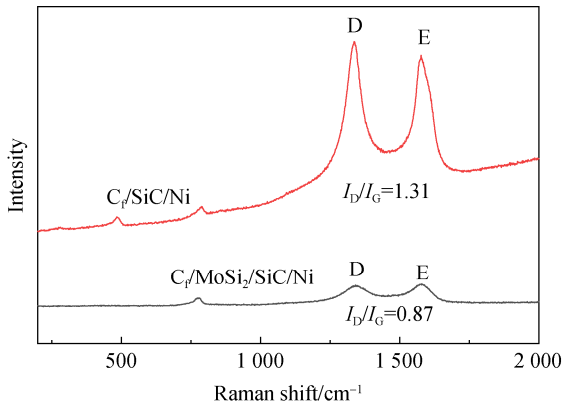
$$2MoS_2+7O_2\xrightarrow{315℃}2MoO_3+4SO_2 \quad (5)$$

$$2Si(s)+O_2(s)\xrightarrow{1100\,℃}2SiO(g) \quad (6)$$

$$SiO(g)+2C(s)\xrightarrow{1420\,℃}SiC(s)+CO(g) \quad (7)$$

2.4 Raman 光谱分析

图 4 为 C_f/SiC/Ni 和 C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料的 Raman 光谱。由图 4 可看出，样品均在约 1 346 和 1 587 cm^{-1} 处分别出现 2 个强峰，1 346 cm^{-1} 处的峰是碳纤维 D 带峰，代表石墨微晶的无序结构(包括边界和缺陷)，对应 A_{1g} 对称的 k 点光子的振动模式；1 587 cm^{-1} 处的峰是碳纤维 G 带峰，代表石墨微晶



I_D/I_G is the ratio of the intensity of the D peak to the G peak.

图 4 C_f/SiC/Ni 和 C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料的 Raman 光谱

Fig. 4 Raman spectra of C_f/SiC/Ni and C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni composites

的石墨结构，对应 sp^2 C 原子的 E_{2g} 声子一阶散射。通常，D 峰和 G 峰强度的比值(I_D/I_G)表示复合材料的石墨化程度和碳的有序无序性。通过计算，C_f/SiC/Ni 和 C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料的 I_D/I_G 分别为 1.31 和 0.87。当 I_D/I_G >1 时，比值越大，石墨化程度越高，导电率越好，越不利于电磁波吸收。因此 C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料的 I_D/I_G=0.87 有利于增强对电磁波的反射损耗。

2.5　红外光谱分析

图 5 为 C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料的红外(FTIR)光谱。在 1 597 cm^{-1} 处的特征吸收峰对应于 C=C 的伸缩振动。在 1 113 cm^{-1} 处的特征吸收峰对应于 Si—O—Si 的伸缩振动。这可能是由于 Si 与残留的 O_2 反应生成 SiO 气体，冷却后沉积在材料表面形成的。在 806 cm^{-1} 处的特征吸收峰，对应 Si—C 的伸缩振动，与王兵[25]的工作对比发现 Si—C 键的峰较强且尖锐，说明 SiC 含量较高，葡萄糖和 Si 反应较彻底。这一结果与 XRD 和 SEM 结果一致。

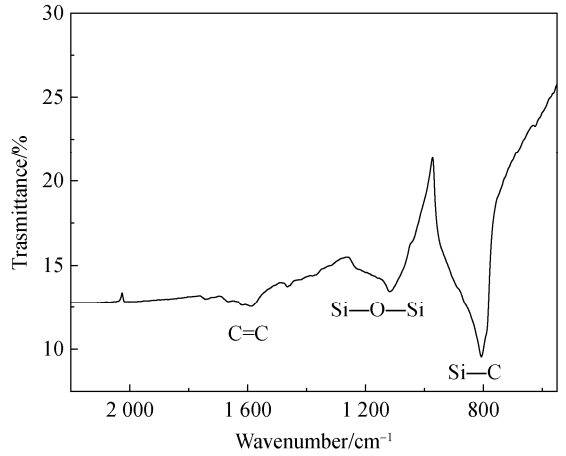


图 5　C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料的 FTIR 光谱

Fig. 5　Fourier-transformed infrared spectrum of C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni composites

2.6　吸波性能分析

材料的电磁波吸收特性一般与材料厚度、频率、电子极化、离子极化、界面极化和缺陷偶极极化形成的介电损耗和磁滞损耗、涡流损耗、自然共振等形成的磁损耗相关[26]。通过波导法获得复介电常数和复磁导率的频率依赖性，并采用 Debye 偶极弛豫过程计算表征复合材料的吸波性能。复介电常数 ε_r 和复磁导率 μ_τ可以用下式表示：

$$\varepsilon_r = \varepsilon' - j\varepsilon'' \tag{8}$$

$$\mu_\tau = \mu' - j\mu'' \tag{9}$$

ε'和 ε''的值可以表示为[27]：

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{(1+\omega^2\tau^2)} \tag{10}$$

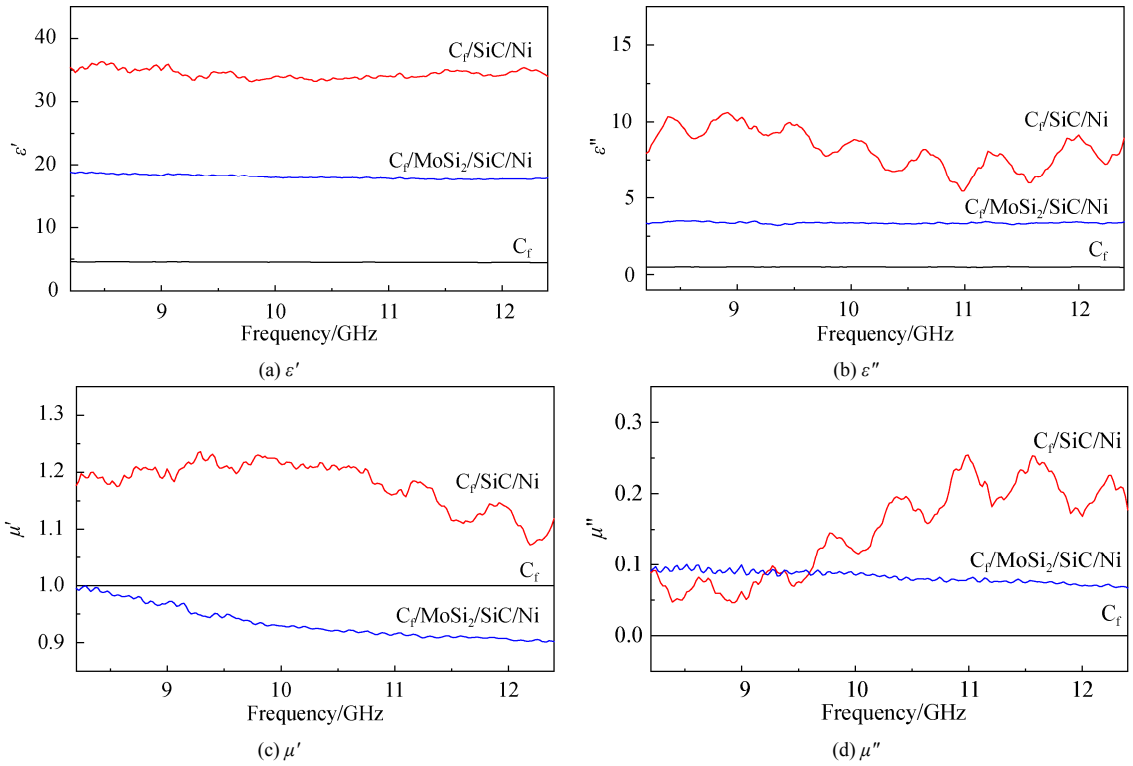
$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{(1+\omega^2\tau^2)} \tag{11}$$

式中：τ 和 ω 分别表示极化弛豫时间和角频率；ε_∞ 和 ε_s 分别表示相对介电常数和静态介电常数；ε'和 μ' 分别为材料的复介电常数实部和复磁导率的实部，代表材料对电磁波的储存能力，而 ε''和 μ''分别为材料的复介电常数虚部和复磁导率的虚部，代表材料对电磁波能量的耗散能力。

图 6 为 C_f、C_f/SiC/Ni 和 C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料在不同频率下的电磁参数(包括 ε'、ε''、μ'和 μ'')。碳纤维的 ε'值小于 5；C_f/SiC/Ni 复合材料的 ε'值最大，达 35 左右；C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料的 ε'处于中间。C_f、C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 和 C_f/SiC/Ni 复合材料的 ε''值小于 10，且依次增大。C_f 的 μ'和 μ''值分别为 1 和 0，C_f/SiC/Ni 复合材料的 μ'值大于 1，C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料 μ'值小于 1，而 C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料的 μ''在较大频率内小于 C_f/SiC/Ni 复合材料。可以发现，C_f、C_f/SiC/Ni 和 C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料的电磁波损耗机制主要与介电损耗相关。

通常，反射损耗(R_L)小于–10 dB，表明材料吸收超过 90%的入射电磁波。对于吸收剂的实际应用，除了强吸收，还要求其具有尽可能小的厚度和宽的吸收带宽。为了研究材料的厚度和频率对吸波性能的影响，获得了具有不同厚度(1.0～5.5 mm)的 C_f、C_f/SiC/Ni 和 C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料的 R_L 曲线，如图 7 所示。从图 7 可以看出，C_f 厚度为 1.0～5.5 mm 的 R_L 值皆大于–10 dB，吸波性能较差(图 7a)。C_f/SiC/Ni 复合材料厚度为 1.5 mm 时，在 8.20 GHz 处最小 R_L 值为–14.61 dB，有效吸收带宽仅为 0.23 GHz；厚度为 2.0 mm 时，在 11.83 GHz 的最小 R_L 值为–11.36 dB，有效吸收带宽为 1.30 GHz (图 7b)。而 C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料厚度为 1.5 mm 时，在 12.40 GHz 处最小 R_L 值为–19.10 dB，有效吸收带宽仅为 0.78 GHz；厚度为 2.0 mm 时，在 9.10 GHz 处最小 R_L 值为–34.14 dB，有效吸收带宽增加到 2.18 GHz (8.20～10.38 GHz)，吸波性能显著提高(图 7c)。

与 C_f/SiC/Ni 复合材料相比，C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料的吸波性能显著提高，有效吸收带宽明显增加，这表明将 $MoSi_2$ 引入 C_f/SiC/Ni 复合材料中可有效改善吸波性能：首先，除了 SiC 纳米线和碳纤维、SiC 纳米线和石蜡基质的界面、还增加了 SiC 纳米线和 $MoSi_2$，$MoSi_2$ 和石蜡基质的界面，



ε' and ε'' are the real and imaginary parts of the complex dielectric constants, respectively; μ' and μ'' are the real and imaginary parts of complex magnetic permeability, respectively.

图 6 C_f、C_f/SiC/Ni 和 C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料的电磁参数

Fig. 6 Electromagnetic parameters of C_f, C_f/SiC/Ni and C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni composites

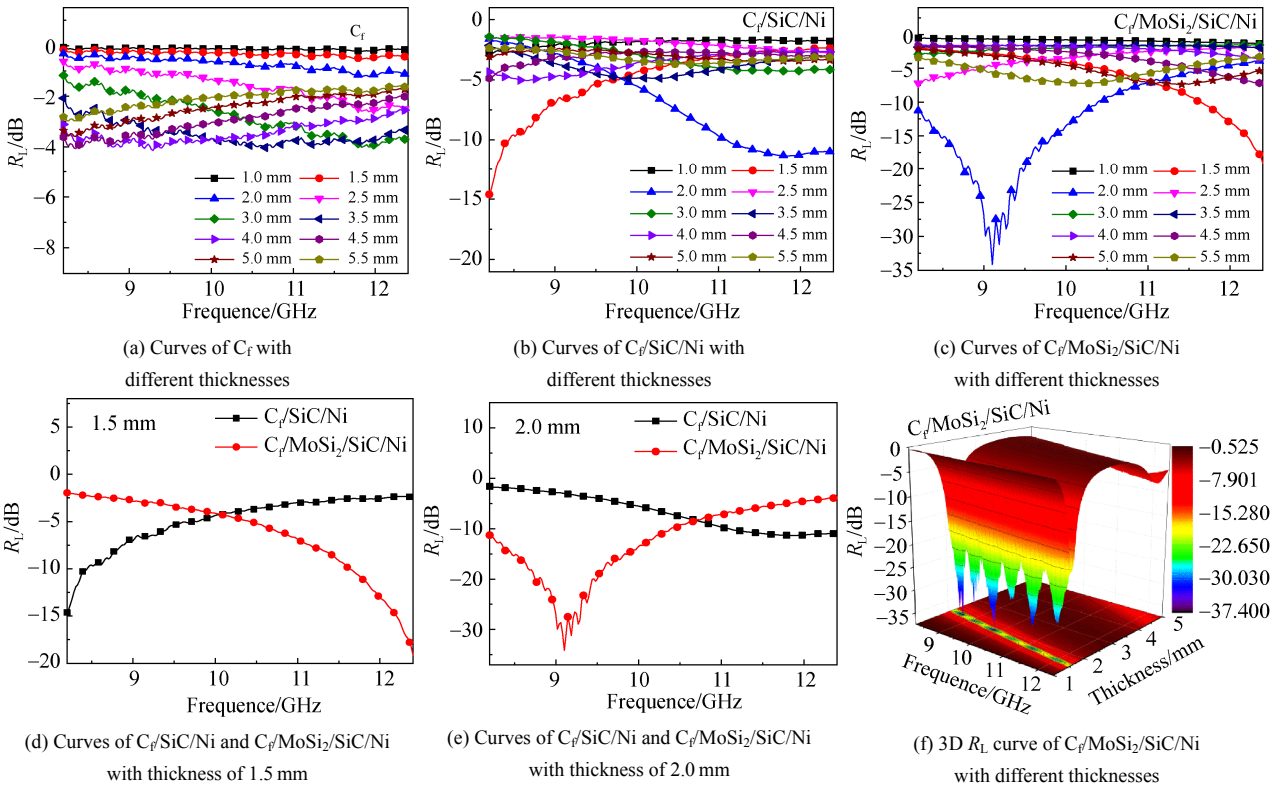


图 7 C_f 和 C_f/SiC/Ni 和 C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料在不同厚度下的反射损耗(R_L)曲线及 C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料在不同厚度 R_L 的 3 维(3D)图

Fig. 7 Reflection loss (R_L) curves of C_f, C_f/SiC/Ni and C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni composites at different thicknesses, and 3D R_L curve of C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni composite

增强了界面极化损耗。其次，分布在 SiC 纳米线中的 $MoSi_2$ 增加了材料的导电路径，增加导电网络，增强了电导损耗。此外，SiC 纳米线的缺陷和高纵横比可以产生空间电荷极化和弛豫，导致偶极极化损耗增加。最后，碳纤维具有良好的导电性，与 SiC 纳米线的结合也可以增加微波衰减。因此，$MoSi_2$ 增强了材料的界面极化损耗和电导损耗，改善了 C_f/SiC/Ni 复合材料的电磁波吸收性能。

表 1 为 C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料与文献中报道的其他碳纤维基复合材料的吸波性能比较。从表 1 可以看出，与最近报道的其他基于碳纤维的材料相比，C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料在相当薄的厚度下表现出优异的吸波性能，这表明 C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合吸收剂在开发轻质层薄电磁波吸收涂层方面具有发展前景。

表 1　本工作和其他文献报道的不同吸收剂材料的电磁波吸收性能

Table 1　Electromagnetic wave absorption properties of different absorbent materials in this work and other references

Absorbent material	Thickness/mm	Minimum R_L/dB	Frequency/GHz	Effective absorption bandwidth/GHz	Reference
SiC_{NW}/C_f	2.0	–21.50	7.70	2.40	[24]
C_f/FeCo/CuO	1.6	–47.60	9.60	<1.00	[28]
SiC_{NW}–C_f/LAS	3.0	–37.80	7.20	<2.00	[29]
C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni	2.0	–34.14	9.10	2.18	This work

NW is nanowire; LAS is lithium-ealuminum-esilicate.

3　结论

1) 用水热反应–烧结法成功制备了 C_f/SiC/Ni 和 C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料。在 C_f/SiC/Ni 复合材料中引入 $MoSi_2$，可促进 SiC 纳米线的生长，使其生长更致密且分布更均匀。SiC 纳米线服从气–固–液生长机理。SiC 纳米线的尺寸效应和界面极化有助于提高复合材料的吸波性能。

2) C_f/SiC/Ni 和 C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料的厚度为 1.5 mm 时，分别在 8.20 GHz 和 12.40 GHz 处具有最小反射损耗–14.61 和–19.10 dB，有效吸收带宽分别为 0.23 和 0.78 GHz。C_f/SiC/Ni 和 C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料厚度为 2.0 mm 时，分别在 11.83 和 9.10 GHz 处获得最小反射损耗–11.36 和–34.14 dB，有效吸收带宽分别达 1.30 和 2.18 GHz。

3) $MoSi_2$ 可有效改善 C_f/SiC/Ni 复合材料的结构及吸波性能，C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料吸波性能显著增强。C_f/$MoSi_2$/SiC/Ni 复合材料可在相对薄的厚度下表现出优异的性能，在开发轻质层薄电磁波吸收涂层方面具有良好的发展前景。

参考文献:

[1] JIANG Y, CHEN Y, LIU Y J, et al. Lightweight spongy bone-like graphene@SiC aerogel composites for high-performance microwave absorption[J]. Chem Eng J, 2018, 337: 522–531.

[2] LI Z M, YANG Z, ZHANG M L, et al. Dielectric properties of Al-doped Ti_3SiC_2 as a novel microwave absorbing material[J]. Ceram Int, 2017, 43: 222–227.

[3] QIU J, WU X Y, QIU T T. High electromagnetic wave absorbing performance of activated hollow carbon fibers decorated with CNTs and Ni nanoparticles[J]. Ceram Int, 2016, 42: 5278–5285.

[4] 武志红, 李好婕, 张聪, 等. 竹炭/SiC复合材料结构及其吸波性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(1): 150–155.
WU Zhihong, LI Yujie, ZHANG Cong, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(1): 150–155.

[5] 丁冬海, 王晶, 周盼, 等. 模板辅助燃烧合成ZrB_2/Al_2O_3复合纤维及其吸波性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(9): 1222–1227.
DING Donghai, WANG Jing, ZHOU Pan, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(9): 1222–1227.

[6] YANG H B, Ye T, Lin Y, et al. Microwave absorbing properties of the ferrite composites based on grapheme[J]. J Alloy Compd, 2016, 683: 567–574.

[7] LIU F, LI Z P, DING Y, et al. Influence of wastewater sludge pyrolysis char as dopants on the microstructure and electromagnetic wave absorbing properties of iron deficient Mn-Zn ferrite ($Zn_{0.75}Mn_{0.75}Fe_{1.5}O_4$) based on microwave induced sintering method[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2017, 126: 201–208.

[8] BHATTACHARYA P, DAS C K. *In situ* synthesis and characterization of $CuFe_{10}Al_2O_{19}$/MWCNT nanocomposites for supercapacitor and microwave-absorbing applications[J]. Ind Eng Chem Res, 2013, 52: 9594–9606.

[9] VELHAL N, PATIL N D, KULKARNI G, et al. Electromagnetic shielding, magnetic and microwave absorbing properties of polypyrrole/$Ba_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ composite synthesized *via in-situ* polymerization technique[J]. J Alloy Compd, 2019, 777: 627–637.

[10] WANG Y, ZHANG W Z, WU X M, et al. Conducting polymer coated metal-organic framework nanoparticles: Facile synthesis and enhanced electromagnetic absorption properties[J]. Synth Met, 2017, 228: 18–24.

[11] DING Q W, ZHANG M A, ZHANG C R, et al. Synthesis and absorbing mechanism of two-layer microwave absorbers containing polycrystalline iron fibers and carbonyl iron[J]. J Magn Magn Mater,

2013, 331: 77–81

[12] 陈文博, 肖鹏, 周伟, 等. 纳米SiC纤维改性短切碳纤维增强Si_3N_4陶瓷介电响应及吸波性能[J]. 复合材料学报, 2017, 11(34): 2530–2536.
CHEN Wenbo, XIAO Peng, ZHOU Wei, et al. Acta Mater Compos Sin (in Chinese), 2017, 11(34): 2530–2536.

[13] HOU C L, LI T H, ZHAO T K, et al. Electro-magnetic wave absorbing properties of multiwall carbon nanotube/Fe_3O_4 hybrid materials[J]. New Carbon Mater, 2013, 28(3): 184–190.

[14] SONG ZM, LIU X F, SUN X, et al. Alginate-templated synthesis of CoFe/carbon fiber composite and the effect of hierarchically porous structure on electromagnetic wave absorption performance[J]. Carbon, 2019, 5: 36–45.

[15] 李永波, 黄成亮, 曲发增, 等. 碳纤维吸波材料研究现状及展望[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(11): 3228–3231.
LI Yongbo, HUANG Chengliang, QU Fazeng, et al. Bull Chin Ceram Soc(in Chinese), 2015, 34(11): 3228–3231.

[16] FARID M A, SINA J, RASOUL S. Fabrication of microwave absorbing Fe_3O_4/MWCNTs@CFs nanocomposite by means of an electrophoretic codeposition process[J]. Synth Met, 2019, 250: 20–30.

[17] LIU Y, ZHANG Z Q, XIAO S T, et al. Preparation and properties of cobalt oxides coated carbon fibers as microwave-absorbing materials[J]. Appl Surf Sci, 2011, 257: 7678–7683.

[18] CHEN L Q, YIN X W, FAN X M. Mechanical and electromagnetic shielding properties of carbon fiber reinforced silicon carbide matrix composites[J]. Carbon, 2015, 95, 10–19.

[19] WEI Y S, YUE J L, TANG X Z, et al. Enhanced microwave-absorbing properties of FeCo magnetic film-functionalized silicon carbide fibers fabricated by a radio frequency magnetron method[J]. Ceram Int, 2017, 43: 16371–16375.

[20] 高文, 冯志海. 涂层改性碳纤维复合材料的微波性能研究[J]. 宇航材料工艺, 2000, 30(5): 53–57.
GAO Wen, FENG Zhihai. Aerospace Mater Thchnol(in Chinese), 2000, 30(5): 53–57.

[21] 欧阳国恩. 碳化硅-碳功能纤维[J]. 功能材料, 1994, 25(4): 300–305.
OUYANG Guoen. J Funct Mater(in Chinese), 1994, 25(4): 300–305.

[22] HAN M K, YIN X W, HOU Z X, et al. Flexible and thermostable graphene/SiC nanowire foam composites with tunable electromagnetic wave absorption properties[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9: 11803–11810.

[23] GUO C C, CHENG L F, YE F, et al. Synthesis and characterization of carbon-poor SiC nanowires *via* vapor–liquid–solid growth mechanism[J]. Ceram Int, 2019, 45: 6440–6446.

[24] WU R B, YANG Z H, FU M S, et al. *In-situ* growth of SiC nanowire arrays on carbon fibers and their microwave absorption properties[J]. J Alloy Compd, 2016, 687: 833–838.

[25] 王兵. 分级结构纳米金属氧化物/碳化硅超细纤维的制备及性能研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2005, 76–80.
WANG Bing. Fabrication and properties of hierarchical nanostrucrured metal oxides/silicon carbide ultrathin fibers (in Chinese, dissertation). Changsha: National Unirersity of Defense Technology, 2015, 76–80.

[26] ZHANG W D, ZHANG X, WU H J, et al. Impact of morphology and dielectric property on the microwave absorbing performance of MoS_2-based materials[J]. J Alloys Compounds, 2018, 751: 34–42.

[27] JAGDEES P, ASHWANI K S, KRISHNA K H, et al. Electromagnetic interference shielding effectiveness in 3D flower-like MoS_2-rGO/gadolinium-doped nano-composites[J]. J Alloy Compd, 2019, 788: 861–872.

[28] WAN Y Z, CUI T, XIAO J, et al. Engineering carbon fibers with dual coatings of FeCo and CuO towards enhanced microwave absorption properties [J]. J Alloy Compd, 2016, 687: 334–341.

[29] XIA L, ZHANG X Y, YANG Y N, et al. Enhanced electromagnetic wave absorption properties of laminated SiC_{NW}-C_f/lithium-ealuminum-esilicate (LAS) composites[J]. J Alloy Compd, 2018, 748: 154–162.