

Zr 对聚合物衍生硅硼碳氮陶瓷显微结构和电磁波吸收性能的影响

胡书豪, 陈平安, 李享成, 朱颖丽, 朱伯铨

(武汉科技大学, 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 高温电磁材料与结构教育部重点实验室, 武汉 430081)

摘 要: 聚合物衍生 SiBCN 陶瓷具有良好的分子结构可设计性与高温抗氧化性, 是一种极具发展前景的高温电磁波吸收材料。本工作通过向聚硼硅氮烷(PBSZ)中添加锆, 制备出了具有多种电介质晶体和非均匀相界面的 SiZrBCN 复合陶瓷。结果表明, 当热处理温度为 1 600 °C 时, 陶瓷内部原位生成大量 Zr_2CN 、SiC、 Si_3N_4 和石墨碳等晶体。电介质中偶极子转向极化与界面极化协同作用增强了材料对电磁波的吸收能力, 使 Zr 添加量为 5% (质量分数) 的 SiZrBCN 陶瓷具有最优异的电磁波吸收性能, 当厚度为 2.5 mm 时陶瓷的最小反射损耗在 7.8 GHz 达到 -21.8 dB。本工作为调控 SiZrBCN 陶瓷显微结构并增强其电磁波吸收性能提供了新的途径。

关键词: 聚合物衍生硅硼碳氮陶瓷; 电介质晶体; 极化损耗; 电磁波吸收性能

中图分类号: TQ175.1+3 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)06-1942-11

网络出版时间: 2024-05-23



随着无线通讯与信息技术的快速发展, 电子设备与通讯设施产生的电磁波会对人体健康与生活环境造成严重损害。电磁波吸收材料能够将电磁波转化为热量或其他形式的能量, 对减少电磁波污染起到重要作用, 因此电磁波吸收材料受到广泛关注^[1-3]。

电磁波吸收材料主要分为磁性材料和电介质材料。磁性材料如铁氧体与磁性金属等, 其电磁损耗特性会随着温度的升高逐渐降低甚至消失; 而电介质材料如碳材料(碳纳米管, 石墨碳等)、氧化物陶瓷(氧化锌, 氧化锡等)、碳化硅等, 在高温下存在易氧化和阻抗失配等问题。因此迫切需要研制高温下具有强电磁损耗特性的新型电介质材料^[4-5]。

聚合物衍生硅硼碳氮(SiBCN)陶瓷具有优异的耐腐蚀性与高温抗氧化性, 有望成为一种可在恶劣环境下应用的电磁波吸收材料^[6-7]。聚合物衍生 SiBCN 陶瓷前驱体是一类主链以 Si—N、B—N 和 Si—N—B—C 为重复单元的液态聚合物, 经过高温裂解后, 前驱体转变为非晶 SiBCN 陶瓷; 随着热处

理温度升高, 非晶陶瓷内部生成 Si_3N_4 、SiC、BN 和石墨碳等晶体相^[8]。然而, 纯相 SiBCN 陶瓷的介电常数和电导率较低, 对电磁波的吸收能力较差。

目前, 常采用原位生成或外加高电磁损耗相的方式来提高 SiBCN 陶瓷对电磁波的吸收能力。Ye 等^[9]向 SiBCN 陶瓷前驱体中添加 SiC 纳米颗粒, 通过增强极化损耗, 使陶瓷的最小反射损耗(RL_{min})达到 -23.23 dB; Li 等^[10]通过掺杂 Fe, 在 SiBCN 陶瓷中原位生成了石墨与 SiC 等电介质晶体, 构建了多重异质界面, 增强了界面极化损耗与电导损耗, 使 RL_{min} 达到了 -34.28 dB。Liu 等^[11]将纤维素加入到聚硼硅氮烷中, 热解后得到了富含碳纳米纤维的 SiBCN 陶瓷, 由于碳纳米纤维良好的导电性, 且富含大量缺陷, 在电导损耗与极化损耗共同作用下, 复合陶瓷最小反射损耗为 -20.0 dB, 因此, 在 SiBCN 陶瓷中提高电磁损耗相含量能够增强其电磁波吸收能力。

良好的阻抗匹配特性能够使更多电磁波进入陶瓷内部, 减少表面反射, 增强材料的电磁波吸收性能。Song 等^[12]在聚硼硅氮烷侧链中接枝 Hf, 经过

收稿日期: 2023-09-14。 修订日期: 2023-11-14。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51972242); 湖北省自然科学基金创新群体项目(2020CFA038); 湖北省重点研发计划项目(2020BAA028); 湖北省重大项目(2023BAA003)和湖北省青年拔尖人才培养计划。

第一作者: 胡书豪(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 陈平安(1986—), 男, 博士, 副教授。

李享成(1978—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-09-14. Revised date: 2023-11-14.

First author: HU Shuhao (1999—), male, Master candidate.

Correspondent author: CHEN Pingan (1986—), male, Ph.D., Associate Professor.

LI Xiangcheng (1978—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: pinganchen@wust.edu.cn;

lixiangcheng@wust.edu.cn

热处理后,在 SiBCN 陶瓷中原位生成的 HfB_2 抑制了 SiC 的生长,增加了 Si_3N_4 的含量,提高了陶瓷的阻抗匹配特性,使 $\text{RL}_{\min}$ 达到 -56.71 dB。Song 等^[13]向 SiBCN 陶瓷中加入 HfO_2 ,增强了 SiBCN 陶瓷的界面极化与缺陷极化能力,提高了基体的阻抗匹配性,使 $\text{RL}_{\min}$ 达到 -45.26 dB。Long 等^[14]制备了 SiZrBCN 陶瓷,随着 Zr 含量增加, SiC 的生成量减少,陶瓷内部 Si_3N_4 含量增加。因此,在 SiBCN 陶瓷中引入 Hf/Zr 能够抑制 SiC 生成并提高 Si_3N_4 的含量,从而提高陶瓷的阻抗匹配特性,为提高电介质陶瓷对电磁波的吸收能力提供一种新的研究思路。

本工作在聚合物衍生 SiBCN 陶瓷前驱体中引入 Zr,制备出了 SiZrBCN 复合陶瓷,分析了 Zr 在前驱体中的接枝位点,研究了 Zr 添加量对 SiZrBCN 复合陶瓷的物相组成和显微结构的演变规律,探讨了不同物相组成对 SiZrBCN 陶瓷电磁波吸收性能的影响。陶瓷内部原位生成的 Zr_2CN 、石墨碳等电介质晶体通过电导损耗与极化损耗增强了 SiZrBCN 陶瓷对电磁波的吸收能力,当厚度为 2.5 mm 时陶瓷的 $\text{RL}_{\min}$ 在 7.8 GHz 达到 -21.8 dB,表明 SiZrBCN 陶瓷是良好的电磁波吸收材料。

1 实验

1.1 原料

四氢呋喃(THF,色谱纯,上海易恩化学技术有限公司)、甲基二氯硅烷(DCMS,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、甲基乙烯基二氯硅烷(DCMVS,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、硼烷二甲基硫醚络合物(2.0 M solution in THF,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、六甲基二硅氮烷(HMDZ,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、氯化锆(ZrCl_4 , 99.9%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。

1.2 SiZrBCN 陶瓷的制备

通过控制 ZrCl_4 的添加量,制备了一系列不同 Zr 含量的聚硼硅氮烷。将 PBSZ 中 Zr 添加量为 0、5% (质量分数)与 10% 的样品分别命名为样品 Z0、样品 Z5 与样品 Z10。

在冰浴条件下,分别将 THF (280 mmol)、DCMVS (150 mmol)和 $(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ (250 mmol)注入三颈圆底烧瓶中充分搅拌 24 h,得到中间体二氯甲基甲硅烷基乙基硼烷(TDSB)。再依次向 TDSB 中加入 DCMS (180 mmol)和 HMDZ (450 mmol),并搅拌 24 h。随后将三颈烧瓶升温至 110 °C 并保温 4 h,再缓

慢升温至 170 °C 并保温 4 h,得到透明液体。对上述产物进行减压蒸馏并重复 3 次,获得 PBSZ。再将 ZrCl_4 (12.5 mmol)加入到 PBSZ 中升温至 80 °C,搅拌 12 h 并减压蒸馏,最终获得米白色前驱体,命名为样品 Z5。重复上述实验,分别制备出样品 Z0、样品 Z5 与样品 Z10。实验全程在 Ar 保护气氛下进行。

将所得样品 Z0、样品 Z5 与样品 Z10 以 2 °C 的速率升温至 280 °C 并保温 2 h,以做固化处理,再将固化后的样品在 N_2 气氛下,以 5 °C 的速率升温至 1 600 °C,保温 2 h,得到样品 Z0-1600、样品 Z5-1600 与样品 Z10-1600。

1.3 样品表征

通过 VERTEX70 型 Fourier 红外光谱仪研究 SiBCN 陶瓷前驱体的化学键与基团组成。通过 X'Pert MPD Pro 型 X 射线衍射仪研究 SiBCN 陶瓷的物相组成,测试条件: Cu 为阳极靶材, K_α 射线为辐射源,电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA,扫描范围(2θ)为 10°至 90°。SiBCN 陶瓷的化学键组成通过 ESCALAB250XI 型 X 光电子能谱仪进行分析。通过 Apreo S HiVac 型扫描电子显微镜与 TalosF200X 型透射电子显微镜研究 SiBCN 陶瓷的显微结构。采用 Keysight E5071C 型矢量网络分析仪测试陶瓷的电磁参数。

2 结果与讨论

2.1 Zr 添加对 PBSZ-Zr 化学键的影响

图 1 为 PBSZ-Zr 的 FT-IR 光谱。由图 1a 可见,在 3 378、2 854、2 127 cm^{-1} 和 1 463 cm^{-1} 附近是 N—H、C—H、Si—H 和 B—C 键的特征峰;如图 1b 所示,在 1 251、1 161 cm^{-1} 和 895 cm^{-1} 附近是 Si—CH₃、N—H 和 Si—N—Si 的特征峰;样品 Z5、样品 Z10 在 2 133 cm^{-1} 和 1 149 cm^{-1} 附近是 Si—Zr 和 N—Zr 的特征峰。结果表明,样品 Z5 和样品 Z10 在 2 133 cm^{-1} 和 1 149 cm^{-1} 处产生了 Si—Zr 和 N—Zr 键。表明 ZrCl_4 与 PBSZ 的反应发生在 N—H/Si—H 取代基上,生成 Si—Zr 和 N—Zr 键。

2.2 Zr 添加对 SiZrBCN 陶瓷物相组成与显微结构的影响

为了分析添加 Zr 对 SiZrBCN 陶瓷物相组成的影响,测试了 SiZrBCN 陶瓷的 X 射线衍射谱(XRD),如图 2 所示。由图 2 可见,当热处理温度为 1 600 °C 时,样品 Z0-1600 中存在 SiC、 Si_3N_4 与石墨碳的衍射峰,随着 Zr 添加量的增加,样品 Z5-1600 与样品 Z10-1600 中出现 Zr_2CN 的衍射峰, Si_3N_4 与石墨碳

的衍射峰强度均有所增加。Zr 会抑制 Si_3N_4 向 SiC 的转变, 促进 Si_3N_4 、 Zr_2CN 和石墨碳的生成, Si_3N_4

向 SiC 的转变过程如式(1)所示^[14]:

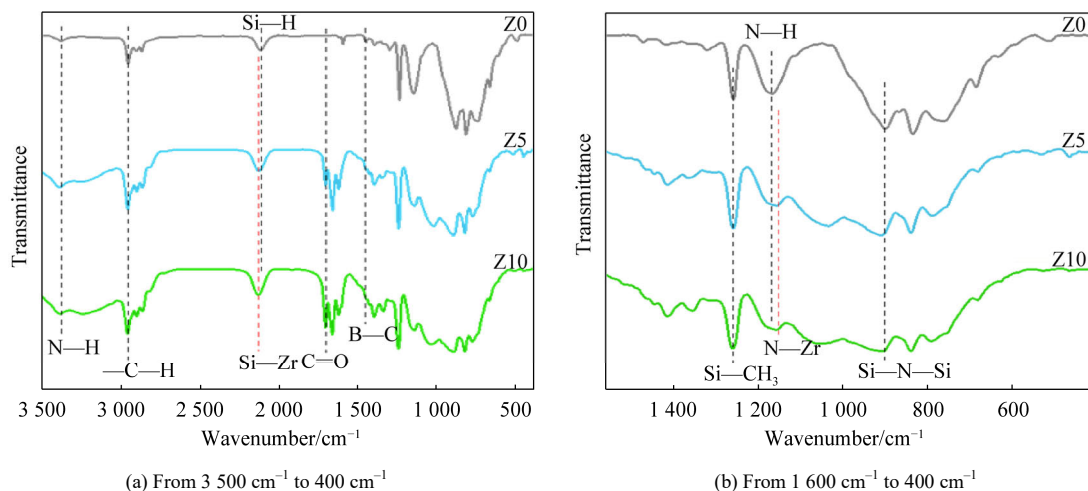
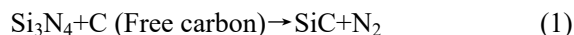


图1 PBSZ-Zr 的 FT-IR 光谱

Fig. 1 FT-IR plots of PBSZ-Zr

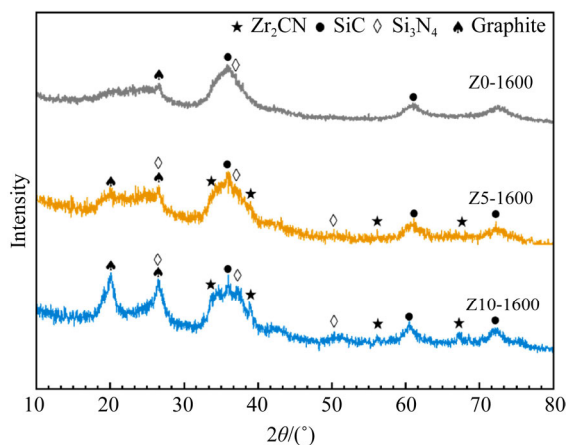


图2 SiZrBCN 陶瓷经 1600 °C 热处理后的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of SiZrBCN ceramics at 1600 °C

图3为 SiZrBCN 陶瓷的 XPS 谱。其中, Si 2p 轨道被分为 3 个峰, 这些峰的峰值分别位于 100.6、101.7 eV 和 102.9 eV, 分别对应 Si—C 键、Si—N 键和 Si—O 键^[15]。图 3b 中 B 1s 轨道属于 190.4 eV 的 B—N 与 192.5 eV 的 B—O。在图 3c 中, C 的 1s 轨道对应 4 个特定的峰可分为位于 283.1 eV 的 C—Zr, 位于 284.8 eV 的 C—C, 位于 285.7 eV 的 C—N 与 289.2 eV 的 C—O^[15]。图 3d 中 N 的 1s 轨道归属于 397.6 eV 的 N—Si, 398.2 eV 的 N—B^[16]。图 3e 中 Zr 的 3d 轨道归属于 182.7 eV 的 Zr—N, 181.9 eV 的 Zr—Si 与 181.4 eV 的 Zr—C^[12]。结合表 1 可知, 样品中的 Si—N 键含量最多, Si—C 键次之, Si—O 键含量最少, 说明样品中的 Si 主要与 N 结合生成

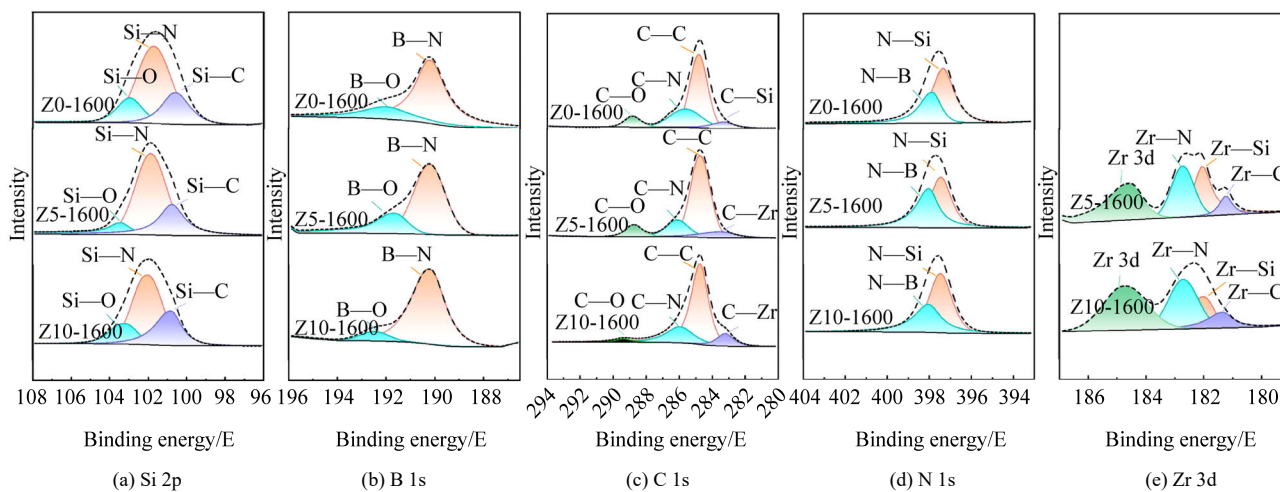


图3 经 1600 °C 热处理后 SiZrBCN 陶瓷的 XPS 谱

Fig. 3 XPS spectra of the SiZrBCN ceramics at 1600 °C

表 1 SiZrBCN 陶瓷 XPS 谱中各键占比的计算值

Table 1 Calculated values of the proportion for each bond in the XPS spectra of SiZrBCN ceramics

Sample No.	Calculated value/%				
	Si—N (Si 2p)	Si—C (Si 2p)	C—C (C 1s)	N—Si (N 1s)	N—B (N 1s)
Z0-1600	60.6	20.8	51.6	51.9	31.3
Z5-1600	68.2	22.5	65.7	50.8	47.4
Z10-1600	65.6	28.1	65.5	60.4	40.1

Si₃N₄; 从图 3b 和图 3d 与表 1 可以看出, N—Si 键含量明显高于 N—B 键含量, 说明 N 主要与 Si 生成 Si₃N₄, 只有少量 N 能够与 B 结合生成 BN。从图 3c 与表 1 可以看出, Zr 会使陶瓷中 C—C 键含量增加, 促进非晶碳向石墨碳转变, 提高陶瓷中碳的石墨化程度。由于 XPS 为表面元素结合能分析, 而陶瓷表面更容易被氧化, 易形成 SiO₂ 和 ZrO₂ 等氧化物。

采用 Raman 光谱研究 Zr 对 SiZrBCN 陶瓷中碳的演变规律影响, 如图 4 所示。在 1 344 cm⁻¹ 处是碳的 D 峰, 与缺陷和无定形碳有关。在 1 600 cm⁻¹ 处是碳的 G 峰, 与 sp² 杂化碳键有关^[17-18]。在 2 680 cm⁻¹ 处的 2D 峰表示相同能量声子的 2 次谷间散射, 在 2 930 cm⁻¹ 的 D+G 峰表示 D 峰与 G 峰的叠加^[15]。其中, D 峰与 G 峰的强度比(I_D/I_G)表示石墨结构的无序程度, 样品 Z0-1600 的 I_D/I_G 为 2.26 大于 2, 说明陶瓷基体中还存在较高含量的非晶碳。样品 Z5 与样品 Z10 的 I_D/I_G 分别为 1.92 与 1.86, 说明陶瓷内部非晶碳向石墨碳转化程度增加。3 组样品中石墨碳的平面内结晶尺寸(L_a)可由下列公式计算得到^[19-20]:

$$C_{(\lambda)} = C_0 + \lambda C_1 \quad (2)$$

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C_{(\lambda)}}{L_a} \quad (3)$$

式中: C_(λ) 为波长因子; C₀=12.6; C₁=0.03; λ 对应激光波长为 532 nm。根据式(1)和式(2)计算得到, 随着添加量的增加, 3 组样品石墨碳的平面内结晶尺寸从 1.50 nm 分别增大至 1.77 nm 和 1.82 nm。因此, 添加 Zr 能够促进 SiZrBCN 陶瓷中非晶碳向纳米晶石墨转化, 增大石墨碳的平面内结晶尺寸, 使陶瓷的石墨化程度提高。

为了研究 Zr 添加对 SiZrBCN 陶瓷显微形貌的影响, 使用扫描电子显微镜(SEM)观察了 SiZrBCN 陶瓷的微观结构, 如图 5 所示。从图 5a 和图 5b 可以看出, 样品 Z0-1600 整体呈现非晶状态, 无明显晶体生成。由图 5c 和图 5d 可以看出, 样品 Z5-1600 中有大量柱状物质生成, 结合能谱结果与 XRD 谱(图 2)结果, 柱状物质为 Si₃N₄。

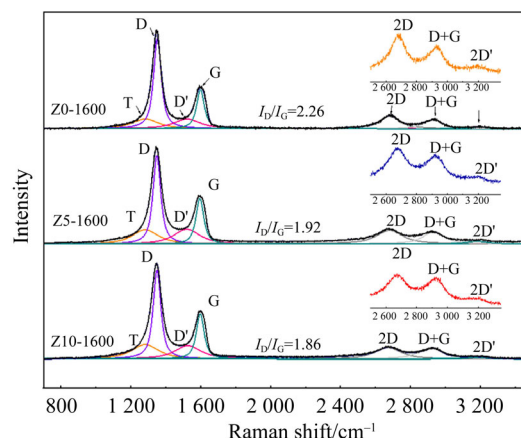


图 4 SiZrBCN 陶瓷的 Raman 光谱

Fig. 4 Raman spectra of SiZrBCN ceramics

为了进一步分析 Zr 添加对 SiZrBCN 陶瓷显微结构的影响, 采用 TEM 照片对 SiZrBCN 陶瓷进行表征。当热处理温度为 1 600 °C 时, 如图 6 所示。由图 6 可见, SiZrBCN 陶瓷基体中存在大尺寸晶粒, 其中, 晶面间距 $d=0.380$ nm 和 $d=0.329$ nm 的晶格条纹分别属于 Si₃N₄ 的 (300) 和 (200) 晶面, $d=0.252$ nm 的晶格条纹属于 SiCN, $d=0.335$ nm 的晶格条纹属于石墨碳的 (002) 晶面, $d=0.267$ nm 的晶格条纹属于 Zr₂CN 晶粒。当热处理温度为 1 600 °C 时, 在 SiZrBCN 陶瓷基体中会有 Zr₂CN、Si₃N₄ 和石墨等晶粒生成, 这与 XRD (图 2) 结果相对应。此外, Zr₂CN、Si₃N₄ 和石墨等晶粒的生成, 有助于增强陶瓷的界面极化能力。结合 XPS 谱(图 3)、Raman 光谱(图 4)和 SEM 照片(图 5), 表明锆的碳氮化物能够通过抑制 Si₃N₄ 与游离碳反应, 提高 Si₃N₄ 的含量, 改善 SiZrBCN 陶瓷的阻抗匹配性。同时, Zr 的加入能够促进石墨碳的生成, 通过石墨碳将各晶粒连接起来, 形成导电网络, 增强陶瓷对电磁波的吸收能力。

2.3 Zr 添加对 SiZrBCN 陶瓷电磁参数的影响

当电磁波由外界传播到物体表面时, 通常会伴随着反射、吸收和透射 3 个物理过程驱动电磁波与物质的相互作用^[21]。理想的吸波材料需要同时满足宽频吸收与高效吸收这 2 种特性, 即在电磁波入射到材料表面时可以使其最大限度的进入材料内部以减少电磁波的反射和透射, 同时当电磁波进入到材料内部时, 可以对电磁波进行有效的损耗或衰减^[22]。复介电常数 ϵ_r 是吸波材料的重要电磁参数, 对其进行优化将有利于材料对电磁波的高效吸收, 材料的复介电常数 ϵ_r 为复数, 可表示为^[23-24]:

$$\epsilon_r = \epsilon' - \epsilon'' \quad (4)$$

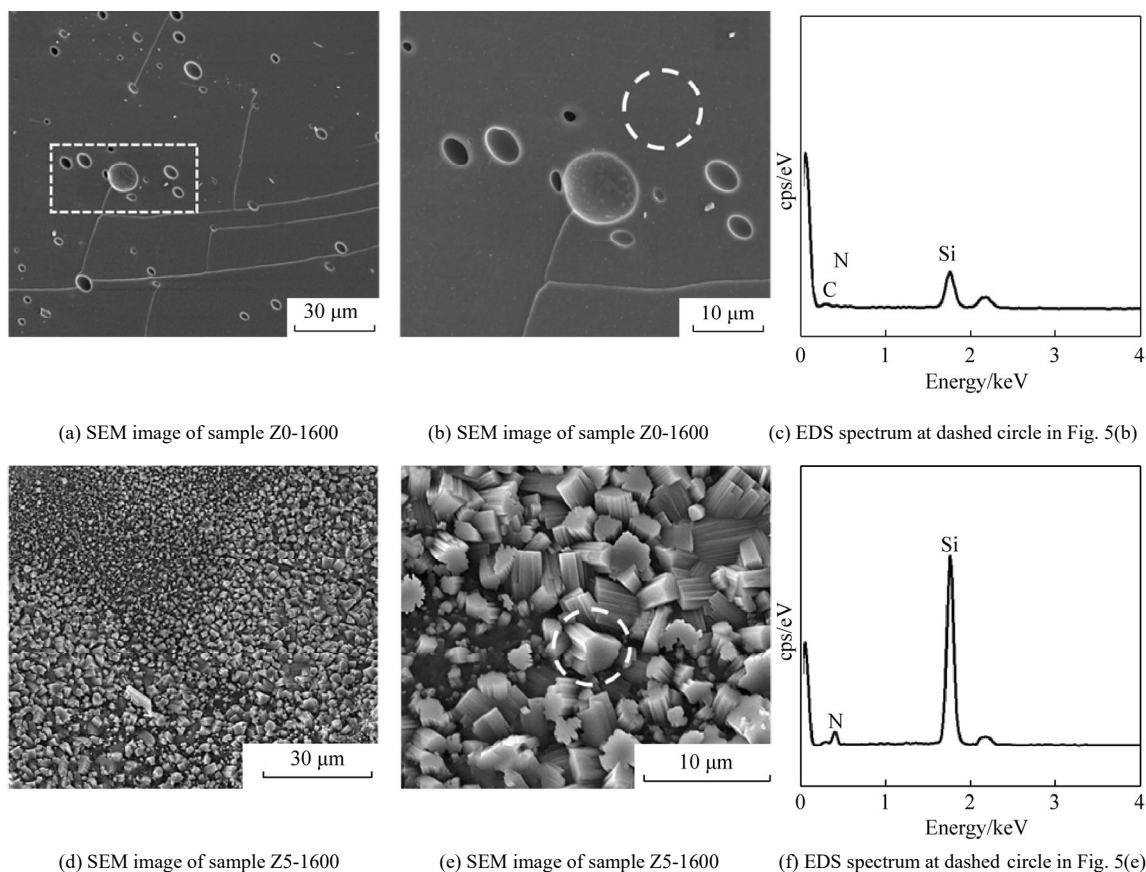


图5 SiZrBCN 陶瓷的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of SiZrBCN ceramics.

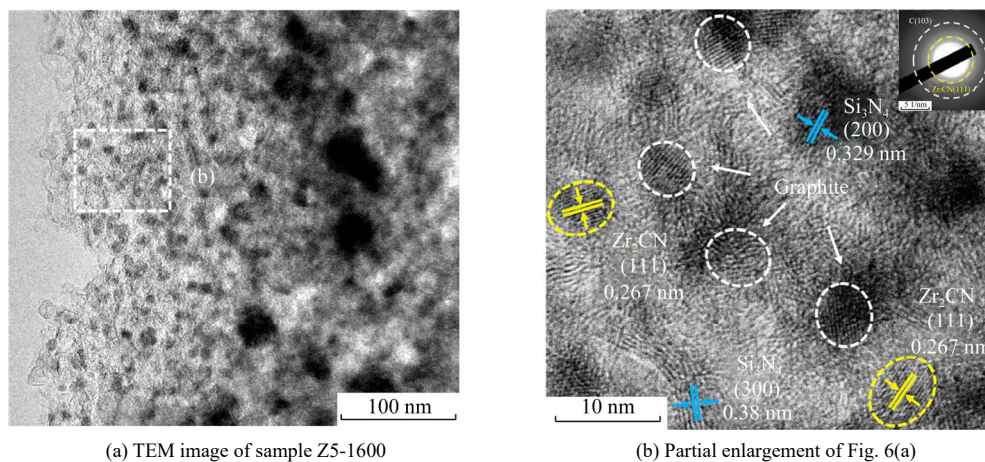


图6 SiZrBCN 陶瓷的 TEM 照片

Fig. 6 TEM images of SiZrBCN ceramics

其中： ϵ' 为复介电常数的实部，反映了吸波材料对电磁波的存储能力； ϵ'' 为复介电常数的虚部，反映了吸波材料对电磁波的损耗能力。

图 7a 和图 7b 为不同 Zr 添加量的 SiZrBCN 陶瓷在 1 600 °C 条件下热处理后的介电常数实部(ϵ')与介电常数虚部(ϵ'')。从图 7a 和图 7b 可以看出，随着 Zr 添加量的增加，陶瓷中介电常数实部和虚部不断增大， ϵ' 由 6.5 增加到 17.8， ϵ'' 由 1.0 增加到 7.9；样

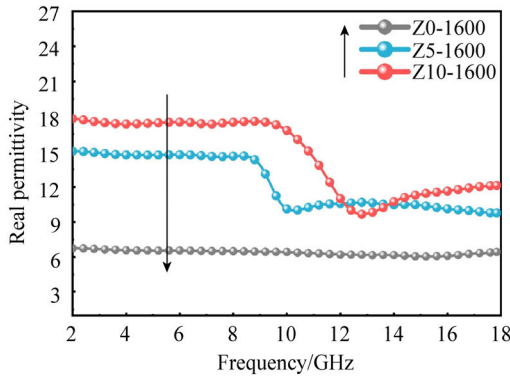
品 Z5 与样品 Z10 的 ϵ'' 均大于样品 Z0，表明 Zr 添加能够提高 SiZrBCN 陶瓷的 ϵ'' 。这是由于 Zr 促进了 Zr_2CN 和石墨碳等电介质晶体的生成，使陶瓷内部的晶体-晶体与晶体-非晶体界面增加，在电磁场作用下异质界面处的电荷不平衡，引起多重界面极化。此外，陶瓷中原位生成的 Zr_2CN 、石墨碳和 SiC 晶须中包含许多悬空键与晶格缺陷，这些悬空键与缺陷可视为极化中心与缺陷偶极子，引起弛豫极化

与缺陷极化,使 SiZrBCN 陶瓷具有较高的 ε'' 值,吸收更多入射电磁波^[25]。

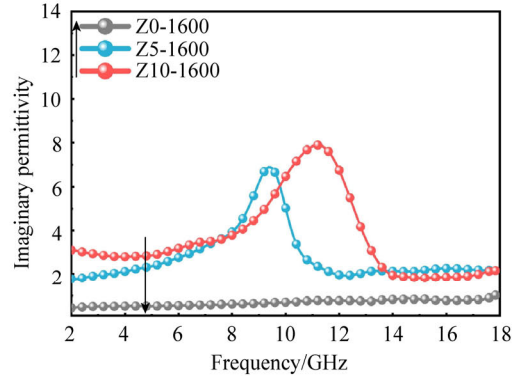
良好的电磁波吸收材料需要有较低的实部以及较高的虚部,为了同时考虑 ε' 与 ε'' ,由此引入损耗正切值的概念,采用损耗正切值来表示损耗的大小^[26-27]: $\tan\delta_e = \varepsilon''/\varepsilon'$, 其中: $\tan\delta_e$ 为介电损耗正切值,在一般情况下,材料的损耗正切值越大,代表其虚部越大或实部越小,材料对电磁波的损耗能力越强。

良好的阻抗匹配是保证材料吸波性能的首要条件,是设计吸波材料时需遵循的第一原则。材料的阻抗匹配系数是衡量阻抗性能的参数,对于无磁性介电材料,阻抗匹配系数由式(5)计算^[28-29]:

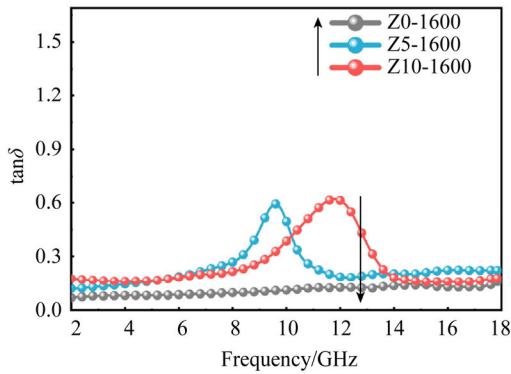
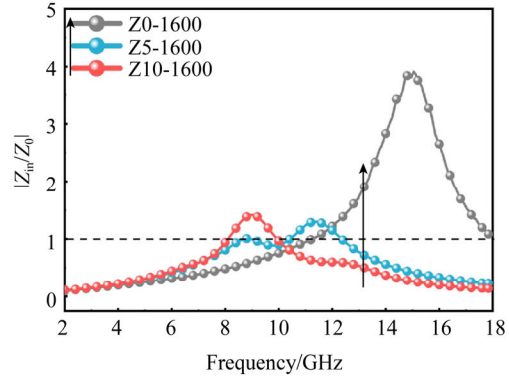
$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r} \tanh \frac{j2\pi f d \sqrt{\mu_r \varepsilon_r}}{c}} = \sqrt{\frac{1}{\varepsilon' - \varepsilon''} \tanh \frac{j2\pi f d \sqrt{\varepsilon' - \varepsilon''}}{c}} \quad (5)$$



(a) Real permittivity



(b) Imaginary permittivity

(c) Tan δ 

(d) Impedance matching

图 7 SiZrBCN 陶瓷的介电常数

Fig. 7 Permittivities of the SiZrBCN ceramics

Cole-Cole 图可以描述样品复介电常数的实部与虚部之间随频率变化的曲线关系图,利用 Cole-Cole 图可以进一步分析样品的电磁波吸收性能,与 Debye 理论相关,Debye 理论描述的介电常数可表示如下^[30]:

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

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (7)$$

其中: Z_{in} 为材料或自由空间界面处的输入阻抗; Z_0 为自由空间的特征阻抗; f 为 EMW 的频率; d 为厚度; c 为真空中光速。当材料的阻抗匹配越接近 1 时,表明其具有更加优异的阻抗匹配性。

图 7c 和图 7d 为不同 Zr 添加量的 SiZrBCN 陶瓷经 1 600 °C 热处理后的损耗角正切以及阻抗匹配 (2 mm 厚度下)。从图 7c 和图 7d 可以看出,样品 Z0-1600 的损耗角正切值较低且阻抗匹配失衡;随着 Zr 添加量的增加,样品 Z5-1600 与 Z10-1600 的损耗角正切值与阻抗匹配性均得到提高,相比于样品 Z0-1600 和 Z10-1600,样品 Z5-1600 的阻抗匹配更接近 1,表明 Zr 添加量为 5% 的样品具有最优的阻抗匹配效果,而样品 Z10-1600 由于 Zr 添加量增加导致陶瓷内部导电相含量过高,阻抗匹配性变差。因此,添加适量的 Zr 能够改善样品的阻抗匹配,增强 SiZrBCN 陶瓷对电磁波的吸收能力。

$$(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2})^2 + (\epsilon'')^2 = (\frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2})^2 \quad (8)$$

式中： $\omega = 2\pi f$ ，为电磁波的角频率； ϵ_s 为静电介电常数； $\epsilon_\infty = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \epsilon$ 为高频极限下的介电常数。由式(6)~式(8)可知，Cole–Cole 图为半圆，且每拥有 1 个半圆框架，就代表有 1 个 Debye 弛豫过程，这与 Debye 理论的偶极子极化弛豫现象相符合^[31–32]，其中，曲率半径较大的半圆说明弛豫时间分布广，

曲率半径小的半圆说明弛豫时间分布窄^[33–34]。样品的 ϵ' 与 ϵ'' 关系如图 8a~图 8c 所示，对比样品 Z0-1600，样品 Z5-1600 与 Z10-1600 的 Cole–Cole 曲线皆存在曲率半径较大的半圆，表明在交变电场的作用下存在多重弛豫极化且弛豫时间分布广，这些弛豫极化损耗是由不同相界面引起的，如石墨碳与 SiC、石墨碳与锆的碳氮化物、SiZrBCN 陶瓷与石蜡的界面等^[20]。

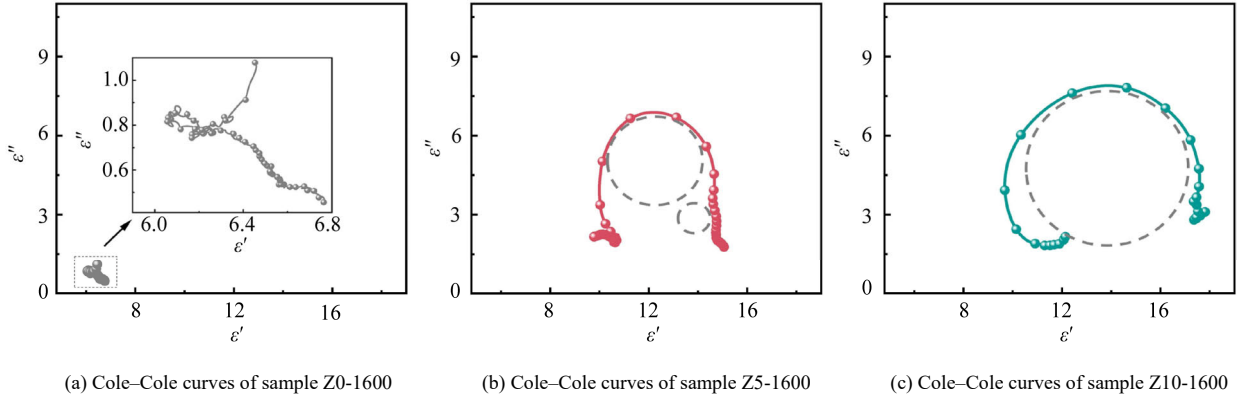


Fig. 8 Cole–Cole curves of the SiZrBCN ceramics

图 8 SiZrBCN 陶瓷的 Cole–Cole 图

Fig. 8 Cole–Cole curves of the SiZrBCN ceramics

为了更直观的评价吸波材料的损耗强度特性，可采用反射损耗(RL)来表示。在金属背板模型下，透射电磁波能量为 0，因此电磁波在材料内部只能被反射或损耗^[35]。

$$RL = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (9)$$

由式(9)可知，RL 的值越小，被反射的电磁波的比例就越小，被损耗的电磁波比例就越大。当 RL 的值小于 -10 dB 时，电磁波入射到材料内部时有 90% 以上被损耗，因此将 RL 值小于 -10 dB 的频段定义为有效损耗带宽(EAB)^[36–37]。

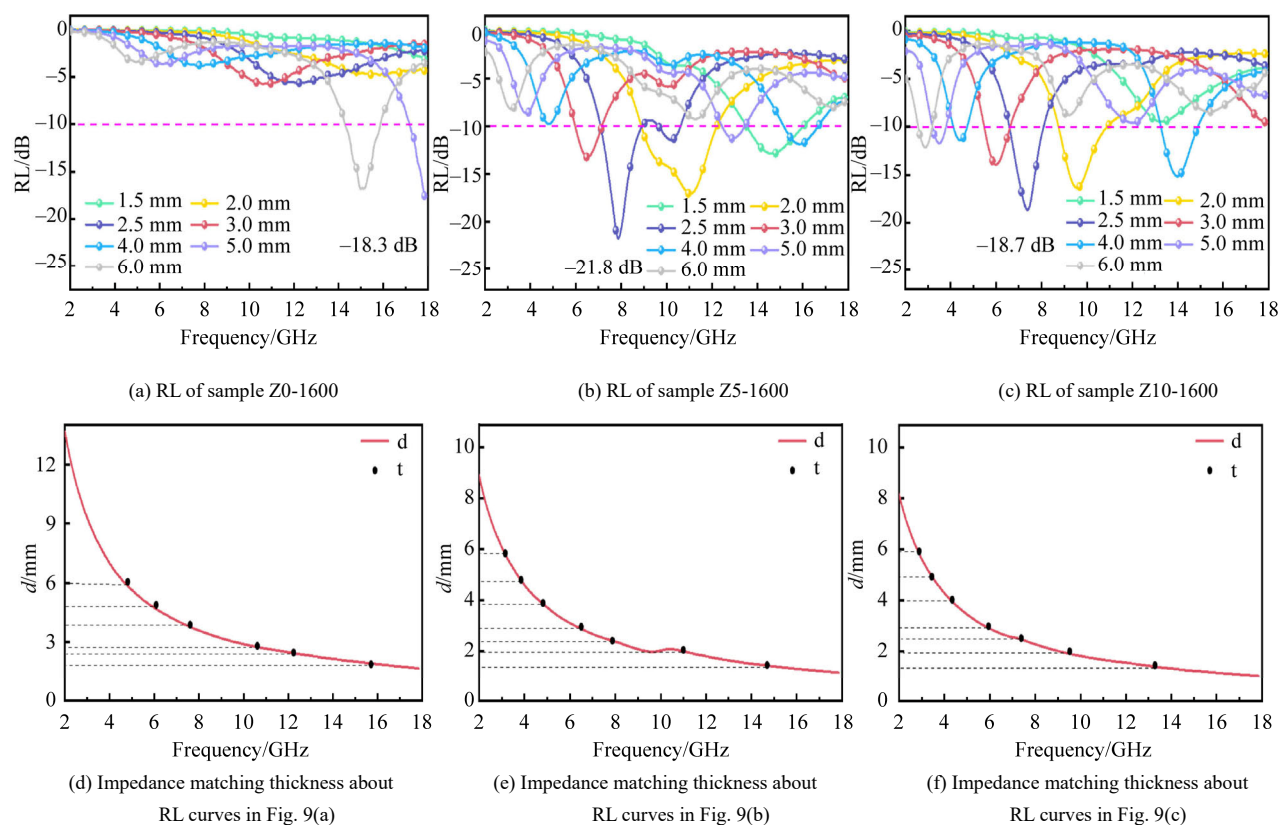
利用电磁参数计算得到了样品 Z0、样品 Z5 和样品 Z10 经不同温度热处理后不同厚度下的反射损耗曲线，如图 9 所示。随着样品厚度从 1.0 mm 增加到 6.0 mm，样品的 RL 峰值逐渐向低频率移动，这种现象可以用以下公式来解释^[38]：

$$d = \frac{2l-1}{4} \frac{c}{f\sqrt{\epsilon\mu}} \quad (10)$$

式中： f 为电磁波的频率； l 为干涉级数，且为正整数($l=1, 2, 3, 4, \dots$)。根据 1/4 波长理论，当吸波材料的厚度在 $\lambda/4$ 的奇数倍时，电磁波进入吸波材料会发生干涉，这种现象会减小电磁波的反

射。因此吸收剂厚度增加会导致 RL 峰值向着低频区移动。

由图 9a~图 9c 可见，样品 Z0-1600 厚度为 5.0 mm 时的 RL_{min} 在 17.9 GHz 处达到 -18.3 dB，对应的有效吸收带宽为 0.8 GHz (17.2~18.0 GHz)。样品 Z5-1600 厚度为 2.5 mm 时的 RL_{min} 在 7.8 GHz 处达到 -21.8 dB，对应的有效吸收带宽为 1.8 GHz (7.1~8.9 GHz)。而样品 Z10-1600 厚度为 2.5 mm 时的 RL_{min} 在 7.3 GHz 处达到 -18.7 dB，对应有效吸收带宽为 1.4 GHz (6.6~8.0 GHz)。样品 Z0-1600 和样品 Z5-1600 和 Z10-1600 分别在 5.0、2.5 mm 和 2.5 mm 厚度下的吸波性能最好。根据式(10)计算得到的厚度拟合值 d 与反射损耗曲线相符合，表明 1/4 波长理论可以解释 SiZrBCN 陶瓷的电磁波吸收特性。此外，从图 9 的 RL 曲线可以看出，随着陶瓷厚度的增加，材料的 RL_{min} 最大特征峰会向着低频方向移动，SiZrBCN 陶瓷的 RL_{min} 会随着匹配厚度的增加而减小，因此通过调节陶瓷的匹配厚度可以得到特定波段的最优电磁波吸收性能。结果表明，Zr 含量为 5% 的 SiZrBCN 陶瓷经 1600 °C 热处理后有最佳的电磁波吸收性能，最小反射损耗为 -21.8 dB，最佳匹配厚度为 2.5 mm。



RL is reflection loss; d is Impedance matching thickness.

图 9 SiZrBCN 陶瓷的反射损耗曲线及其匹配厚度
Fig. 9 RL and matching thickness of the SiZrBCN ceramics.

SiZrBCN 复合陶瓷能够在提高阻抗匹配的同时增强其对电磁波的吸收能力。这是由于引入的 Zr 原子抑制了样品中 SiC 的生成,使陶瓷内部的 Si_3N_4 含量增加,提高了陶瓷的阻抗匹配特性,有助于电磁波进入材料内部。同时,原位生成的石墨碳将各晶粒连接起来,在陶瓷内部形成导电网络,为电子的迁移提供了更多路径;在电磁场作用下,电子通过导电网络产生感应电流,将电磁波转换为热量耗散掉^[39]。此外,多种电介质晶体的生成使陶瓷内部的晶体-晶体与晶体-非晶体界面增加,这些异质界面在电磁场中产生电荷不平衡,引起多重界面极化,损耗入射电磁波。此外,陶瓷中原位生成的 Zr_2CN 、石墨碳和 SiC 晶须中包含许多悬空键与晶格缺陷,这些悬空键与缺陷可视为极化中心与缺陷偶极子,引起极化弛豫与缺陷极化^[40],在电磁场中产生极化损耗。因此,添加 Zr 能够增强陶瓷的阻抗匹配性和极化损耗,提高材料对电磁波的损耗能力。

3 结论

本文通过单体聚合,获得了聚硼硅氮烷,再向

聚硼硅氮烷中添加 Zr, 实现对 SiZrBCN 陶瓷中导电相和介电损耗相的调控,获得了具有良好电磁波吸收性能的聚合物衍生 SiZrBCN 陶瓷。主要结论如下:

1) 在前驱体合成过程中, ZrCl_4 与 PBSZ 的 Si—H 键/N—H 键反应, Zr 取代 H 原子,生成 Si—Zr 和 N—Zr 键,使 Zr 接枝到 PBSZ 的活性位点上。

2) 陶瓷前驱体经 1 600 °C 热处理后,陶瓷内部原位生成了 Zr_2CN 、SiC、 Si_3N_4 与石墨碳等晶体,其中, Zr 的加入抑制了 SiC 纳米晶的形成,使陶瓷内部 Si_3N_4 生成量增加,改善了基体的阻抗匹配,并且 Zr 的存在促进了陶瓷内部石墨碳的生成,使石墨碳的平面内结晶尺寸由 1.50 nm 增大至 1.77 nm 和 1.82 nm。

3) SiZrBCN 陶瓷因其内部生成的大量电介质晶体与良好的阻抗匹配性能,使 Zr 添加量为 5% 的 SiZrBCN 陶瓷具有最优异的电磁波吸收性能,当厚度为 2.5 mm 时 SiZrBCN 陶瓷的 $\text{RL}_{\min}$ 在 7.8 GHz 达到 -21.8 dB。多种电介质晶体的生成能够有效提高材料对电磁波的吸收能力,表明 SiZrBCN 陶瓷是吸波材料领域的良好候选材料。

参考文献:

- [1] HAO B Y, TAO Z C, YAN X, et al. Synthesis and wave absorption characterization of SiC nanowires/expanded graphite composites[J]. Carbon, 2022, 196: 540–551.
- [2] 陈政伟, 范晓孟, 黄小萧, 等. 高温吸波陶瓷材料研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2020, 41(增刊 1): 1–98.
CHEN Zhenwei, FAN Xiaomeng, HUANG Xiaoxiao, et al. Adv Ceram, 2020, 41(S1): 1–98.
- [3] ZHU S Q, LEI Z K, LIU Z H, et al. Synthesis and microwave absorption properties of sandwich microstructure $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ /expanded graphite composites[J]. J Alloys Compd, 2022, 907: 164445.
- [4] LEI Y M, YAO Z J, LI S Z, et al. Broadband high-performance electromagnetic wave absorption of Co-doped NiZn ferrite/polyaniline on MXenes[J]. Ceram Int, 2020, 46(8): 10006–10015.
- [5] FARSHIDFAR F, FATTAHI A, BRÜNING R, et al. A creative method to tune Fe–O interaction in ferrites[J]. J Adv Ceram, 2023, 12(8): 1612–1624.
- [6] 孟凡星, 唐宁, 苏冬, 等. 硼氢化反应合成聚硼硅氮烷和热压成型-热解制备 SiBCN 陶瓷[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(8): 1533–1537.
MENG Fanxing, TANG Ning, SU Dong, et al. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(8): 1533–1537.
- [7] 王思惠. 锆/锂取代反应合成聚锆硼硅氮烷和热解制备陶瓷[J]. 中国材料进展, 2019, 38(10): 1037–1040.
WANG Sihui. Mater China, 2019, 38(10): 1037–1040.
- [8] 骆春佳, 孔杰. 可瓷化高分子合成与功能化进展[J]. 高分子学报, 2021, 52(11): 1427–1440.
LUO Chunjia, KONG Jie. Acta Polym Sin, 2021, 52(11): 1427–1440.
- [9] YE F, ZHANG L T, YIN X W, et al. Dielectric and microwave-absorption properties of SiC nanoparticle/SiBCN composite ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34(2): 205–215.
- [10] LI W, LI X C, GONG W, et al. Construction of multiple heterogeneous interface and its effect on microwave absorption of SiBCN ceramics[J]. Ceram Int, 2020, 46(6): 7823–7832.
- [11] LIU H Q, ZHANG Y B, LIU X M, et al. Additive manufacturing of nanocellulose/polyborosilazane derived CNFs–SiBCN ceramic metamaterials for ultra-broadband electromagnetic absorption[J]. Chem Eng J, 2022, 433: 133743.
- [12] SONG Y, LIU Z Y, ZHANG X C, et al. Single source precursor derived SiBCNHf ceramic with enhanced high-temperature microwave absorption and antioxidation[J]. J Mater Sci Technol, 2022, 126: 215–227.
- [13] SONG Y, ZHU R Q, LIU Z Y, et al. Phase-transformation nanoparticles synchronously boosting mechanical and electromagnetic performance of SiBCN ceramics[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2023, 15(3): 4234–4245.
- [14] LONG X, SHAO C W, WANG H, et al. Synthesis and characterization of a polyborosilazane/Cp2ZrCl2 hybrid precursor for the Si–B–C–N–Zr multinary ceramic[J]. Dalton Trans, 2015, 44(35): 15463–15469.
- [15] WANG C G, CHEN P G, LI X C, et al. Enhanced electromagnetic wave absorption for Y_2O_3 -doped SiBCN ceramics[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(46): 55440–55453.
- [16] QIN H L, LIU Y S, YE F, et al. Dielectric and microwave absorption properties of SiC_{nw} –SiBCN composite ceramics deposited via chemical vapor infiltration[J]. J Alloys Compd, 2019, 771: 747–754.
- [17] LI J P, ZHAO M X, LIU Y S, et al. Microstructure and dielectric properties of LPCVD/CVI–SiBCN ceramics annealed at different temperatures[J]. Materials, 2017, 10(6): 655.
- [18] HANNIET Q, BOUSSMEN M, BARÉS J, et al. Investigation of polymer-derived Si–(B)–C–N ceramic/reduced graphene oxide composite systems as active catalysts towards the hydrogen evolution reaction[J]. Sci Rep, 2020, 10(1): 22003.
- [19] SONG C K, CHENG L F, LIU Y S, et al. Microstructure and electromagnetic wave absorption properties of RGO–SiBCN composites via PDC technology[J]. Ceram Int, 2018, 44(15): 18759–18769.
- [20] CHEN F, ZHANG S S, MA B B, et al. Bimetallic CoFe–MOF@ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene derived composites for broadband microwave absorption[J]. Chem Eng J, 2022, 431: 134007.
- [21] GUO X E, FENG Y R, LIN X A, et al. The dielectric and microwave absorption properties of polymer-derived SiCN ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(4): 1327–1333.
- [22] JIN L, WANG J Q, WU F, et al. MXene@ Fe_3O_4 microspheres/fibers composite microwave absorbing materials: Optimum composition and performance evaluation[J]. Carbon, 2021, 182: 770–780.
- [23] GAO Z G, LAN D, ZHANG L M, et al. Simultaneous manipulation of interfacial and defects polarization toward Zn/co phase and ion hybrids for electromagnetic wave absorption[J]. Adv Funct Materials, 2021, 31(50): 2106677.
- [24] CHEN X T, WU Y, GU W H, et al. Research progress on nanostructure design and composition regulation of carbon spheres for the microwave absorption[J]. Carbon, 2022, 189: 617–633.
- [25] ZHANG M, FAN X M, YE F, et al. Synthesis, microstructure and electromagnetic properties of HF-based SiBCN ceramics[J]. Ceram Int, 2023, 49(12): 19664–19672.
- [26] WU Z C, CHENG H W, JIN C, et al. Dimensional design and core-shell engineering of nanomaterials for electromagnetic wave absorption[J]. Adv Mater, 2022, 34(11): e2107538.
- [27] GUO R D, SU D, CHEN F, et al. Hollow beaded $\text{Fe}_3\text{C}/\text{N}$ -doped carbon fibers toward broadband microwave absorption[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14(2): 3084–3094.
- [28] WANG H, WU L N, JIAO J F, et al. Covalent interaction enhanced electromagnetic wave absorption in SiC/Co hybrid nanowires[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(12): 6517–6525.
- [29] Guo K Y, Chen L, Yang G J. Boosting electromagnetic wave absorption of Ti_3AlC_2 by improving effective electrical conductivity. Journal of Advanced Ceramics, 2023, 12(8): 1533–1546.
- [30] XIA L, FENG Y M, ZHAO B. Intrinsic mechanism and multiphysics analysis of electromagnetic wave absorbing materials: New horizons and breakthrough[J]. J Mater Sci Technol, 2022, 130: 136–156.
- [31] YUE L Q, ZHONG B, XIA L, et al. Three-dimensional network-like structure formed by silicon coated carbon nanotubes for enhanced microwave absorption[J]. J Colloid Interface Sci, 2021, 582(Pt A): 177–186.
- [32] DONG S, ZHANG W Z, ZHANG X H, et al. Designable synthesis of core-shell SiCw@C heterostructures with thickness-dependent electromagnetic wave absorption between the whole X-band and Ku-band[J]. Chem Eng J, 2018, 354: 767–776.
- [33] DAKIN T W. Conduction and polarization mechanisms and trends in dielectric[J]. IEEE Electr Insul Mag, 2006, 22(5): 11–28.
- [34] QUAN B, LIANG X H, JI G B, et al. Dielectric polarization in electromagnetic wave absorption: Review and perspective[J]. J Alloys Compd, 2017, 728: 1065–1075.
- [35] ZHOU X F, JIA Z R, ZHANG X X, et al. Electromagnetic wave

- absorption performance of NiCo_2X_4 ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) spinel structures[J]. Chem Eng J, 2021, 420: 129907.
- [36] ZHANG X, LIU Z C, DENG B W, et al. Honeycomb-like $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{MnO}_2$ nanosheets array/3D porous expanded graphite hybrids for high-performance microwave absorber with hydrophobic and flame-retardant functions[J]. Chem Eng J, 2021, 419: 129547.
- [37] ZHANG H X, JIA Z R, WANG B B, et al. Construction of remarkable electromagnetic wave absorber from heterogeneous structure of $\text{Co-CoFe}_2\text{O}_4/\text{mesoporous hollow carbon spheres}$ [J]. Chem Eng J, 2021, 421: 129960.
- [38] ZHOU J, ZHANG G P, LUO J L, et al. A MOFs-derived 3D superstructure nanocomposite as excellent microwave absorber[J]. Chem Eng J, 2021, 426: 130725.
- [39] CHEN Q Q, LI D X, YANG Z H, et al. SiBCN-reduced graphene oxide (rGO) ceramic composites derived from single-source-precursor with enhanced and tunable microwave absorption performance[J]. Carbon, 2021, 179: 180–189.
- [40] CAO M S, WANG X X, CAO W Q, et al. Thermally driven transport and relaxation switching self-powered electromagnetic energy conversion[J]. Small, 2018: e1800987.

Effect of Zr on Microstructure and Electromagnetic Wave Absorption Properties of Polymer-Derived SiBCN Ceramics

HU Shuhao, CHEN Pingan, LI Xiangcheng, ZHU Yingli, ZHU Boquan

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Extended Abstract

Introduction With the rapid development of wireless communication and information technology, the electromagnetic wave generated by electronic equipment and communication facilities will cause serious damage to human health and living environment. Electromagnetic wave absorbing materials can convert electromagnetic waves into heat or other forms of energy, which plays an important role in reducing electromagnetic wave pollution. Electromagnetic wave absorbing materials have attracted recent attention. Common electromagnetic wave absorbing materials include magnetic materials and dielectric materials, such as ferrite, magnetic metals, carbon materials (*i.e.*, carbon nanotubes, graphite carbon, *etc.*), oxide ceramics (*i.e.*, zinc oxide, tin oxide, *etc.*) and silicon carbide, *etc.*. However, these materials are prone to oxidization and impedance mismatch at high temperatures. It is thus important to develop new dielectric materials with intense electromagnetic loss characteristics at high temperatures. Polymer-derived silicon boron carbon nitrogen (SiBCN) ceramics have superior corrosion resistance and high-temperature oxidation resistance, as one of electromagnetic wave absorbing materials that can be applied in harsh environments. However, pure phase SiBCN ceramics have the poor absorption of electromagnetic waves due to their low dielectric constant and low conductivity.

At present, *in-situ* generation or addition of high electromagnetic loss phases are often used to improve the absorption ability of SiBCN ceramics for electromagnetic waves. In this paper, SiZrBCN composite ceramics were prepared *via* introducing Zr into a polymer-derived SiBCN ceramic precursor. The evolution of the physical phase composition and microstructure of SiZrBCN composite ceramics by Zr addition was investigated, and the effect of physical phase compositions on the electromagnetic wave absorption performance of SiZrBCN ceramics was discussed.

Methods Under the condition of ice bath, THF (280 mmol), DCMVS (150 mmol) and $(\text{CH}_3)_2\text{S-BH}_3$ (250 mmol) were injected into a three-necked round-bottomed flask and stirred thoroughly for 24 h to obtain an intermediate dichloromethylmethylsilyl ethylborane (TDSB). DCMS (180 mmol) and HMDZ (450 mmol) were sequentially added to TDSB. DCMS (180 mmol) and HMDZ (450 mmol) were added sequentially to TDSB and stirred for 24 h. Subsequently, the material in a three-necked flask was heated at 110 °C for 4 h, and then slowly heated at 170 °C for 4 h to obtain a clear liquid. The above products were distilled at a reduced pressure for three times to obtain PBSZ, and ZrCl_4 (12.5 mmol) was added into PBSZ and heated at 80 °C for 12 h and distilled at a reduced pressure to obtain a beige precursor named as sample Z5. The above experiments were repeated to prepare samples Z0, Z5, and Z10, respectively, and the experiments were carried out in Ar atmosphere throughout the whole process. The resulting samples Z0, Z5 and Z10 were heated at a heating rate of 2 °C at 280 °C for curing, and then the cured samples were heated in N_2 atmosphere at 1 600 °C to obtain samples Z0-1600, Z5-1600 and Z10-1600.

The chemical bonding and group compositions of SiBCN ceramic precursors were investigated by a model VERTEX 70 Fourier infrared spectrometer. The physical phase composition of SiBCN ceramics was investigated by a model X'Pert MPD Pro X-ray diffractometer under the following conditions (*i.e.*, Cu as an anodic target, K_α -rays as a radiation source, voltage and current of 40 kV and 40 mA, respectively, and scanning range (2θ) of 10° to 90°. The chemical bonding composition of SiBCN ceramics was analyzed by a model ESCALAB250XI X-ray electron spectrometer. The microstructure of SiBCN ceramics was determined by a model Apreo S HiVac scanning electron microscope with a model TalosF200X transmission electron microscope. The electromagnetic parameters of the ceramics were examined by a model E5071C vector network analyzer.

Results and discussion ZrCl_4 reacts with the Si—H bond/N—H bond of PBSZ, and atom Zr replaces atom H to generate Si—Zr and N—Zr bonds. The addition of Zr inhibits the formation of SiC nanocrystals inside the ceramics, increases the generation of Si_3N_4

inside the ceramics, and increases the size of graphitic carbon inside the ceramics from 1.50 nm to 1.77 nm and 1.82 nm. SiZrBCN ceramics with Zr addition of 5% have the superior electromagnetic wave absorption performance, and the $RL_{\min}$ of SiZrBCN ceramics reach -21.8 dB at 7.8 GHz when the thickness is 2.5 mm.

Conclusions 1) During the precursor synthesis, $ZrCl_4$ reacted with Si—H bond/N—H bond of PBSZ, and Zr replaced H atoms to generate Si—Zr and N—Zr bonds, which grafted Zr onto the active sites of PBSZ.

2) After the ceramic precursor was heat-treated at 1600°C , the crystals of $Zr_2\text{CN}$, SiC, Si_3N_4 and graphitic carbon were generated *in-situ* inside the ceramic, in which the addition of Zr suppressed the formation of SiC nanocrystals, increased the generation of Si_3N_4 inside the ceramic, and improved the impedance matching of the substrate. The presence of Zr promoted the generation of graphitic carbon inside the ceramic, and caused the in-plane crystallization of the graphitic carbon size increasing from 1.50 nm to 1.77 nm and 1.82 nm.

3) SiZrBCN ceramics with 5% Zr addition had the optimum electromagnetic wave absorption performance due to the large number of dielectric crystals generated inside the ceramics and the good impedance matching performance. The $RL_{\min}$ of the SiZrBCN ceramics reached -21.8 dB at 7.8 GHz when the thickness was 2.5 mm. The generation of a variety of dielectric crystals could improve the absorption performance of the material. The crystals could improve the electromagnetic wave absorption ability of the material, indicating that SiZrBCN ceramics could be used as an effective candidate in the field of wave-absorbing materials.

Keywords polymer-derived SiZrBCN ceramics; dielectric crystal; polarization loss; electromagnetic wave absorption performance