

硼含量对 SiBCN 陶瓷显微结构和电磁性能的影响

陈平安^{1,2}, 洪思增^{1,2}, 李享成^{1,2}, 朱颖丽^{1,2}, 陈 浮^{2,3}

(1. 武汉科技大学省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081; 2. 武汉科技大学高温电磁材料与结构教育部重点实验室, 武汉 430081; 3. 武汉科技大学信息科学与工程学院, 武汉 430081)

摘 要: 聚合物衍生陶瓷具有耐高温和介电性能可调等优点, 在电磁波吸收材料领域展现出重要的应用潜力。通过调节聚硼硅氮烷中的硼含量, 制备了具有优异电磁波吸收能力的 SiBCN 陶瓷。结果表明, 硼能够有效抑制 Si—N 键的断裂和 Si—C 键的生成, 阻止 Si₃N₄ 的分解和 SiC 的生成, 并促进非晶碳向石墨碳的转变, 提高 SiBCN 陶瓷中石墨碳的比例。Si₃N₄、SiC 和石墨碳等多种电介质晶体所产生的极化损耗, 增强 SiBCN 陶瓷的电磁波吸收性能。当陶瓷中硼含量为 5%(质量分数), 厚度为 3.5 mm 时, 最小反射损耗在 8 GHz 处达到 -55.67 dB。研究表明, 通过调控聚合物陶瓷前驱体的原子组分, 可以有效调节 SiBCN 陶瓷的物相组成和显微结构, 对聚合物陶瓷的电磁波吸收性能优化提供了有效方法和策略。

关键词: 聚合物陶瓷前驱体; 分子结构; 硅硼碳氮陶瓷; 电磁波吸收性能

中图分类号: TQ174.7 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)03-0607-13

网络出版时间: 2025-01-17



随着电子设备的普及, 电磁污染问题日益严重, 给人类健康和电子设备带来严重威胁。因此, 具备较强电磁波吸收能力的材料引起人们广泛关注。研究人员对电磁波吸收材料进行深入研究, 并提出新的要求: 这些材料应具备“轻质、高效、薄型和宽频带”的综合性能^[1-4]。

根据电磁波吸收材料的损耗机制, 可以将其分为介电损耗型和磁损耗型^[5-6]。磁损耗型材料的损耗过程包括阻尼损耗和磁滞损耗等。介电损耗型材料则通过极化和电导损耗来吸收电磁波, 通常具有较高的介电常数, 代表性材料包括铁电体、金属氧化物和无机陶瓷等^[7-12]。

聚合物衍生陶瓷法(PDCs)是一种重要的功能性陶瓷设计和制备技术^[13-16]。该方法充分利用了高分子材料和陶瓷材料的优势, 相比传统的高能耗陶瓷制备方法, PDCs 可以通过精心设计和合成聚合物前体分子结构以及控制热解工艺^[17-19], 获得原子组分和晶体结构可控的陶瓷材料。SiBCN 陶瓷在裂解

过程中高介电常数的电介质晶体均匀分散在低介电常数的非晶基体中^[20-21], 这种材料有望解决陶瓷材料电磁波损耗能力低的问题, 并提高其电磁波吸收性能。

目前, 国内众多学者对 SiBCN 陶瓷进行了深入研究, 并研发出一系列可用于制备陶瓷纤维、多孔材料和复合材料的 SiBCN 陶瓷前驱体^[22-25]。Song 等^[26]通过调节前驱体中碳含量来精确调控 SiBNC_x 陶瓷的相组成和电磁波吸收性能。对于无碳或低碳含量的 SiBNC_x 陶瓷, 其电磁波吸收性能较弱。然而, 当 SiBNC_x 陶瓷具有富碳结构时, 陶瓷的电导率显著增加, 显著增强了对电磁波的损耗能力。基于前驱体分子结构的设计策略, 可以精确调控聚合物衍生陶瓷的结晶相和介电性能^[27-30]。Kong 等^[31]通过对单体聚合可溶性聚硼硅氮烷(PBSZ)的研究发现, 硼可以降低主链在热解过程中产生挥发性碎片的裂解, 从而提高陶瓷产率。超支化聚硼硅氮烷(hb-PBSZ)衍生陶瓷中的硼延缓硅碳

收稿日期: 2024-08-29。 修订日期: 2024-10-09。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52304410、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); 湖北省重大科技攻关项目(JD2023BAA003)和湖北省青年拔尖人才培养计划。

第一作者: 陈平安(1986—), 男, 博士, 教授。

通信作者: 李享成(1978—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-08-29. Revised date: 2024-10-09.

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

E-mail: pinganchen@wust.edu.cn

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

E-mail: lixiangcheng@wust.edu.cn

氮化物的结晶,并在经过 1600 °C 热处理后获得稳定的非晶 SiBCN 结构。Ji 等^[32]通过控制 Si 和 B 的比例以及合成工艺得到了原子组分不同的 SiBN₃C_{1.4} 陶瓷前驱体。结果表明,在合成过程中引入更多的 Si—H 键可促进 N—H 键交联反应的充分进行,从而降低聚合物陶瓷转化过程中的质量损失。此外, B—N—B 键 (SiB_{2.6}N₅C_{2.2}) 和 Si—N—Si 键 (Si₂BN₃C_{1.4}) 破坏了 B—N—Si 的多面体结构,抑制了 BN 和 Si₃N₄ 的结晶。Chen 等^[28]通过调节样品中硼含量制备 SiBCN 非晶陶瓷,硼能够提高提高石墨的结晶度和微晶尺寸,增加 SiBCN 陶瓷中异质界面和导电路径,使其具有良好的电磁波吸收性能。

因此,本工作采用控制硼源添加量的方法,合成了不同硼含量的 PBSZ。研究硼含量变化对 PBSZ 结构和性能的影响,并探讨硼含量对陶瓷物相组成和显微结构的影响规律,阐明硼含量对 SiBCN 陶瓷电磁波吸收性能的影响机理。结果显示,硼含量的增加可以提高 SiBCN 陶瓷的陶瓷化产率,抑制 Si—N 键的断裂和 Si—C 键的形成,从而阻止 Si₃N₄ 的分解和 SiC 的生成,并促进非晶碳向石墨碳转变。Si₃N₄、SiC 和石墨碳等多种电介质产生的极化损耗增强 SiBCN 陶瓷的电磁波衰减性能。当硼含量为 5% 时, SiBCN 陶瓷在厚度为 3.5 mm, 最小反射损耗(RL_{min})在频率为 8 GHz 时达到 -55.67 dB,表明通过优化聚合物前驱体中硼含量可以增强 SiBCN 陶瓷对电磁波的吸收能力。

1 实验

1.1 原料

甲基二氯硅烷(DCMS, 分析纯)、甲基乙烯基二氯硅烷(DCMVS, 分析纯)、六甲基二硅氮烷(HMDZ, 分析纯)、三氯化硼(BTC, 1.0 mol/L solution in Hexan), 以上药品均为上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产。

1.2 PBSZ 前驱体的合成过程

在冰浴条件下,将 20 g 正己烷加入反应瓶中,然后按照表 1 中原料摩尔比依次向反应瓶中加入 DCMS、DCMVS、BTC 和 HMDZ。在 Ar 气氛下搅拌 24 h。随后升温至 100 °C 并保温 3 h,除去正己烷及其他副产物。最后升温至 160 °C,保温 3 h 后进行 3 次循环抽滤,得到淡黄色树脂状的 PBSZ。通过改变 BTC 的添加量制备了一系列不同硼含量的 PBSZ。将合成 PBSZ 所用原料硼烷与氮烷摩尔比为 1 : 6、1.3 : 6.0 和 1.5 : 6.0 的样品分别命名为

P-BTC-1、P-BTC-1.3 和 P-BTC-1.5, 硼含量分别为 3%、4% 和 5% (质量分数)。

1.3 SiBCN 陶瓷化

将所得前驱体样品固化处理。固化条件为:在 Ar 气氛下,以 2 °C/min 的速率升至 280 °C,保温 2 h。随后将固化后样品在 Ar 气氛下,以 5 °C/min 的速率升至 1000 °C,保温 1 h,再以 2 °C/min 的速率升至 1600 °C,保温 2 h,得到样品 P-BTC-1-1600、P-BTC-1.3-1600 和 P-BTC-1.5-1600。

表 1 不同硼含量 PBSZ 的组分比

Table 1 Composition ratio of PBSZ with different boron content

Raw material	DCMVS	DCMS	BTC	HMDZ
P-BTC-1	1	1	1	6
P-BTC-1.3	1	1	1.3	6
P-BTC-1.5	1	1	1.5	6

n is in mole; DCMVS is methylvinylchlorosilane; DCMS is dichloromethylsilane; BTC is boron trichloride; HMDZ is hexamethyldisilazane.

1.4 样品表征

使用 Bruker Vertex 70 型 Fourier 变换红外光谱 (FT-IR) 仪,通过红外光谱中吸收峰位置来识别样品中的化学键和官能团。利用 Bruker Avance NEO 600 型核磁共振波谱(NMR)仪进行 ¹H、¹³C 和 ¹¹B 的分析,溶剂为 CDCl₃。通过 Philips X'Pert MPD Pro 型 X 射线衍射(XRD)仪测试陶瓷样品的物相组成,Cu K_α 辐射源,扫描角度范围为 10°~90°。采用 Nova 400 Nano 型扫描电子显微镜(SEM)观察陶瓷样品的微观结构,并通过能谱仪(EDS, INCA Energy, Oxford, UK)对样品进行微区元素组成分析。使用 NETZSCH STA 449 F3 型热重分析仪来分析聚硼硅氮烷的裂解过程。采用 Keysight E5071C 型矢量网络分析仪测试材料的电磁参数。

2 结果与讨论

2.1 硼含量对 PBSZ 前驱体结构和性能的影响

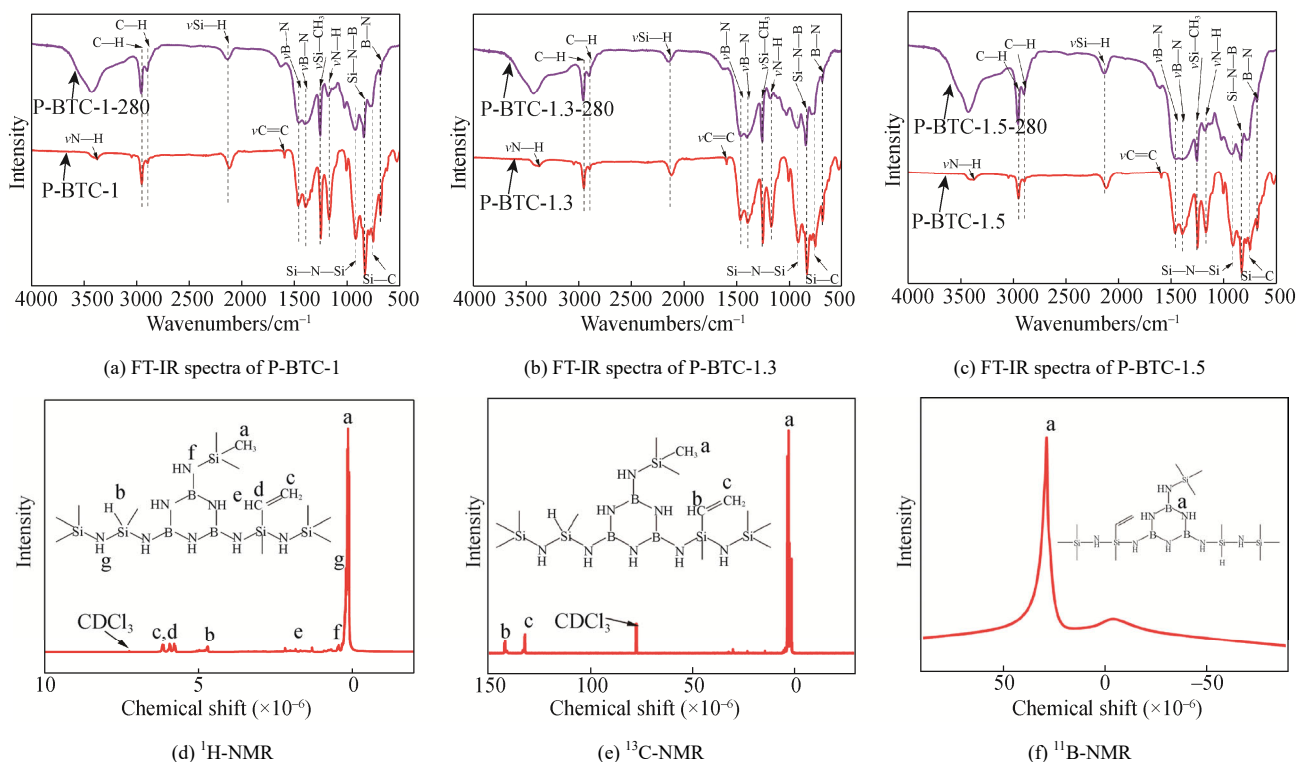
图 1 是不同硼含量 PBSZ 前驱体的结构表征。由图 1a~图 1c 可见,使用 BTC 作为硼源合成 PBSZ 前驱体时,不同硼含量的前驱体结构变化不明显。3054 cm⁻¹ 的峰对应不饱和 C—H 的伸缩振动,而 1593 cm⁻¹ 则为 C=C 双键的伸缩振动,表明产物中含有双键结构。2954 cm⁻¹ 和 2896 cm⁻¹ 分别代表 C—H 的伸缩振动峰,2125 cm⁻¹ 为 Si—H 的振动峰,1247 cm⁻¹ 为 Si—CH₃ 的变形振动峰。此外,1465 cm⁻¹ 和 1396 cm⁻¹ 的吸收峰对应 B—N 键的伸

缩振动, 912 、 829 cm^{-1} 和 680 cm^{-1} 分别为 Si—N—Si 的变形振动、Si—N—B 的伸缩振动以及 B—N 键的弯曲振动峰。前驱体在 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下交联反应 2 h 后的 FT-IR 谱, 由图 1a~图 1c 可见, 与未交联的 PBSZ 相比, 交联产物(P-BTC-1-280、P-BTC-1.3-280、P-BTC-1.5-280)的吸收峰强度在 1170 cm^{-1} (N—H 变形振动)以及 2125 cm^{-1} (Si—H 伸缩振动)处显著降低。这表明交联过程中发生了 Si—H 键和 N—H 键之间的脱氢偶联反应, 从而实现了小分子之间的聚合。此外, 交联产物在 3054 cm^{-1} (不饱和 C—H 键)和 1593 cm^{-1} (C=C 键)处的吸收峰消失, 表明 C=C 键之间发生了聚合反应。这些结果表明, 小分子聚合形成长链大分子和高交联度的网络结构, 这为提高陶瓷产率提供了有利条件。

图 1d~图 1f 为 PBSZ 的 NMR 谱。由图 1d 可见, 根据化学位移(δ)可知, $\delta=0\sim 0.41\times 10^{-6}$ 为 CH_3 上的质子峰, $\delta=4.7\times 10^{-6}\sim 5.2\times 10^{-6}$ 为 Si—H 键对应的质子峰, $\delta=0.82\times 10^{-6}$ 为硼氮环上 N—H 上的质子峰, $\delta=1.2\times 10^{-6}\sim 2.2\times 10^{-6}$ 的多峰对应为 B—N(H)—Si 上的质子共振峰, $\delta=0.47\times 10^{-6}$ 为 SiN—H 上的质子共振峰, $\delta=5.7\times 10^{-6}\sim 6.3\times 10^{-6}$ 为 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 键对应的质子峰^[18]。

图 1e 为 PBSZ 前驱体的 ^{13}C -NMR 谱, $\delta=0\sim 5\times 10^{-6}$ 对应 Si— CH_3 的甲基基团, $\delta=131\times 10^{-6}\sim 142\times 10^{-6}$ 为 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 键对应的特征峰^[20]。图 1f 为 PBSZ 的 ^{11}B -NMR 谱。由图 1f 可见, 在 ^{11}B -NMR 谱图中, 化学位移 $\delta=28.43\times 10^{-6}$ 为硼氮六元环中的 BN_3 结构形式存在^[16], 这与红外光谱分析的结果相符。综上分析, PBSZ 的主要由 Si—N、B—N、Si—C、Si—H、N—H、C—H 等化学键等构成。

采用热重分析技术来研究不同硼含量对 PBSZ 陶瓷化产率的影响, 如图 2 所示。由图 2 可见, 样品的热解主要发生在 $300\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 硼含量为 3% 的样品在 $300\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围的热损失为 40%, $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的陶瓷化产率为 56%; 硼含量为 4% 的样品在 $300\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围的热损失为 34%, $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的陶瓷化产率为 60%; 硼含量为 5% 的样品在 $300\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围的热损失为 31%, $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的陶瓷化产率为 66.7%。随着硼含量由 3% 增加到 5%, PBSZ 及其交联产物的陶瓷产率从 56% 增加到 66.7%。这是因为 PBSZ 前驱体主链中的硼元素可以通过促进脱氢偶联反应来增加前驱体的交联密度。因此, 随着硼含量的增加, PBSZ 前驱体的陶瓷化产率提升。



ν is the stretching vibration and the stretching of atoms along the bond axis; a—g is the corresponding relationship between the peak position of the nuclear magnetic spectrum and the precursor structure diagram.

图 1 PBSZ 前驱体的结构表征
Fig. 1 Structural characterization of PBSZ precursor

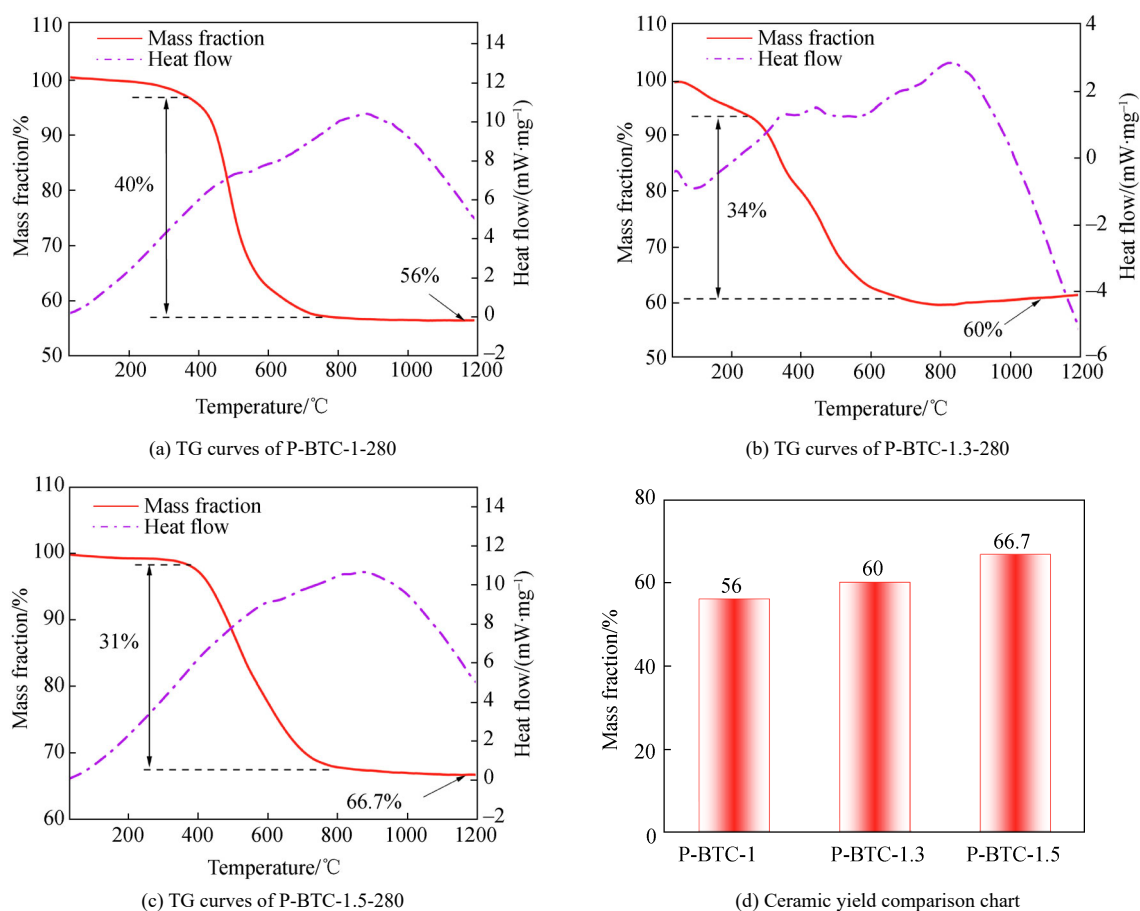
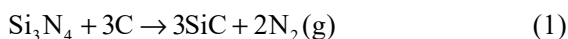


图2 SiBCN 陶瓷的热重分析
Fig. 2 Thermogravimetric analysis of SiBCN ceramic

2.2 硼含量对 SiBCN 陶瓷物相组成和显微结构的影响

图3为不同硼含量 SiBCN 陶瓷的 XRD 谱, 由图 3a 可见, 当硼含量由 3% 增加到 5% 时, 陶瓷样品在 1200 °C 热解后均为非晶相。由图 3b 可见, 在 1400 °C 热解后, 硼含量为 3% 的样品为非晶相, 硼含量为 4% 和 5% 的样品在 $2\theta=22.5^\circ$ 有明显的馒头峰, 表明样品为非晶相。由图 3c 可见, 在 1600 °C 热处理后, 样品的主要物相组成为 SiC 和 Si_3N_4 。由图 3d 的 XRD 局部放大谱(1600 °C, $33^\circ\sim 38^\circ$)可见, 硼含量由 3% 增加到 5%, 样品中 $2\theta=33.6^\circ$ 的 Si_3N_4 衍射峰强度增强, $2\theta=35.7^\circ$ 的 SiC 衍射峰强度降低。相关反应式为:



由式(1)和式(2)可知, 游离碳与 Si_3N_4 之间会产生碳热反应生成 SiC, 促进 SiC 晶粒生成^[25], 而硼元素对 SiC 的生成具有强烈的阻滞作用^[27, 30–31], 因此硼的加入会抑制式(1)的进一步发生, 硼含量越高对于 SiC 生成的阻滞作用越强。上述结果表

明, 硼元素的加入可以抑制 Si_3N_4 分解和 SiC 的生成。

采用 Raman 光谱研究硼对 SiBCN 陶瓷中石墨碳的影响。如图 2e 所示, 3 组样品在 1340 cm^{-1} 和 1590 cm^{-1} 附近均有 2 个突出的峰, 分别来自碳的 D 峰和 G 峰。D 峰与结构缺陷和无定形碳有关, G 峰与 sp^2 碳在石墨晶格内的伸缩振动有关^[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^[25], 样品 P-BTC-1-1600 的 I_D/I_G 为 2.31, 说明陶瓷基体中存在较高含量的非晶碳^[28]。样品 P-BTC-1.3-1600 与样品 P-BTC-1.5-1600 的 I_D/I_G 分别为 1.887 与 1.510, 说明陶瓷内部非晶碳向石墨碳转化程度较高。3 组样品中碳微晶相邻点缺陷平均距离(L_d)通过下列公式计算得到^[17]:

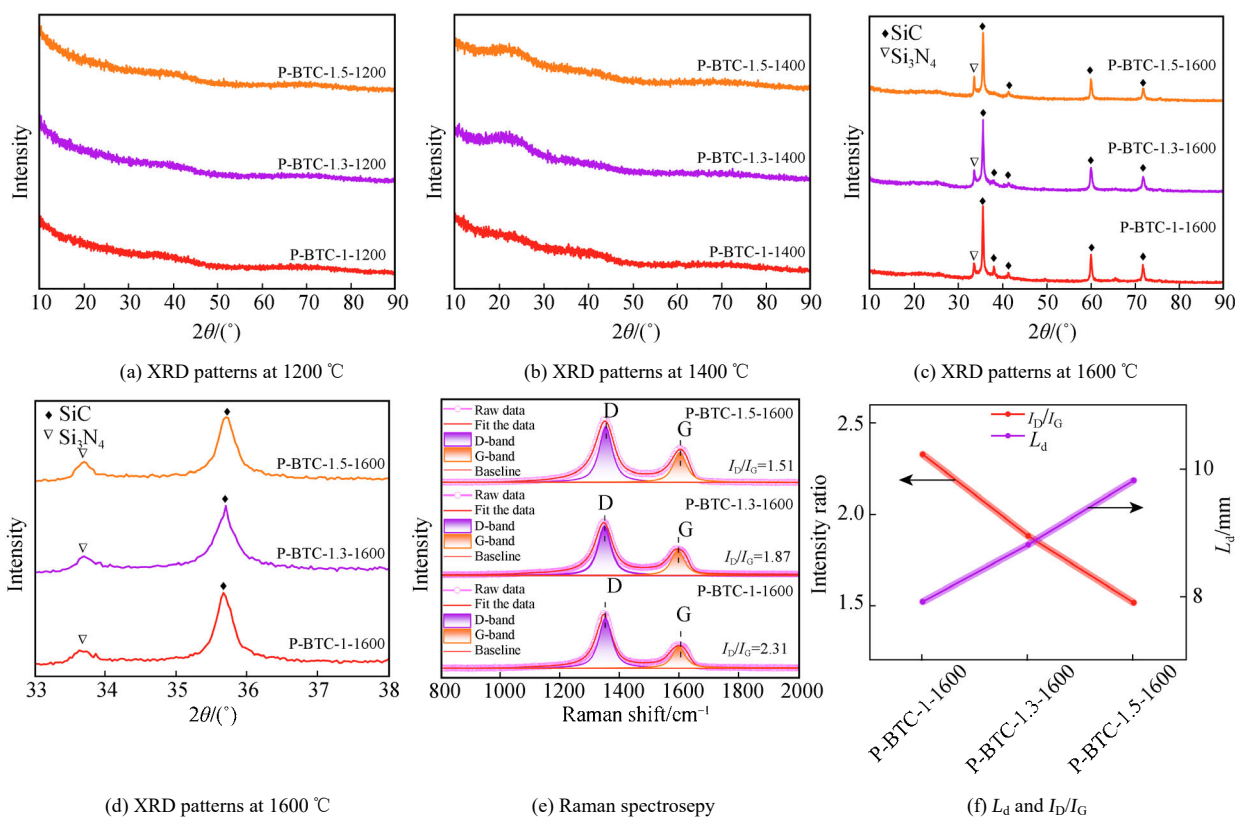
$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C_{(\lambda)}}{L_d} \quad (3)$$

$$L_d = \sqrt{(1.8 \pm 0.5) \times 10^{-9} \lambda^4 \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1}} \quad (4)$$

式中: $C_{(\lambda)}$ 为波长因子, λ 对应激光波长为 532 nm, $L_d(\text{nm})$ 为碳微晶相邻点缺陷平均距离, 单位为 nm。

根据式(4)计算 3 组样品的相邻点缺陷平均距离如图 2f 所示, 随着硼含量的增加, 相邻点缺陷平均距离从 7.90 nm 分别增大至 8.78 nm 与 9.77 nm。因此,

可以得到如下结论: 硼能够促进 SiBCN 陶瓷中非晶碳向纳米晶石墨转化, 降低陶瓷内部缺陷密度, 使陶瓷的石墨化程度提高。



I_D is D peak intensity; I_G is G peak intensity; L_d is the average distance of adjacent point-like defects.

图 3 SiBCN 陶瓷热处理后的 XRD 谱和 Raman 光谱

Fig. 3 XRD patterns and Raman spectra of SiBCN ceramics after heat treatment

图 4 为不同硼含量 SiBCN 陶瓷的光电子能谱 (XPS)。由图 4a 可见, 主要元素有 Si 2p、B 1s、C 1s、N 1s 和 O 1s。从图 4b 和表 2 中可以看出, Si 2p 谱可以分为 3 个独立的峰, 分别为 Si—O (102.6 eV)、Si—N (101.5 eV) 和 Si—C (100.7 eV)^[20]。随着硼含量由 3% 增加到 5%, Si—C 峰面积由 15.53% 减少到 8.11%, Si—N 峰面积由 66.11% 增加到 67.57%。从图 4c 和表 2 中可以看出, B 1s 谱可以分为 2 个独立的峰, 分别为 B—O (192.8 eV) 和 B—N (190.7 eV)^[25]。从图 4d 和表 2 中可以看出, C 1s 谱可以分为 4 个独立的峰, 分别为 C—O (288.8 eV)、C—N (286.8 eV)、C—C (284.8 eV) 和 C—Si (283.3 eV)^[25]。随着硼含量由 3% 增加到 5%, C—Si 峰面积由 39.45% 减少到 21.95%。从图 4e 和表 2 中可以看出, N 1s 谱可以分为 2 个独立的峰, 分别为 N—B (399.2 eV) 和 N—Si (398.1 eV)^[20]。随着硼含量由 3% 增加到 5%, N—Si 峰面积由 89.29%

增加到 95.24%。因此, 随着 SiBCN 陶瓷中硼含量的增加, 样品在 1600 °C 热解后 Si—C 键含量降低, Si—N 键含量增加, 表明硼可以抑制 Si_3N_4 分解, 并阻止 SiC 生成, 这与 XRD 结果相对应。

图 5 为不同硼含量 SiBCN 陶瓷的 SEM 照片。如图 5 所示, 不同硼含量的陶瓷前驱体经 1600 °C 高温热处理后, 陶瓷中具有不规则的块状非晶体和棒状结晶物质。由图 5a~图 5c 可见, 硼含量为 3% 的样品中有大量棒状物体生成, EDS 结果表明该物体为 SiC; 由图 5d~图 5f 可见, 硼含量为 4% 的样品中有大量短棒状 SiC 生成, 与样品 P-BTC-1-1600 相比, 棒状 SiC 明显减小; 由图 5g~图 5i 可见, 样品硼含量为 5% 的样品中有少量短棒状 SiC 生成。因此, 随着硼含量的增加棒状 SiC 数量和大小均减少, 表明硼含量的增加可以抑制 SiC 的生成, 提高 SiBCN 陶瓷中电介质数量和界面, 增强陶瓷的极化损耗能力。

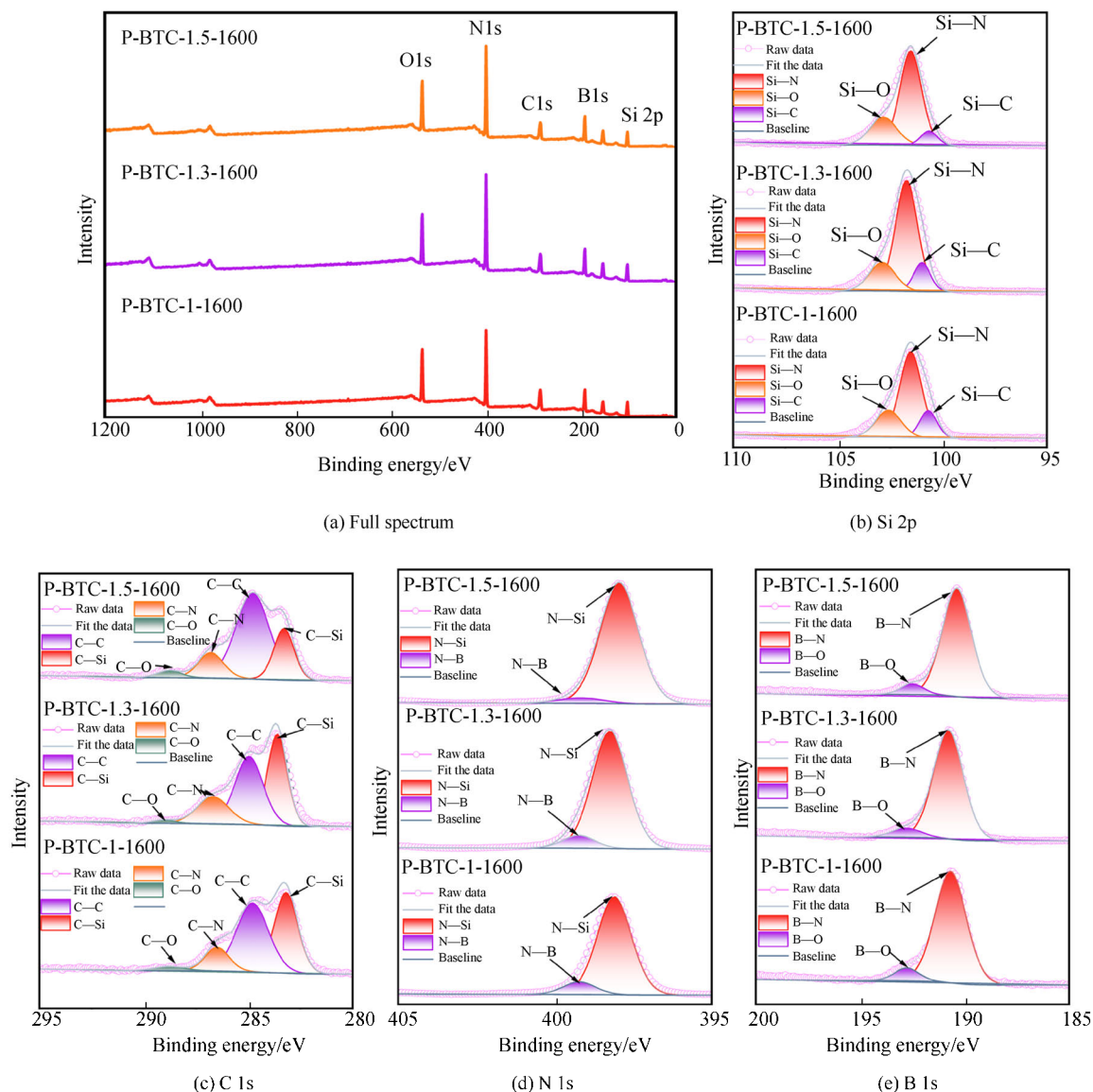


图4 SiBCN陶瓷热处理后的XPS谱

Fig. 4 XPS spectra of SiBCN ceramics after heat treatment

表2 SiBCN陶瓷XPS谱中各化学键占比

Table 2 Proportion of chemical bonds in the XPS spectra of SiBCN ceramics

Area ratio/%

Sample	Si—N (Si 2p)	Si—C (Si 2p)	N—Si (N 1s)	C—Si (C 1s)
P-BTC-1-1600	66.11	15.53	89.29	39.45
P-BTC-1.3-1600	66.67	13.33	90.90	31.09
P-BTC-1.5-1600	67.57	8.11	95.24	21.95

2.3 硼含量对SiBCN陶瓷电磁参数的影响

复介电常数和介电损耗正切值是表征介电性能和指导电磁波吸收材料设计的重要参数,介电损耗由公式 $\tan\delta=\epsilon''/\epsilon'$ 计算^[27]。图6为1600℃热处理下不同硼含量PBSZ前驱体得到的SiBCN陶瓷的介电常数实部 ϵ' 、虚部 ϵ'' 、介电损耗 $\tan\delta$ 和阻抗匹配 $|Z_{in}/Z_0|$ 。硼含量为3%、4%和5%的样品在1600℃热

解后的 ϵ' 分别为2.0~10.8、4.6~12.4和6.2~14.5, ϵ'' 分别为1.8~5.8、2.3~5.0和2.7~6.1,同时 $\tan\delta$ 的值也从0.25~0.52提高到0.21~1.29。这是由于硼促进非晶碳向石墨碳转变,提高SiBCN陶瓷中石墨碳比例,促使SiBCN陶瓷的 ϵ' 、 ϵ'' 和 $\tan\delta$ 明显增加, Si_3N_4 、SiC和石墨碳等多种电介质产生的极化损耗可以增强SiBCN陶瓷的电磁波吸收性能。

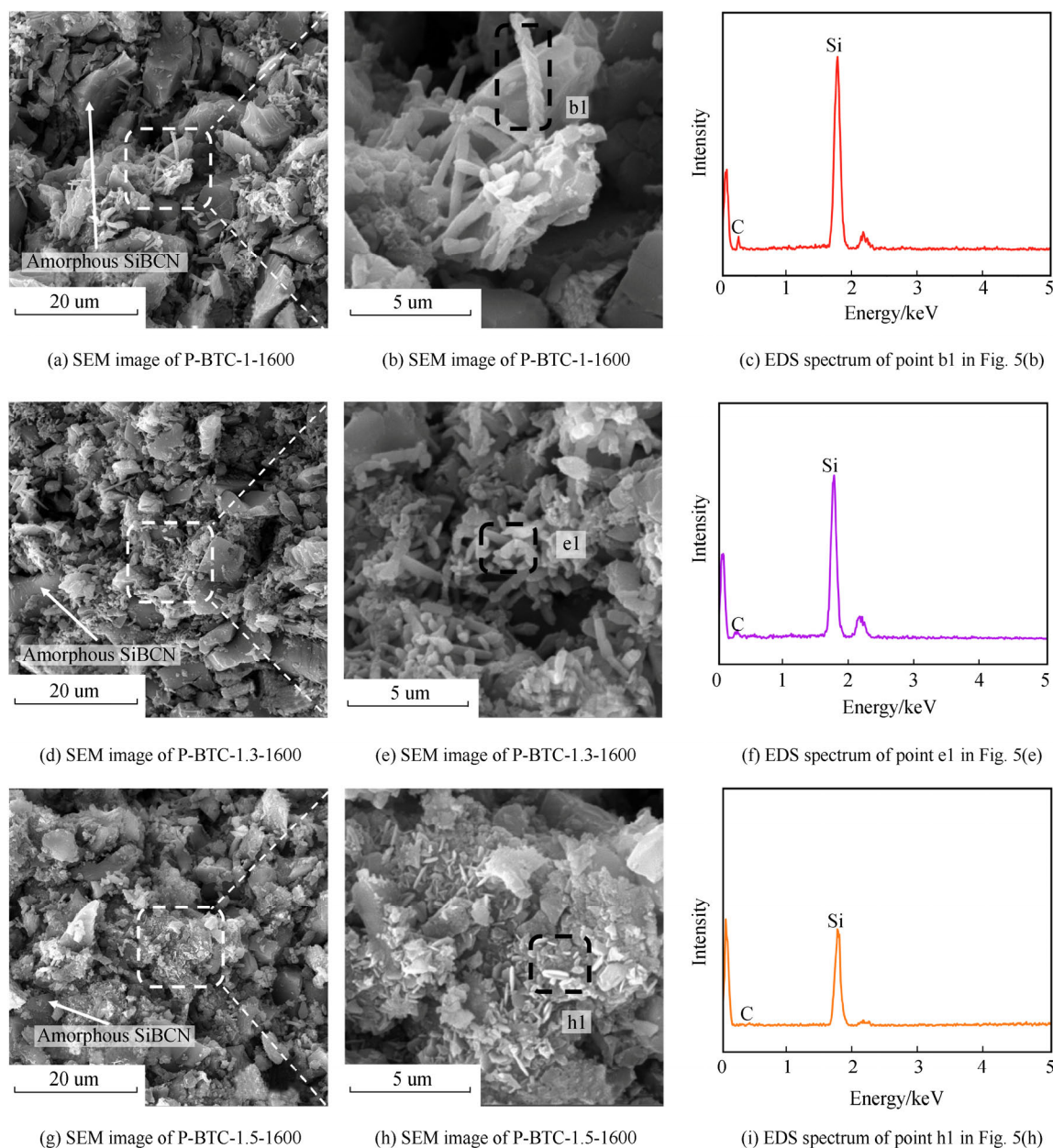


图 5 1600 °C 热处理后的 SiBCN 陶瓷的 SEM 照片

Fig. 5 SEM pictures of SiBCN ceramics after heat treatment at 1600 °C

在电磁波与材料之间的阻抗匹配是实现有效能量传递和吸收的关键因素。当材料与自由空间之间存在良好的阻抗匹配时, 电磁波能够顺利地进入材料。根据传输线原理^[33-34]:

$$Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} Z = \frac{Z_{in}}{Z_0} \quad (5)$$

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r} \tanh \frac{j2\pi f d \sqrt{\mu_r \epsilon_r}}{c}} \quad (6)$$

式中: Z_{in} 表示输入阻抗; Z_0 为自由空间阻抗; d 为厚度; f 为频率; c 为光速; Z 为标准阻抗; j 为虚数单位; μ_r 为复磁导率; ϵ_r 为复介电常数。从图 8d 样

品的阻抗匹配(厚度为 2 mm)可以看出, 硼含量为 5% 的陶瓷的阻抗匹配系数更接近于 1, 说明硼可以有效提高 SiBCN 陶瓷的阻抗匹配特性。

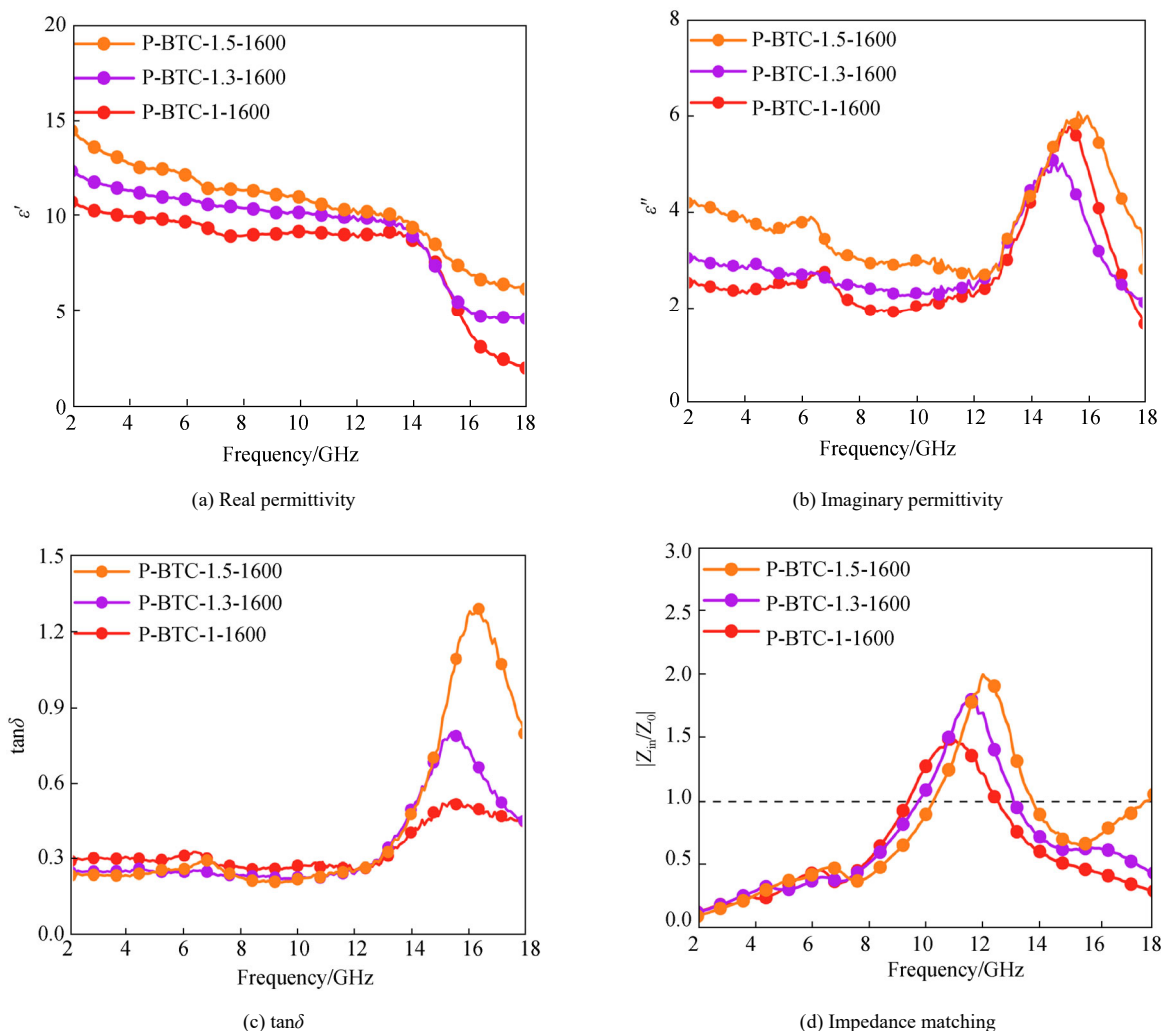
通常采用 Cole-Cole 图描述样品复介电常数的实部与虚部之间随频率变化的曲线关系图, 并分析样品的介电损耗机制。根据 Debye 理论, Cole-Cole 图可以根据式(7)得到^[35]:

$$(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2})^2 + (\epsilon'')^2 = (\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2})^2 \quad (7)$$

式中: ϵ_s 为静介电常数; ϵ_∞ 为高频极限下的相对介电常数。从理论上讲, Cole-Cole 图中的标准曲线揭示了源自偶极极化的典型 Debye 弛豫过

程, 半圆曲线表明存在介电极化过程, 如 Maxwell-Wagner 弛豫等^[36–37]。由图 7a~图 7c 可见, 陶瓷样品的 Cole-Cole 图都存在多个半圆, 表明存在多种极化形式, 这些极化损耗是由不同相界面引起的^[15–16], 如石墨碳与 SiC、石墨碳与 Si₃N₄、SiC 和 Si₃N₄ 等^[29]。所有样品的 Cole-Cole 图在高频部分存在一段直线, 表示传导损耗, 此外, 直尾相对较小的斜率进一步表明 SiBCN 陶瓷中传导损耗不占主导地位^[36–37]。这与 SiBCN 陶瓷中结晶碳和 SiC 的高电导率有关。为了表明极化损耗和导电损耗在陶瓷中的贡献, 将 ε'' 分为 ε_c'' 和 ε_p'' , 其中: $\varepsilon'' = \varepsilon_c'' + \varepsilon_p''$, ε_c'' 为电荷传输引起的电导损耗, ε_p'' 为源自极化弛豫的极化损耗。根据

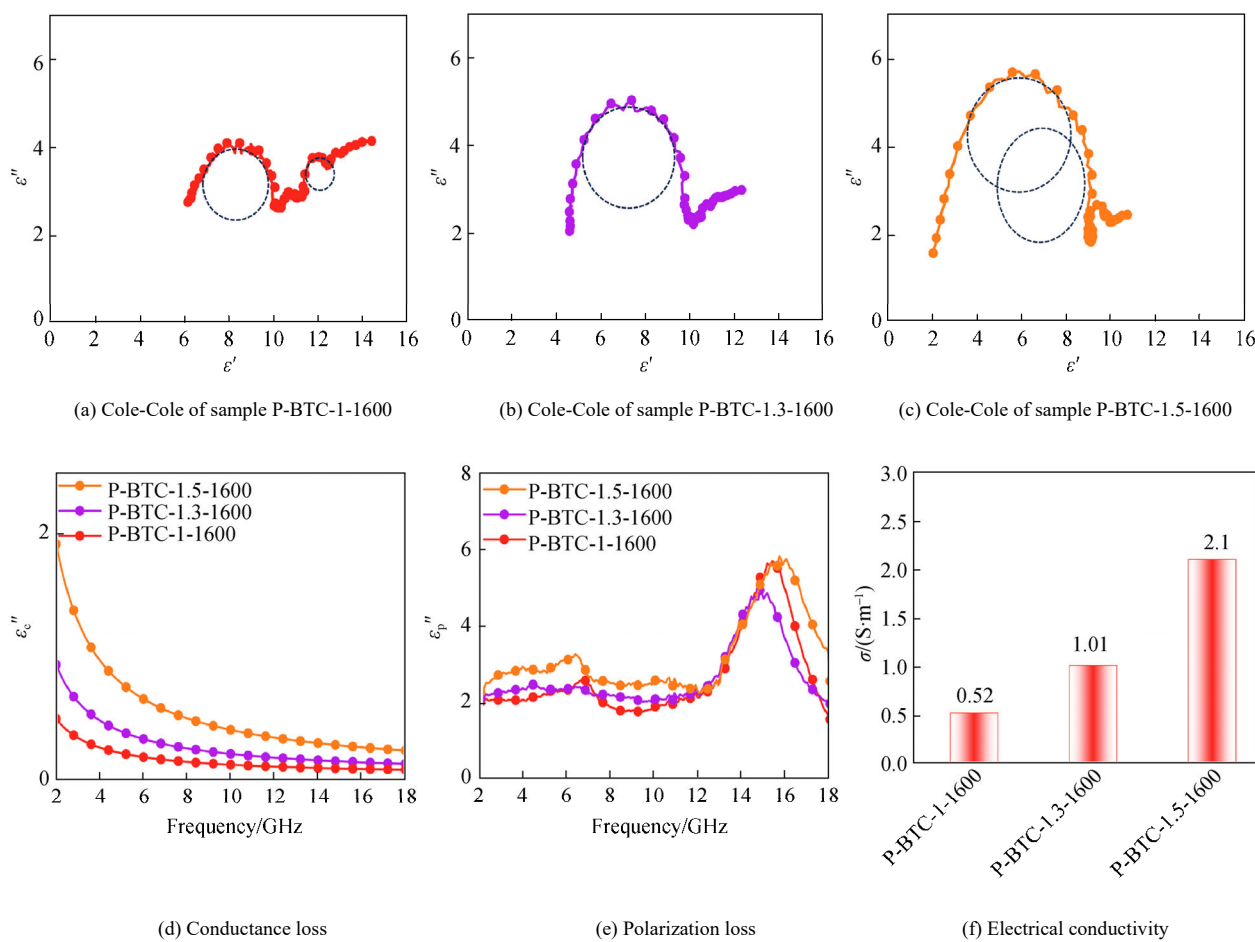
Debye 弛豫理论^[38–39]: ε_c'' 和 ε_p'' 可以表示为 $\varepsilon_c'' = \sigma / \omega \varepsilon_0$ 和 $\varepsilon_p'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2)$, 其中 σ 、 ω 、 ε_0 和 τ 分别为电导率、真空的角频率、介电常数和弛豫时间。由图 7d 可见, 随着硼含量的增加, 电导损耗在介电虚部中的贡献增大, 这与图 7f 中电导率的变化规律一致。如图 7d 和图 7e 所示, ε_c'' 的值小于 ε_p'' , 表明极化损耗在介电损耗中占主导地位。由图 7e 可见, 随着硼含量的增加, 在低频处极化损耗呈现出先降低再增加的趋势, 高频处呈现出增加的趋势。这是由于硼能够促进 SiBCN 陶瓷中非晶碳向纳米晶石墨转化, 降低陶瓷内部缺陷密度, 使陶瓷的石墨化程度提高, 增强陶瓷对电磁波的损耗能力。



ε' is the real part of the complex dielectric constant; ε'' is the imaginary part of the complex dielectric constant; $\tan \delta$ is the dielectric loss angle tangent; Z_{in} is the input impedance; Z_0 is the characteristic impedance.

图 6 SiBCN 陶瓷的介电常数

Fig. 6 Dielectric constant of SiBCN ceramics



ϵ_c'' is the conductance loss; ϵ_p'' is the polarization loss; σ is the electric conductivity.

图 7 SiBCN 陶瓷的 Cole-Cole 曲线、电导损耗、极化损耗和电导率

Fig. 7 Cole-Cole curve, conductivity loss, polarization loss and conductivity of SiBCN ceramics were studied

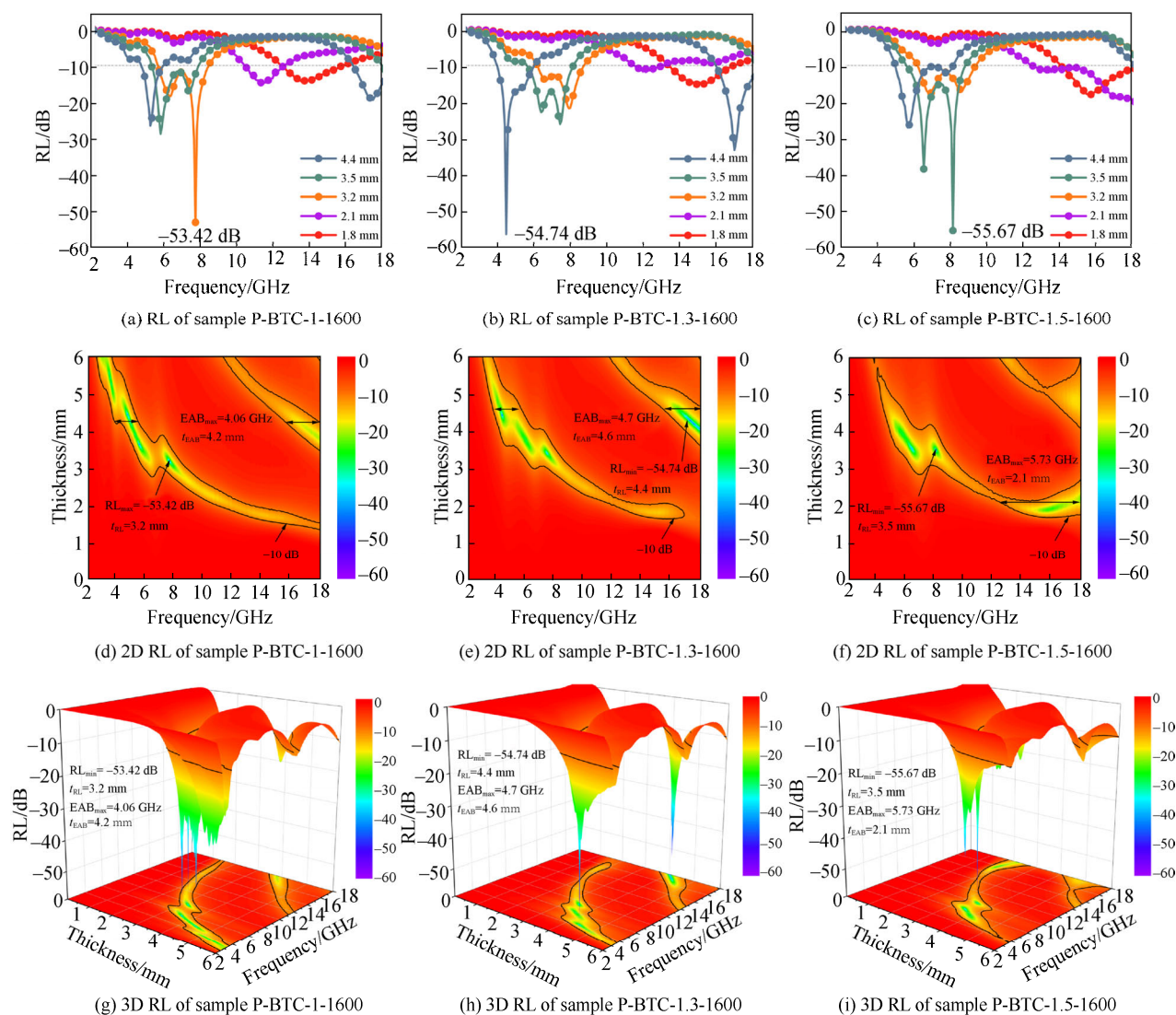
理想的电磁波吸收材料应同时满足阻抗匹配特性和对电磁波的强衰减^[40]。根据传输线原理, 材料的反射损耗(RL)值可以根据式(6)计算, $RL < -10$ dB 时, 意味着 90% 以上的电磁波可以被吸收, $RL < -10$ dB 的频率范围即为有效吸收带宽(EAB)^[41]。

$$RL = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (8)$$

图 8 为不同硼含量 SiBCN 陶瓷在 1600 °C 热处理后的 RL 曲线, 由图 8 可见, 硼含量为 3% 的 SiBCN 陶瓷, 在厚度为 3.2 mm 时, RL_{min} 在 7.6 GHz 处为 -53.42 dB; 在厚度为 4.2 mm 时, EAB 为 4.06 GHz。当硼含量增加到 4% 时, 在厚度为 4.4 mm 时, RL_{min} 在 4.32 GHz 处为 -54.74 dB; 在厚度为 4.6 mm 时, EAB 为 4.7 GHz。当硼含量增加到 5% 时, 在厚度为 3.5 mm 时, RL_{min} 在 8 GHz 处为 -55.67 dB; 在厚度为 2.1 mm 时, EAB 为 5.73 GHz。结合 XRD 和 XPS

可知, 硼抑制游离碳与 Si_3N_4 之间产生碳热反应生成 SiC, 提高陶瓷的阻抗匹配性能; Si_3N_4 、SiC 和石墨碳等多种电介质及其异质界面产生的极化损耗增强 SiBCN 陶瓷的电磁波衰减性能。

SiBCN 陶瓷的电磁波衰减机理是: 通过调节结晶度可有效优化阻抗匹配特性, 而石墨碳和纳米晶粒(SiC、 Si_3N_4)则通过高极化损耗(即界面极化和偶极极化)和适当的电导损耗实现强电磁波衰减。石墨分布在非晶基体上, 形成了电子迁移的三维导电网络, 提高了陶瓷导电性和电导损耗。SiC、 Si_3N_4 等纳米晶粒则与石墨碳和非晶基体产生大量异质界面, 增强界面极化, 提高 SiBCN 陶瓷的电磁波衰减能力。总之, 通过调整石墨碳和纳米晶粒可以调控陶瓷的结晶度和缺陷, 可以优化 SiBCN 陶瓷的电磁波衰减能力和阻抗匹配特性。因此, 当硼含量为 5% 时 SiBCN 陶瓷具有最佳的电磁波吸收性能。



RL is the reflection loss of materials; $RL_{\min}$ is the minimum reflection loss of the material; t_{RL} is the thickness corresponding to the reflection loss of the material; $EAB_{\max}$ is the maximum effective absorption bandwidth of the material; t_{EAB} is the thickness corresponding to the maximum effective absorption bandwidth of the material.

图 8 SiBCN 陶瓷的电磁波衰减性能

Fig. 8 Electromagnetic wave attenuation properties of SiBCN ceramics

3 结论

通过调控硼的添加量制备了一系列聚硼硅氮烷, 获得具有不同原子组分的 SiBCN 陶瓷。在 SiBCN 陶瓷中, 硼可以抑制 Si_3N_4 的分解和 SiC 的生成, 实现对 SiBCN 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 SiBCN 陶瓷。主要结论如下:

1) 前驱体合成过程中, 随着硼含量的增加, 前驱体结构稳定, 主要由 Si—N、B—N、Si—C、Si—H、N—H、C—H 等化学键等构成, 陶瓷化产率由 56% 增加到 66.7%。

2) 聚硼硅氮烷经 1600 °C 热处理后, SiBCN 陶

瓷中的硼抑制了 Si_3N_4 的分解和 SiC 的生成, 提高了陶瓷对电磁波的阻抗匹配性能; Si_3N_4 、SiC 和石墨碳等多种电介质产生的极化损耗增强 SiBCN 陶瓷的电磁波衰减性能。当硼含量为 5% 时, SiBCN 陶瓷在厚度为 3.5 mm, 最小反射损耗在 8 GHz 达到 -55.67 dB, 表明 SiBCN 陶瓷是电磁波吸收领域中一种优秀的候选材料。

参考文献:

- [1] ZHAO B, SHAO G, FAN B B, et al. Investigation of the electromagnetic absorption properties of Ni@TiO₂ and Ni@SiO₂ composite microspheres with core-shell structure[J]. Phys Chem Chem Phys, 2015, 17(4): 2531–2539.
- [2] ZHONG B, SAI T Q, XIA L, et al. High-efficient production of

- SiC/SiO₂ core-shell nanowires for effective microwave absorption[J]. Mater Des, 2017, 121: 185–193.
- [3] ZHOU C, MIN H, YANG L, et al. Dimethylaminoborane-modified copolysilazane as a novel precursor for high-temperature resistant SiBCN ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34(15): 3579–3589.
- [4] ZHU W X, CHEN Z W, LIANG J, et al. A laminated carbon nanotubes/silicon boron carbonitride film for high-efficiency electromagnetic interference shielding with oxidation resistance[J]. Carbon, 2022, 197: 65–75.
- [5] CHEN J X, CHEN P G, LI X C, et al. Enhancement of electromagnetic attenuation of network CNT-Carbon microsphere nanocomposites derived from phenolic resin[J]. Carbon, 2024, 219: 118789.
- [6] HU S H, CHEN P G, LI X C, et al. A competitive reaction strategy toward dielectric phases for enhancing electromagnetic wave absorption of polymer-derived ceramics[J]. J Mater Chem A, 2024, 12(30): 19298–19309.
- [7] YANG Z H, JIA D C, ZHOU Y, et al. Processing and characterization of SiB_{0.5}C_{1.5}N_{0.5} produced by mechanical alloying and subsequent spark plasma sintering[J]. Mater Sci Eng A, 2008, 488(1–2): 241–246.
- [8] YU Z J, ZHOU C, LI R, et al. Synthesis and ceramic conversion of a novel processible polyborosilazane precursor to SiBCN ceramic[J]. Ceram Int, 2012, 38(6): 4635–4643.
- [9] YUAN X Y, CHENG L F, ZHANG Y J, et al. Fe-doped SiC/SiO₂ composites with ordered inter-filled structure for effective high-temperature microwave attenuation[J]. Mater Des, 2016, 92: 563–570.
- [10] ZHANG M, CHEN Q Q, HE Y P, et al. A comparative study on high temperature oxidation behavior of SiC, SiC-BN and SiBCN monoliths[J]. Corros Sci, 2021, 192: 109855.
- [11] ZHANG P F, JIA D C, YANG Z H, et al. Influence of ball milling parameters on the structure of the mechanically alloyed SiBCN powder[J]. Ceram Int, 2013, 39(2): 1963–1969.
- [12] ZHANG Z B, ZENG F, HAN J J, et al. Synthesis and characterization of a new liquid polymer precursor for Si-B-C-N ceramics[J]. J Mater Sci, 2011, 46(18): 5940–5947.
- [13] YANG Z H, JIA D C, DUAN X M, et al. Microstructure and thermal stabilities in various atmospheres of SiB_{0.5}C_{1.5}N_{0.5} nano-sized powders fabricated by mechanical alloying technique[J]. J Non Cryst Solids, 2010, 356(6–8): 326–333.
- [14] JIANG J P, YAN L W, XUE Y J, et al. Lightweight and thermally insulating polymer-derived SiBCN/SiCnw ceramic aerogel with enhanced electromagnetic wave absorbing performance[J]. Chem Eng J, 2024, 482: 148878.
- [15] YU Z, MA M W, LIU Z Y, et al. Hyperbranched polyborosilazanes derived SiBCN ceramic for high-temperature wave-transparent performance[J]. J Mater Sci Technol, 2024, 196: 162–170.
- [16] 唐云, 王军, 李效东, 等. 聚硼硅氮烷先驱体的合成及其目标陶瓷 SiBNC 的性能冰[J]. 材料研究学报, 2008, 22(3): 291–296.
- TANG Yun, WANG Jun, LI Xiaodong, et al. Chin J Mater Res, 2008, 22(3): 291–296.
- [17] WANG H J, CHEN Z W, SU D. Lightweight and large-scale rGO reinforced SiBCN aerogels with hierarchical cellular structures exposed to high-temperature environments[J]. J Mater Sci Technol, 2024, 179: 145–154.
- [18] WANG Y, LUO C J, WU Y F, et al. High temperature stable, amorphous SiBCN microwave absorption ceramics with tunable carbon structures derived from divinylbenzene crosslinked hyperbranched polyborosilazane[J]. Carbon, 2023, 213: 118189.
- [19] WEN Q B, YU Z J, RIEDEL R. The fate and role of *in situ* formed carbon in polymer-derived ceramics[J]. Prog Mater Sci, 2020, 109: 100623.
- [20] 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.
- [21] 杨治华, 段小明, 贾德昌, 等. 机械合金化与热压烧结法制备 2Si-B-3C-N 陶瓷[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(增刊 2): 150–152.
- YANG Zhihua, DUAN Xiaoming, JIA Dechang, et al. Rare Met Mater Eng, 2009, 38(Suppl 2): 150–152.
- [22] LIU C Y, YU D W, KIRK D, et al. Electromagnetic wave absorption of silicon carbide based materials[J]. RSC Adv, 2017, 7(2): 595–605.
- [23] 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.
- [24] LUO C J, MIAO P, TANG Y S, et al. Excellent electromagnetic wave absorption of MOF/SiBCN nanomaterials at high temperature[J]. Chin J Aeronaut, 2021, 34(11): 277–291.
- [25] LYU Y, CHENG Y, ZHAO G D, et al. Modification of SiBCN by Zr atom and its effect on ablative resistance of C/SiBCN(Zr) composites[J]. Compos Part B Eng, 2023, 253: 110511.
- [26] SONG Y, LIU P, ZHOU R, et al. SiBNCx ceramics derived from single source polymeric precursor with controllable carbon structures for highly efficient electromagnetic wave absorption at high temperature[J]. Carbon, 2022, 188: 12–24.
- [27] CHEN P G, CHEN J X, WANG C G, et al. The heterointerface of graphene *in situ* growth for enhanced microwave attenuation properties in La-doped SiBCN ceramics[J]. Ceram Int, 2023, 49(16): 26642–26653.
- [28] CHEN P G, LI W, LI X C, et al. Effect of boron content on the microstructure and electromagnetic properties of SiBCN ceramics[J]. Ceram Int, 2022, 48(3): 3037–3050.
- [29] 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.
- [30] WANG C G, CHEN P G, LI X C, et al. Enhanced electromagnetic wave absorption for Y₂O₃-doped SiBCN ceramics[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(46): 55440–55453.
- [31] KONG J, WANG M J, ZOU J H, et al. Soluble and meltable hyperbranched polyborosilazanes toward high-temperature stable SiBCN ceramics[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(12): 6733–6744.
- [32] JI X Y, SHAO C W, WANG H, et al. A simple and efficient method for the synthesis of SiBNC ceramics with different Si/B atomic ratios[J]. Ceram Int, 2017, 43(10): 7469–7476.
- [33] DING Q, YANG J H, GU S J, et al. Novel fire-resistant SiBCN fiber paper with efficient electromagnetic interference shielding and Joule-heating performance[J]. Chem Eng J, 2024, 497: 154485.
- [34] DUAN L T, LI T H, ZHAO Y Z, et al. Polyborosilazane with broadly tunable boron content for SiBCN ceramics[J]. Inorg Chem, 2023, 62(25): 10014–10020.
- [35] 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.
- [36] QIAO M K, LI X C, CHEN P G, et al. Enhanced microwave absorption of refractory SiBCN metamaterials[J]. J Am Ceram Soc, 2024, 107(5): 3360–3367.
- [37] SUN X Y, LI X C, CHEN P G, et al. Construction of urchin-like multiple core-shelled Co/CoS₂@NC@MoS₂ composites for effective microwave absorption[J]. J Alloys Compd, 2023, 936: 168243.
- [38] DING J X, CHEN F B, CHEN J X, et al. MXene-derived TiC/SiBCN ceramics with excellent electromagnetic absorption and high-temperature resistance[J]. J Am Ceram Soc, 2021, 104(4): 1772–1784.
- [39] GIRGERT R, GRÜNDKER C, EMONS G, et al. Electromagnetic fields alter the expression of estrogen receptor cofactors in breast cancer cells[J]. Bioelectromagnetics, 2008, 29(3): 169–176.
- [40] SUN X Y, LI Y X, LI X C, et al. Rational design of a core-shelled Ti₃AlC₂@La₂Zr₂O₇ composite for high-temperature broadband microwave absorption[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2023, 15(51): 59895–59904.
- [41] LEE J, BUTT D P, BANEY R H, et al. Synthesis and pyrolysis of novel polysilazane to SiBCN ceramic[J]. J Non Cryst Solids, 2005, 351(37–39): 2995–3005.

Effect of Boron Content on Microstructure and Electromagnetic Properties of SiBCN Ceramics

CHEN Pingan^{1,2}, HONG Sizeng^{1,2}, LI Xiangcheng^{1,2}, ZHU Yingli^{1,2}, CHEN Fu^{2,3}

(1. The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. Key Laboratory of High Temperature Electromagnetic Materials and Structure of MOE, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 3. School of Information Science and Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Extended Abstract

Introduction An issue of electromagnetic pollution has escalated with the proliferation of electronic devices, thus posing a significant threat to human health and electronic equipment. Consequently, there is an increasing interest in materials possessing robust electromagnetic wave absorption capabilities. Based on the absorption mechanisms of electromagnetic wave materials, they can be categorized into dielectric loss and magnetic loss types. The loss mechanisms of magnetic loss materials encompass damping and hysteresis losses. Dielectric loss materials absorb electromagnetic waves through polarization and electrical conductivity losses, typically having elevated dielectric constants. Such materials include ferroelectrics, metal oxides, and inorganic ceramics. Polymer-derived ceramics (PDCs) represent a pivotal technology for the design and fabrication of functional ceramics. This methodology effectively harnesses the advantages of both polymer and ceramic materials. In contrast to conventional ceramic preparation techniques that consume energy, PDCs enable the production of ceramic materials with tunable elemental compositions and controllable crystalline structures through meticulous design and synthesis of the molecular structures of polymer precursors, coupled with precise control in the pyrolysis process. In this paper, polyborosilazanes with different boron contents were synthesized *via* modulating the quantity of added boron source. The impact of boron content on the structure and properties of polyborosilazanes and the phase composition/microstructure of ceramics was investigated.

Methods 20 g of n-hexane was added to a reaction flask in ice bath. Methyl dichlorosilane, vinylmethyl dichlorosilane, boron trichloride, and hexamethyldisilane were sequentially added to the reaction flask at different molar ratios. The mixture was stirred in an argon atmosphere for 24 h. The temperature was then raised to 100 °C and maintained for 3 h to remove n-hexane and other by-products. Subsequently, the temperature was further increased to 160 °C, and maintained for 3 h. The mixture was subjected to three cycles of filtration to obtain a light yellow resin-like polyborosilazane. A series of polyborosilazanes with different boron contents were prepared at different amounts of boron trichloride added. The samples synthesized with boron and nitrogen in a molar ratio of 1:6, 1.3:6.0, and 1.5:6.0 were named as P-BTC-1, P-BTC-1.3, and P-BTC-1.5, with boron contents of 3%, 4%, and 5% (in mass), respectively. The obtained precursor samples were subjected to curing treatment. The curing conditions involved heating in an argon atmosphere at a rate of 2 °C/min at 280 °C for 2 h. Afterwards, the cured samples were heated in an argon atmosphere at a rate of 5 °C/min at 1000 °C for 1 h, and then heated at a rate of 2 °C/min at 1600 °C, for 2 h to obtain samples P-BTC-1-1600, P-BTC-1.3-1600, and P-BTC-1.5-1600, respectively.

The chemical bonds and functional groups in the samples were identified by a model Vertex 70 Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR, Bruker Co., Germany). ¹H, ¹³C, and ¹¹B were determined by a model Avance NEO 600 nuclear magnetic resonance spectrometer (NMR, Bruker Co., Germany). The phase composition of the ceramic samples was determined by a model X'Pert MPD Pro X-ray diffractometer (XRD, Philips Co., the Netherlands) with Cu K_α radiation source, scanning angles ranging from 10° to 90°. The microstructure of the ceramic samples was analyzed by a model 400 Nano scanning electron microscope (SEM, Nova Co., USA), and the elemental composition analysis of the samples was performed by an energy dispersive spectrometer (EDS, INCA Energy Co., UK). The thermal decomposition process of the polyborosilazane was analyzed by a model STA 449 F3 thermal analyzer (Netzsch Co., Germany). The electromagnetic parameters of the materials were tested by a model E5071C vector network analyzer

(Keysight Tech., Co., USA).

Results and discussion A series of polyborosilazanes were synthesized *via* controlling the amount of boron, resulting in SiBCN ceramics with different atomic compositions. Boron effectively suppresses the fracture of Si—N bonds and the formation of Si—C bonds, inhibits the decomposition of Si_3N_4 and the generation of SiC as well as facilitates the transformation of amorphous carbon into graphite carbon, thereby increasing the proportion of graphite carbon in SiBCN ceramics. The polarization losses generated by various dielectric crystals such as Si_3N_4 , SiC and graphite carbon enhance the electromagnetic wave absorption performance of SiBCN ceramics. At a boron content of 5% (in mass), the minimum reflection loss reaches -55.67 dB at 8 GHz for a thickness of 3.5 mm.

Conclusions 1) In the precursor synthesis process, the precursor structure became more stable with an increase in boron content, mainly composed of chemical bonds such as Si—N, B—N, Si—C, Si—H, N—H, and C—H. The ceramic yield increased from 56% to 66.7%.

2) After heat treatment at $1600\text{ }^\circ\text{C}$, boron in polyborosilazanes suppressed the decomposition of Si_3N_4 and the formation of SiC in SiBCN ceramics, and enabled the control of the conductive phase and dielectric loss phase in SiBCN ceramics, thereby enhancing the impedance matching performance of the ceramics to electromagnetic waves. The polarization losses generated by various dielectric materials such as Si_3N_4 , SiC and graphite carbon further enhanced the electromagnetic wave attenuation performance of SiBCN ceramics. At a boron content of 5%, SiBCN ceramics exhibited a minimum reflection loss of -55.67 dB at 8 GHz for a thickness of 3.5 mm, indicating that SiBCN ceramics could be an excellent candidate material in the field of electromagnetic wave absorption.

Keywords polymer ceramic precursors; molecular structure; silicon-boron-carbon nitrogen ceramics; electromagnetic wave absorption properties