



先驱体转化法制备 SiFeOC 陶瓷及其吸波性能研究

钱俊杰^{1,2}, 马丹丹¹, 税安泽², 杜斌³

(1. 景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333403; 2. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510641; 3. 广州大学物理与材料科学学院, 广东 广州 510006)

摘要: 随着智能时代的快速发展,电磁污染已经成为继大气污染、水污染、噪音污染之后的第四大污染源,其对人体健康带来不同程度的危害。开发轻质高效的电磁波吸收材料,有望减少环境中的电磁污染,同时还可以提高飞行器的雷达隐身功能以增强安全服役性。SiOC 陶瓷先驱体具有耐高温、良好的抗氧化性能和结构可调性等特性而受到广泛的关注,然而其本身的吸波性能并不理想。为了提升 SiOC 陶瓷的吸波性能,以甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷和硝酸铁为主要原料,以硝酸为催化剂,无水乙醇为溶剂,采用溶剂热法合成 SiFeOC 陶瓷湿凝胶,经老化、干燥等工艺制得 SiFeOC 陶瓷干凝胶,再经高温处理后获得 SiFeOC 陶瓷,通过改变硝酸铁含量对 SiOC 陶瓷先驱体进行改性,研究硝酸铁含量和热处理温度对 SiFeOC 陶瓷的物相组成、微观结构及吸波性能的影响。结果表明,硝酸铁的引入,促进了非晶 SiOC 陶瓷基体中析出大量的 SiC 纳米晶和自由碳,从而形成丰富的异质界面。由于 SiC/SiOC、Cfree/SiOC 等界面形成的界面极化、自由碳的缺陷极化、SiC 纳米晶的介电损耗和自由碳导电损耗的协同作用,硝酸铁质量分数为 3% 的 SiFeOC 陶瓷具有最佳的吸波性能,当其厚度为 3.6 mm 时最小反射损耗值为 -47.6 dB,而当厚度为 4.5 mm 时最大有效吸波带宽达 3.7 GHz。此外,由于硝酸铁的引入,SiOC 陶瓷的非晶结构得以保留,热稳定性得到增强。本研究为 SiOC 陶瓷微结构调控提供了新策略,对高性能吸波材料的开发具有重要的指导意义。(专精特新·电磁波吸收与屏蔽用新型材料的研究进展专辑十二之十)

关键词: SiOC 陶瓷;吸波性能;SiC;先驱体陶瓷;微结构;自由碳;相分离;热稳定性

中图分类号: TQ174

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2025)01-0107-11

引文格式: 钱俊杰,马丹丹,税安泽,等. 先驱体转化法制备 SiFeOC 陶瓷及其吸波性能研究[J]. 材料研究与应用,2025,19(1): 107-117.

QIAN Junjie, MA Dandan, SHUI Anze, et al. Preparation of Precursor Derived SiFeOC Ceramics and Study on Its Electromagnetic Wave Absorption Properties[J]. Materials Research and Application, 2025, 19(1): 107-117.

0 引言

电磁波在无线、长距离及高速传输方面的优势,为人类带来了一次又一次的科技革新。我国自主研发的量子实验卫星墨子号及北斗卫星导航系统等都离不开电磁波的影子,电磁波正在开辟新天地。云计算、大数据、智能机器人等智能技术,在抗击新冠肺炎等人类重大疫情防控领域中的作用功不可没,这些技术的应用都是电磁波改变人类社会的典型案例。然而,智能时代给人们生活带来便利的同时,电磁污染也日益严重^[1-4]。研究表明^[5-9],电磁波会对精密仪器设备造成一定程度的干扰,从而影响设备的正常运转。此外,电磁波还会对人体中枢神经、血液及心血管系统、免疫系统和生殖系统带来不同程度的危害。因此,电磁污染已经成为民用、医疗等领域亟需解决的问题之一,开发具有优异吸波性能的新材料迫在眉睫。

吸波材料分为磁损耗材料和介电损耗材料。磁损耗材料主要包括磁性金属及其氧化物^[10],通过自然共振、交换共振、涡流损耗等机制耗散电磁波^[11-15]。介电损耗材料主要包括碳基材料^[5,16]、陶瓷基材料^[17-20]等,通过电导损耗和偶极子极化、界面极化等极化损耗机制耗散电磁波。其中,磁损耗材料具有密度高、易氧化,以及服役温度高于居里温度会失去磁损耗能力等缺点,这极大地阻碍了其在含氧和高温等极端环境中的应用。

SiOC 陶瓷先驱体具有耐高温、良好的抗氧化性能和结构可调性等特性,因此受到广泛的关注。但是,由于 SiOC 本身形成的 SiC 及自由碳含量少,因此单独的 SiOC 陶瓷的吸波性能并不理想。为了提升 SiOC 陶瓷的吸波性能,可在 SiOC 陶瓷中添加纳米 SiC^[21]、ZrB₂^[22-23]、碳纳米管(CNT)^[24-25]等吸波介质。Duan 等^[21]通过在 SiOC 陶瓷中引入纳米级 SiC

收稿日期: 2024-09-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(52272062;51902107;51972114)

作者简介: 钱俊杰,博士,讲师,研究方向为吸波材料与先驱体陶瓷制备。E-mail: qianjunjie@jcu.edu.cn。

颗粒,制备出 n-SiC/SiOC 复相陶瓷,同时还研究了裂解温度对吸波性能的影响。结果表明,纳米 SiC 颗粒的引入促进了 SiOC 陶瓷发生相分离,原位形成 SiC 纳米晶和自由碳等,与非晶 SiOC 陶瓷基体形成丰富的异质结面,促进了界面极化,提升了 SiOC 陶瓷的介电常数,当裂解温度为 1 400 °C 时 n-SiC/SiOC 复相陶瓷的反射损耗值达到 -61 dB,表现出优异的吸波性能。Jia 等^[23]在 SiOC 陶瓷中添加 ZrB₂ 颗粒,制备出 ZrB₂/SiOC 复相陶瓷,并研究了不同 ZrB₂ 含量下 ZrB₂/SiOC 复相陶瓷的吸波性能。结果表明:当 ZrB₂ 质量分数为 32.5% 时,ZrB₂/SiOC 陶瓷的反射损耗值达到 -29.30 dB;当质量分数达到 40% 时,ZrB₂/SiOC 陶瓷的有效吸波频宽达到 13.5 GHz,能够完全覆盖 Ku 波段。复合陶瓷的优异吸波性能,是因材料中引入了纳米界面,从而引起电磁波的衰减和形成的电流回路的衰减,以及部分表面氧化的 ZrB₂ 纳米颗粒提供的电子传导损耗等。Yu 等^[25]在 SiOCN 陶瓷中直接引入 CNT 和乙酰丙酮铁,成功制备出 CNTs/Fe₃Si/Fe/SiOCN 纳米复相陶瓷,其最小反射损耗值达到 -65.3 dB、有效吸波带宽达 6 GHz。这是由于 CNTs 及原位形成的 Fe、Fe₃Si、Si₃N₄、Si₂N₂O 和 SiC 等多相结构分散在非晶 SiOCN 陶瓷基体中,形成了丰富的异质界面,促进了界面极化的产生,以及磁损耗和介电损耗的协同作用。

综上所述,在 SiOC 陶瓷中引入大量的纳米晶颗粒或引入高电导率介质以增加界面损耗,从而提升 SiOC 陶瓷的吸波性能。但是,通过机械混合直接引入第二相颗粒,会导致第二相分布不均匀。本文通过引入液相法向 SiOC 陶瓷先驱体中引入可溶

解的硝酸铁,并研究硝酸铁含量和裂解温度对 SiOC 陶瓷微结构和吸波性能的影响,为 SiOC 陶瓷在极端环境中作为吸波材料提供理论支撑。

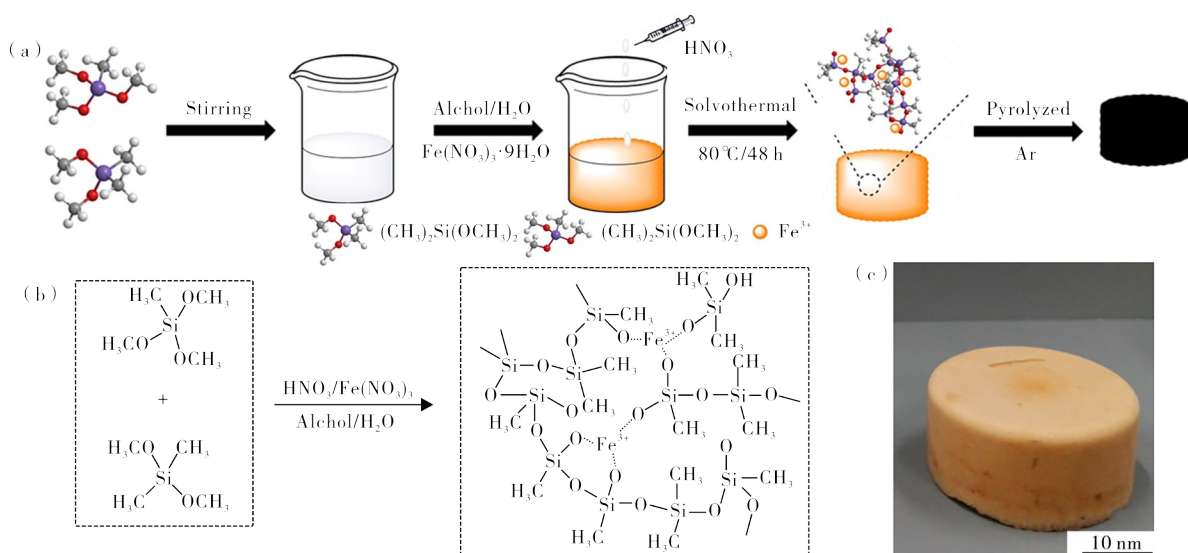
1 实验与表征

1.1 化学试剂

实验所用化学试剂包括:甲基三甲氧基硅烷(CH₃Si(OCH₃)₃,CAS 号 1185-55-3,纯度 98%)、二甲基二甲氧基硅烷((CH₃)₂Si(OCH₃)₂,CAS 号 1112-39-6,纯度 98%),购自郑州阿尔法化工有限公司;硝酸铁((Fe(NO₃)₃·9H₂O,分析纯)、无水乙醇(C₂H₅OH,纯度 99.7%),购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;浓硝酸(HNO₃),质量分数为 65%—68%,购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 SiFeOC 陶瓷的制备

采用溶剂热法制备 SiFeOC 陶瓷,制备流程如图 1 所示。称取 8 g 的二甲基二甲氧基硅烷和 24 g 的甲基三甲氧基硅烷,经磁性搅拌 5 min 后得到 A 溶液。向 A 溶液中加入 1.5 g 的硝酸铁(质量分数为 3%、6% 和 9%)、6.4 g 的去离子水和 7.68 g 的无水乙醇,并滴加 0.1 g 的硝酸,继续搅拌 30 min,获得棕黄色半透明均匀溶液 B,即为硝酸铁改性 SiOC 陶瓷先驱体。将 B 溶液转移至水热反应釜中,在 80 °C 烘箱中反应 48 h,待自然冷却至室温后得到 SiFeOC 湿凝胶。SiFeOC 湿凝胶经老化、常压干燥,获得棕黄色 SiFeOC 干凝胶。在不同高温(温度分别为 1 200、1 300、1 400 和 1 500 °C)热处理过程中, SiFeOC 干凝胶完成无机化转变为 SiFeOC 陶瓷。



(a)—SiFeOC 先驱体陶瓷的合成工艺流程图;(b)—化学反应式;(c)—SiFeOC 干凝胶。

(a)—synthetic process of SiFeOC preceramic;(b)—hydrolytic polycondensation reaction to obtain preceramic xerogel;(c)—photograph of SiFeOC xerogel.

图 1 SiFeOC 先驱体陶瓷的合成工艺及水解缩聚反应制备的陶瓷干凝胶

Figure 1 Synthetic process of SiFeOC preceramic and hydrolytic polycondensation reaction to obtain preceramic xerogel

1.3 测试及表征

利用X射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max-3C, CuK α 射线, 日本), 分析样品的物相组成。使用透射电子显微镜(TEM, CM300, Philips, 荷兰), 观察样品的微观结构。利用拉曼光谱(Raman, Invia, 英国), 分析样品中自由碳的石墨化程度。使用红外光谱(FT-IR, NAGNa 760, Nicolet Instrument, 美国), 分析样品在裂解过程中官能团的变化。运用矢量网络分析仪(Agilent Technologies N5230A, 美国), 记录样品的介电常数和磁导率。

材料在某个波段范围内表现出的反射系数, 是评价其吸波性能的最直观指标, 与电磁参数(介电常数和磁导率)相关。反射系数(RL)越小, 吸波性能越好。当RL值小于-10 dB时, 材料可以将入射电磁波的90%的能量耗散; 当RL值小于-20 dB时, 材料可以将入射电磁波的99%的能量耗散。样品的阻抗和电磁反射系数的计算公式如式(1)–(2)所示。

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh\left(\frac{j2\pi f d \sqrt{\mu_r \epsilon_r}}{c}\right) \quad (Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}}) \quad (1)$$

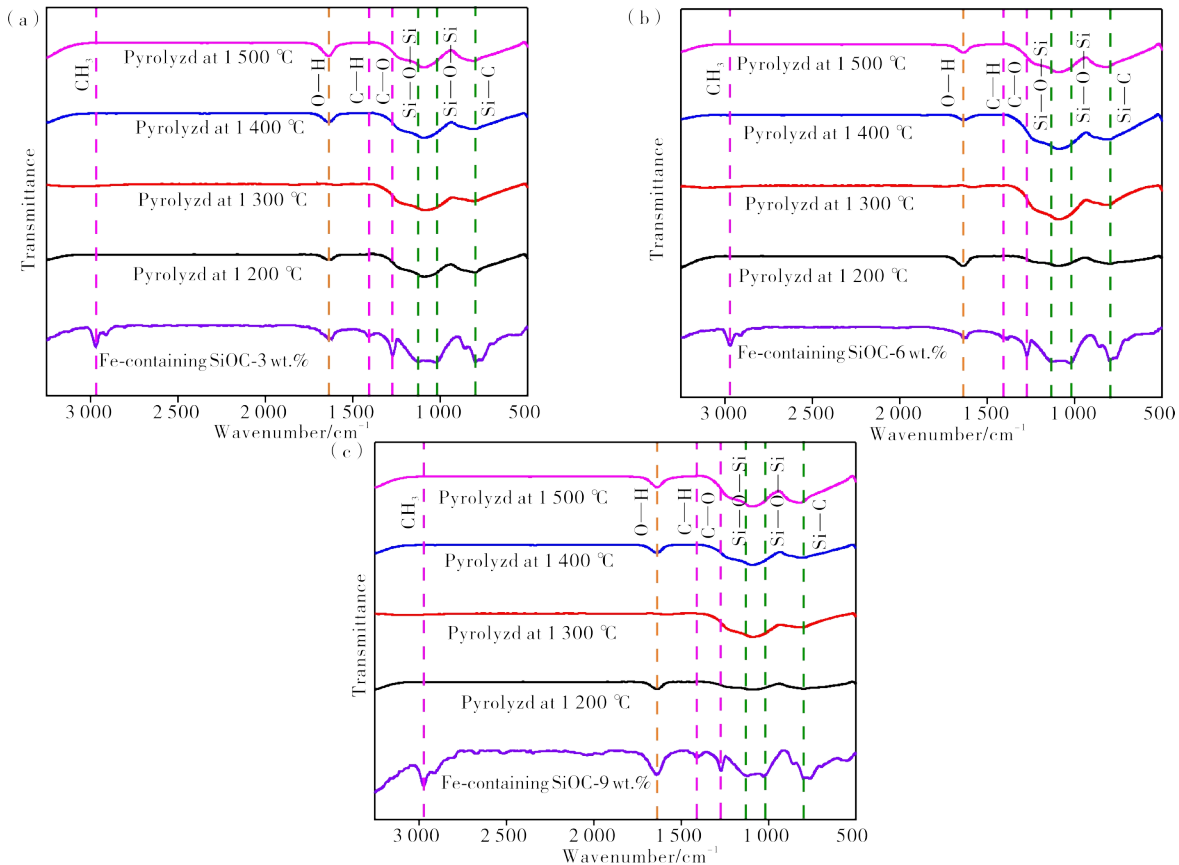
$$RL = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (2)$$

式中: Z_0 是自由空间的阻抗值, 数值约为 376Ω ; Z_{in} 为吸波材料的归一化阻抗值; μ_0 和 ϵ_0 为真空磁导率和真空介电常数, 数值分别为 $4\pi \times 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $8.85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$; μ_r 为材料的相对磁导率, f 为入射电磁波频率, d 为吸波材料厚度, RL 为电磁反射系数(单位为 dB), j 和 c 分别代表虚数和电磁波传播速度。

2 结果与讨论

2.1 热处理温度对硝酸铁改性 SiOC 陶瓷的物相组成和微结构的影响

图2为不同热处理温度下不同硝酸铁含量的 SiFeOC 陶瓷的 FT-IR 图。从图2可见: 不同硝酸铁含量(质量分数, 下同)的 SiFeOC 陶瓷的特征峰呈现出相似的变化规律, 在 1412 和 2976 cm^{-1} 处的特征峰分别对应 C—H 键的弯曲振动和 —CH₃ 键的伸缩振动, 并且随着热处理温度的升高, 特征峰逐渐消失; 不同硝酸铁含量的 SiFeOC 陶瓷在 1122 和 1020 cm^{-1} 处出现 Si—O—Si 双峰特性, 随着热处理温度升高, 转变为 1079 cm^{-1} 处的单峰。表明, SiFeOC



(a) —硝酸铁质量分数为3%; (b) —硝酸铁质量分数为6%; (c) —硝酸铁质量分数为9%。

(a) —the percentage of iron nitrate was 3%; (b) —the percentage of iron nitrate was 6%; (c) —the percentage of iron nitrate was 9%.

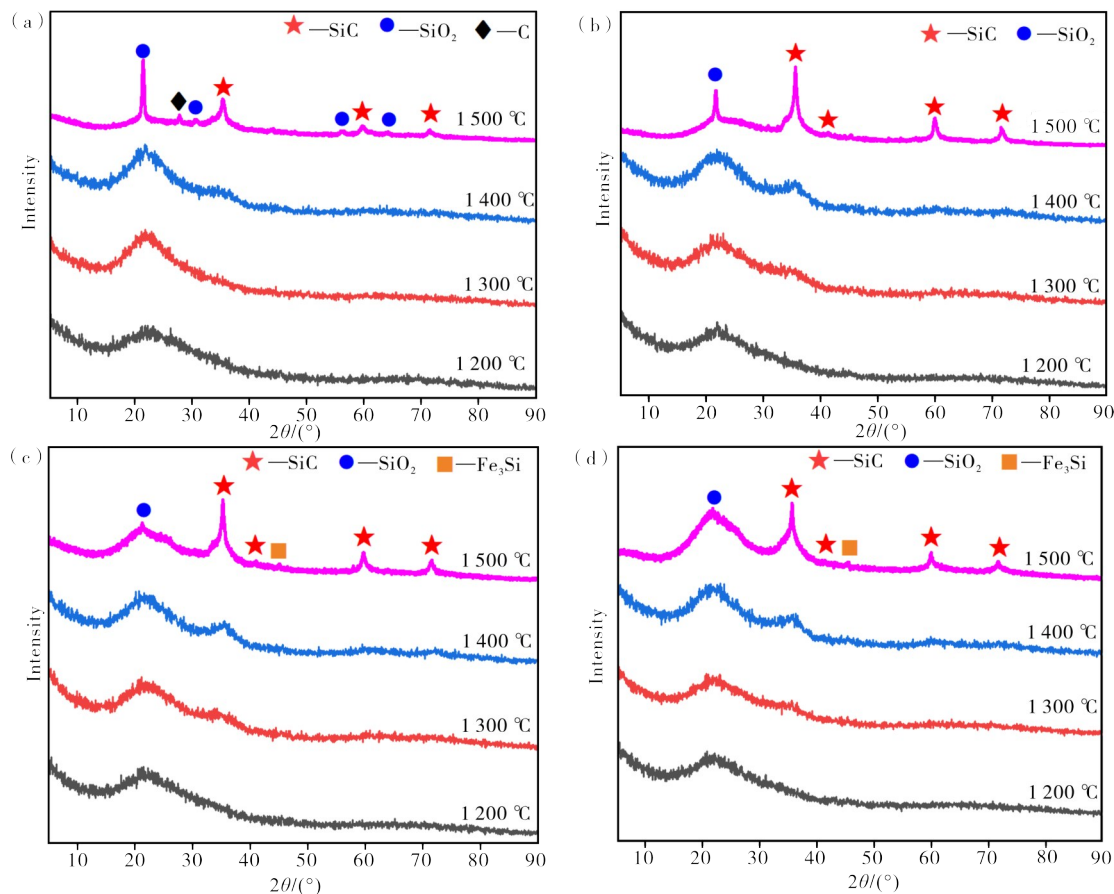
图2 SiFeOC 陶瓷在不同热处理温度下的 FT-IR 图

Figure 2 FT-IR spectra of SiFeOC ceramic xerogel and SiFeOC ceramics obtained at different temperatures

陶瓷经热处理后,由有机材料转变为无机陶瓷。

图3为不同热处理温度下不同硝酸铁含量的SiFeOC陶瓷XRD图。从图3(a)可见,对于未引入硝酸铁的SiOC陶瓷,当热处理温度为1400℃时才观察到SiC的特征峰,并随着硝酸铁含量的增加,SiC的特征峰强度逐渐增强。表明,硝酸铁的添加

降低了SiC纳米晶从非晶SiOC陶瓷基体中析出的温度。另外,在23°处为方石英的衍射峰,该峰随着硝酸铁含量的增加逐渐变弱,甚至转变为馒头峰并呈现非晶特性。非晶结构是良好的透波介质,有利于调节材料的阻抗匹配,让更多的电磁波进入材料内部。此外,当硝酸铁含量高于3%时出现了Fe₃Si的衍射峰。

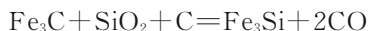
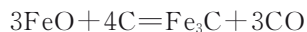
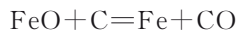


(a)—硝酸铁含量为0%;(b)—硝酸铁含量为3%;(c)—硝酸铁含量为6%;(d)—硝酸铁含量为9%。
(a)—the percentage of iron nitrate was 3%; (b)—the percentage of iron nitrate was 6%; (c)—the percentage of iron nitrate was 9%.

图3 不同热处理温度下SiFeOC陶瓷的XRD图谱

Figure 3 XRD patterns of SiFeOC ceramics obtained at different temperatures

据文献[26]报道,在SiOC陶瓷中引入异质金属元素,其首先会在基体中析出金属氧化物,随着热处理温度的升高,SiFeOC陶瓷逐渐形成FeO_x/SiOC复相陶瓷。SiOC在相分离过程中不可避免会形成自由碳,FeO_x可与自由碳发生以下反应。



根据热力学可计算反应的吉布斯自由能,结果如图4所示。从图4可见,反应(3)的吉布斯自由能高于反应(4)。表明,FeO更易与自由碳反应生成Fe₃C。随着热处理温度的升高,Fe₃C进一步与SiO₂和C反应生成Fe₃Si相。

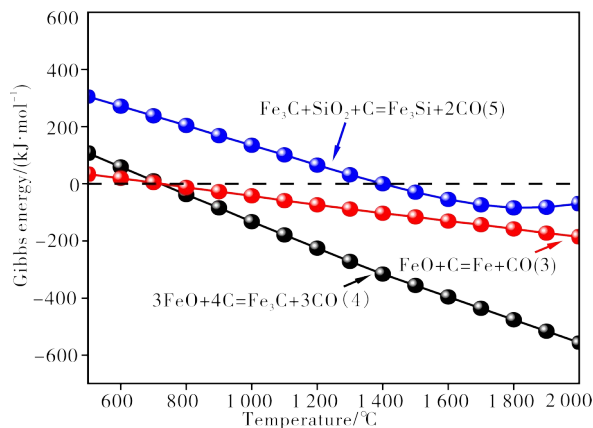
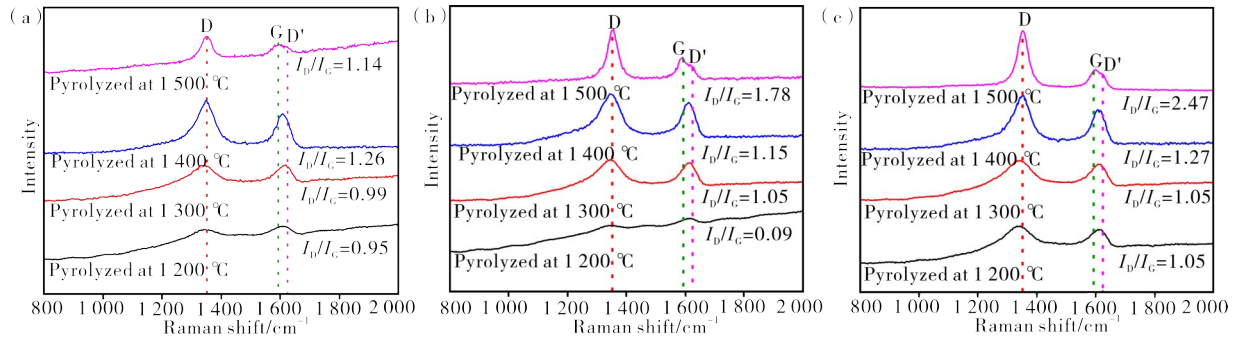


图4 吉布斯自由能曲线

Figure 4 Gibbs free energy curve

为进一步表征 SiFeOC 陶瓷内部自由碳的结构特征,用拉曼光谱对其进行分析,结果如图 5 所示。从图 5 可见,在不同热处理温度下,不同硝酸铁含量的 SiFeOC 陶瓷样品的 Raman 光谱图均出现碳材料典型的 D 峰和 G 峰,随着热处理温度的升高,G 峰呈现先向高频方向移动后转向低频方向移动的趋势,且所有的半高宽随着热处理温度的升高逐渐变窄。

表明,自由碳结构随着温度的升高由非晶型转变为石墨相碳结构,且石墨化程度不断增加。自由碳的石墨化程度越高,发生碳热还原反应的温度越高,即 SiFeOC 陶瓷的热稳定性随着硝酸铁的引入逐渐提升。不同热处理温度下制备的不同硝酸铁含量的 SiFeOC 陶瓷的拉曼光谱参数列于表 1。



(a) —硝酸铁含量 3%; (b) —硝酸铁含量 6%; (c) —硝酸铁含量 9%。

(a) —the percentage of iron nitrate was 3%; (b) —the percentage of iron nitrate was 6%; (c) —the percentage of iron nitrate was 9%.

图 5 不同热处理温度下制备的不同硝酸铁含量的 SiFeOC 陶瓷的拉曼光谱

Figure 5 Raman spectra of SiFeOC ceramics obtained at different temperatures

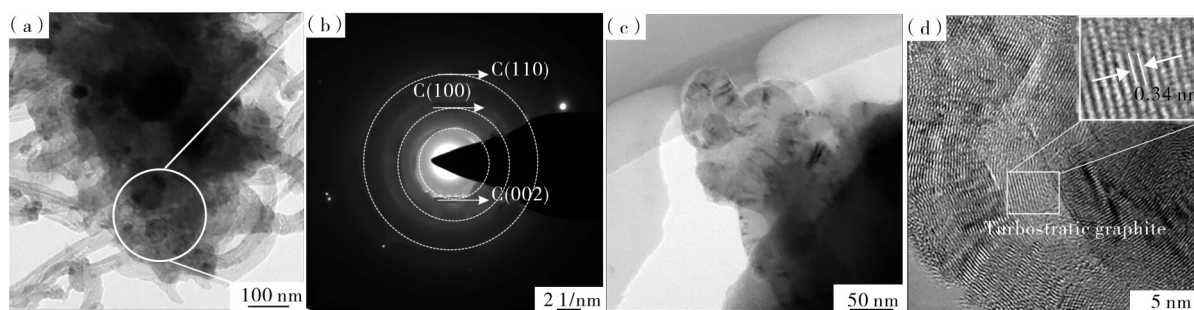
表 1 不同热处理温度下制备的不同硝酸铁含量的 SiFeOC 陶瓷的拉曼光谱参数

Table 1 Raman spectra parameters of SiFeOC ceramics obtained at different temperatures

试样	温度/°C	FWHM _D /cm ⁻¹	ω_D /cm ⁻¹	FWHM _G /cm ⁻¹	ω_G /cm ⁻¹	I_D/I_G	La/nm
硝酸铁含量 3%	1 200	158.6	1 326	64.2	1 604	0.95	1.31
	1 300	148.3	1 326	63.0	1 610	0.99	1.34
	1 400	91.1	1 343	53.7	1 609	1.26	1.51
	1 500	51.8	1 350	57.2	1 597	1.14	1.43
硝酸铁含量 6%	1 200	104.6	1 329	60.2	1 608	0.90	1.28
	1 300	123.3	1 335	59.8	1 611	1.05	1.38
	1 400	111.7	1 339	56.4	1 609	1.15	1.44
	1 500	49.3	1 353	59.8	1 597	1.78	1.80
硝酸铁含量 9%	1 200	143.4	1 328	61.1	1 608	1.05	1.38
	1 300	136.0	1 329	62.7	1 608	1.05	1.38
	1 400	108.9	1 344	59.9	1 607	1.27	1.52
	1 500	51.7	1 352	57.1	1 604	2.47	2.12

利用 TEM 进一步表征了 SiFeOC 陶瓷的微观结构。图 6 为热处理温度 1 300 °C 时 SiFeOC 陶瓷样品的 TEM 图。从图 6 可见,样品表面覆盖着大量直径约为 35 nm 的纳米管结构,晶面间距为 0.34 nm,由内而外的 3 个衍射环分别属于碳的(002)、(100)和(110)3 个晶面,而最内的衍射环对应碳的(002)晶面。说明,纳米管结构即为碳纳米管,并且在其顶

端可以发现衬度更深的球形颗粒,表明 SiFeOC 陶瓷中的碳纳米管的生长机制遵循气-液-固机制。随着热处理温度进一步升高(1 400 °C),高温合金液相同样会不断溶解破坏周围的含 Si 相,当 C 原子和 Si 原子都达到饱和时,在 SiFeOC 陶瓷基体中将会不断析出晶面间距为 0.25 nm 的 SiC 纳米晶(见图 7)。

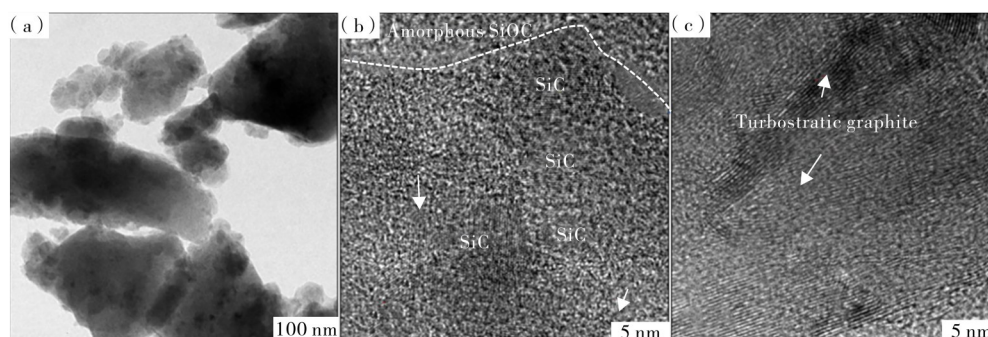


(a)—低倍形貌图;(b)—选区衍射图;(c)—低倍形貌图;(d)—高分辨透射电镜图。

(a)—low-magnification topography; (b)—selected diffraction pattern; (c)—low-magnification topography; (d)—high-resolution transmission electron microscope image.

图6 1300 °C热处理获得的SiFeOC陶瓷的TEM图

Figure 6 The HRTEM images of SiFeOC ceramics obtained at 1300 °C



(a)—低倍形貌图;(b)和(c)—高分辨透射电镜图。

(a)—low-magnification topography; (b) and (c)—high-resolution transmission electron microscope image.

图7 经1400 °C热处理获得的SiFeOC陶瓷的TEM图

Figure 7 The HRTEM images of SiFeOC ceramics obtained at 1400 °C

前期研究发现^[27], SiOC先驱体陶瓷在热处理过程中,由有机到无机化的转变过程中会生成大量的二氧化碳、一氧化碳及甲烷等含碳气体。引入Fe元素后,其会在基体中形成 Fe_3C 和 Fe_3Si 合金相,在热处理过程中他们极易形成高温液相,随着生成的含碳气体不断溶解直至形成碳饱和态,石墨相碳纳

米晶不断形核-长大,最终不断向外延生长形成碳纳米管,其生长机制见图8。根据以上分析,说明在SiOC陶瓷基体中引入硝酸铁,有利于原位形成均匀分散的SiC纳米晶及石墨化程度较高的自由碳结构,提高了SiOC陶瓷的热稳定性,有利于提升SiOC陶瓷的吸波性能。

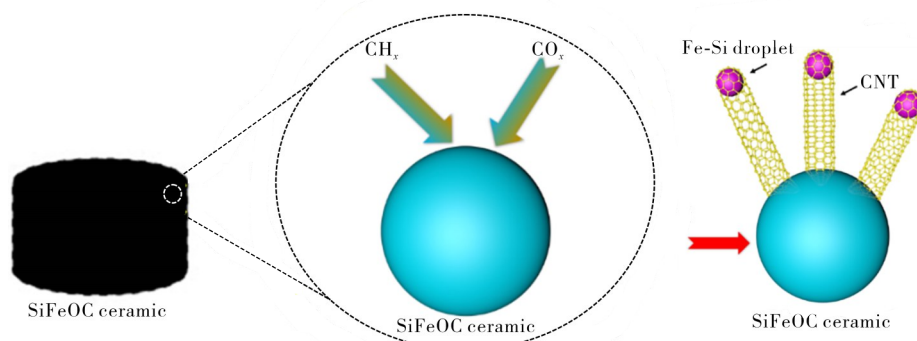


图8 碳纳米管的生长机理图

Figure 8 Growth mechanism of carbon nanotubes

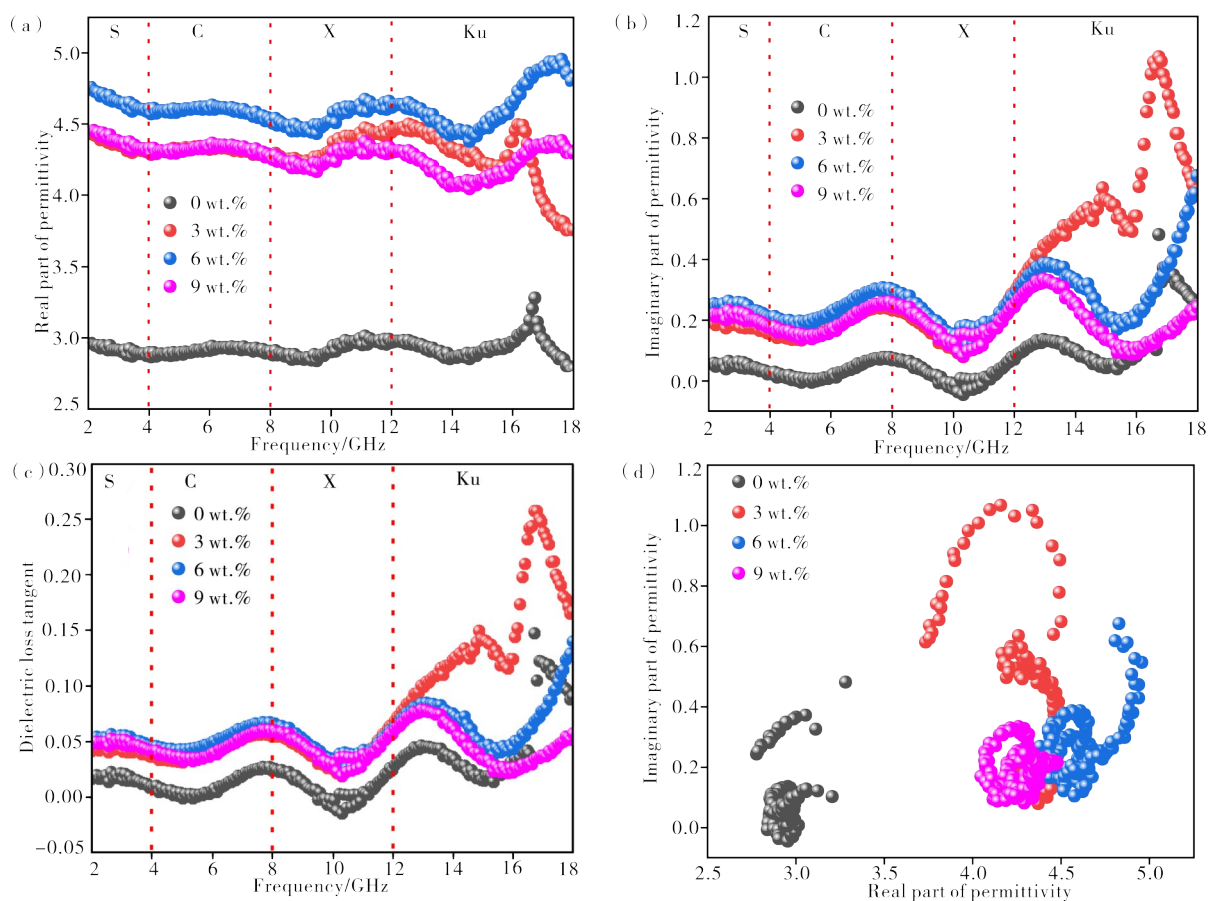
2.2 SiFeOC陶瓷的介电性能和吸波性能

SiFeOC陶瓷在热处理温度高于1400 °C时,非

晶SiOC陶瓷中才逐步析出具有吸波性能的SiC晶相。图9为热处理温度1400 °C下不同硝酸铁含量的SiFeOC陶瓷的介电性能。从图9可见:未引入硝

酸铁的 SiOC 陶瓷的平均介电常数实部、虚部及平均介电损耗分别为 2.92、0.07 和 0.02;当硝酸铁含量为 3%、6%、9% 时,样品的平均介电常数实部分别提升至 4.30、4.61 和 4.27,平均介电常数虚部分别提升至 0.34、0.26 和 0.19,平均介电损耗提升至 0.08、0.06 和 0.04。表明,经硝酸铁改性后的 SiOC 陶瓷的介电常数得到有效提高,由于所有样品都为非磁性或极弱磁性,所以磁导率视为 1。另外, SiFeOC 陶瓷的介电常数虚部在 8 和 13 GHz 处均出现两个明显的波峰,而硝酸铁含量为 3% 的样品在 13 和 17 GHz 处有两个强共振峰。在介电常数虚部出现的共振峰主要来源于极化现象,主要是由原位

形成的 SiC 纳米晶和自由碳与非晶基体形成界面产生的界面极化,以及自由碳中的缺陷导致的缺陷极化。从图 9 的 Cole-Cole 曲线还可见,所有样品均观察到 2—3 个混乱的半圆形曲线。表明, SiFeOC 陶瓷在交变电磁场的作用下会形成多种德拜弛豫现象。由于 $C_{\text{free}}/\text{SiOC}$ 和 SiC/SiOC 界面两侧的电导率不同,在电磁场作用下自由电荷在一侧发生累积,另一侧等效出正电荷,这就形成了类似于电容器结构,从而产生极化现象^[28]。由于 SiFeOC 中的自由碳存在大量的缺陷,在缺陷处会形成极化中心,从而产生缺陷极化。因此,这些混乱的半圆形曲线是由多种缺陷极化和界面极化共同作用形成的。



(a)—介电常数实部;(b)—介电常数虚部;(c)—介电损耗;(d)—Cole-Cole 曲线。

(a)—real part of permittivity; (b)—imaginary part of permittivity; (c)—dielectric loss tangent; (d)—Cole-Cole.

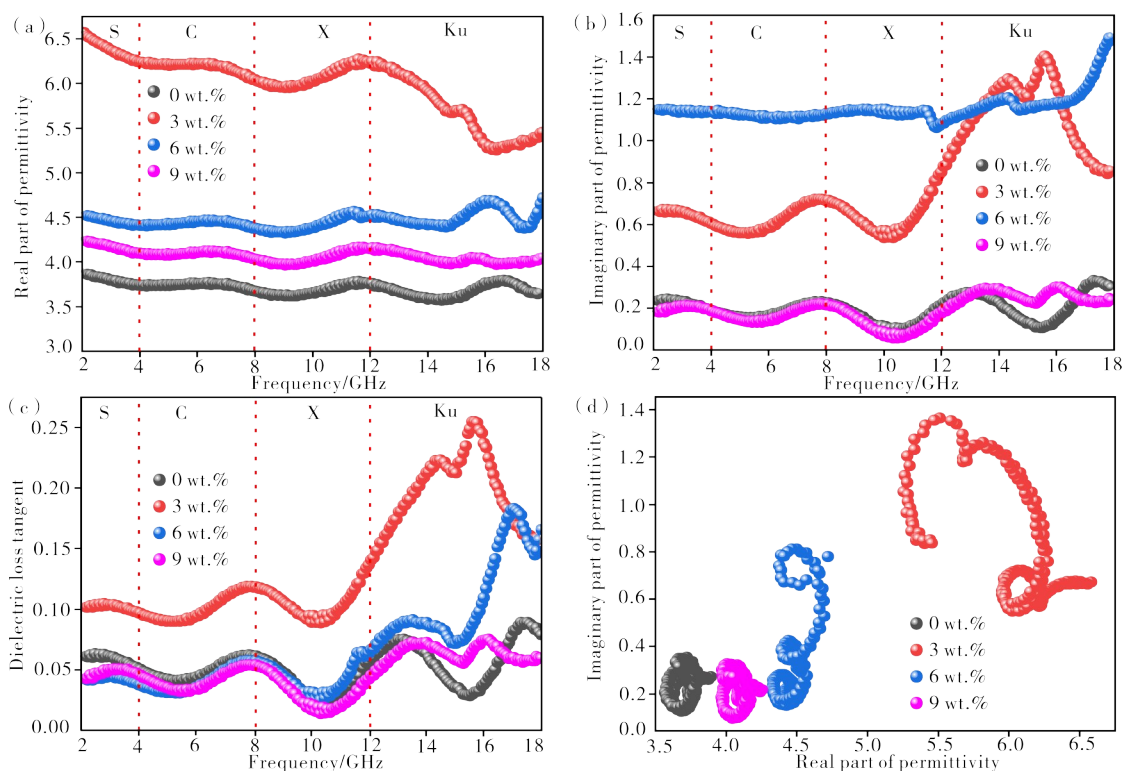
图 9 在 1 400 °C 热处理制备的不同硝酸铁含量的 SiFeOC 陶瓷的介电性能

Figure 9 The dielectric constant of SiFeOC ceramic with different iron nitrate content obtained at 1 400 °C curves

图 10 为 1 500 °C 热处理制备的不同硝酸铁含量的 SiFeOC 陶瓷的介电性能。从图 10 可见,热处理温度 1 500 °C 下制备的 SiFeOC 陶瓷的介电常数明显增大,硝酸铁含量为 3% 的 SiFeOC 陶瓷的介电损耗值最大。表明,热处理温度 1 500 °C 下制备的硝酸

铁含量为 3% 的 SiFeOC 陶瓷具有最强的电磁波损耗能力。这是因随热处理温度升高, SiC 纳米晶含量逐渐增多,自由碳的石墨化程度增大。

图 11 和图 12 分别为 1 400 和 1 500 °C 下热处理制备的不同硝酸铁含量的 SiFeOC 陶瓷的反射系数

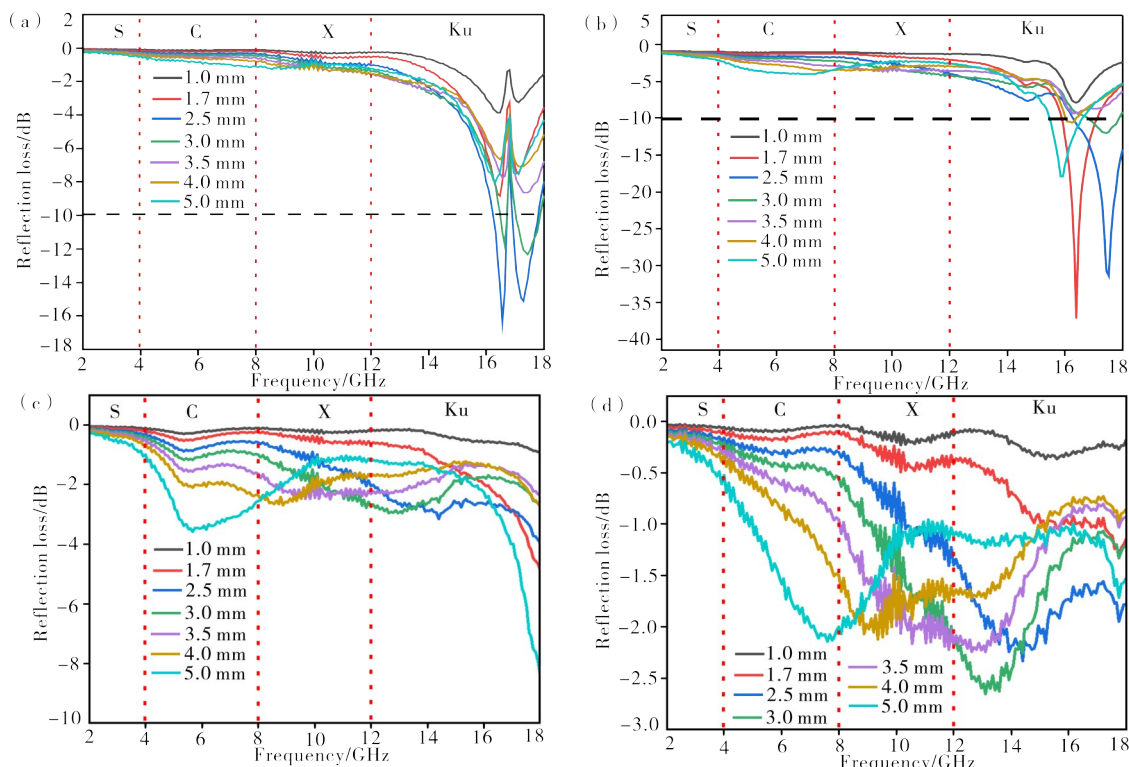


(a)—介电常数实部；(b)—介电常数虚部；(c)—介电损耗；(d)—Cole-Cole曲线。

(a)—real part of permittivity；(b)—imaginary part of permittivity；(c)—dielectric loss tangent；(d)—Cole-Cole curves.

图10 在1500℃热处理制备的不同硝酸铁含量的SiFeOC陶瓷的介电性能

Figure 10 The dielectric constant of SiFeOC ceramic with different iron nitrate content obtained at 1500℃



(a)—硝酸铁含量0%；(b)—硝酸铁含量3%；(c)—硝酸铁含量6%；(d)—硝酸铁含量9%。

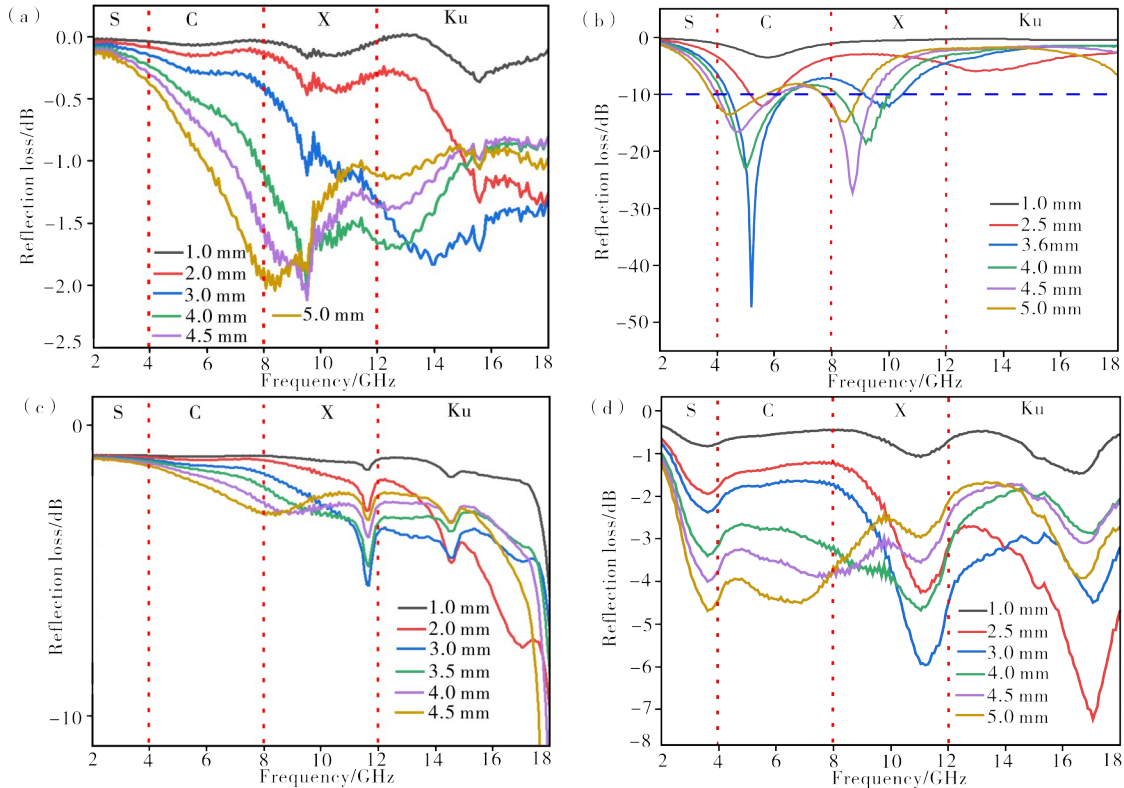
(a)—the percentage of iron nitrate was 0%；(b)—the percentage of iron nitrate was 3%；(c)—the percentage of iron nitrate was 6%；(d)—the percentage of iron nitrate was 9%.

图11 1400℃下热处理制备的不同硝酸铁含量的SiFeOC陶瓷的反射系数

Figure 11 The Reflection loss of SiFeOC ceramic with different iron nitrate content obtained at 1400℃

随样品厚度和频率的变化曲线。从图 11 可见,在 1 400 °C 下获得的样品,其中硝酸铁含量为 3% 的 SiFeOC 陶瓷具有最好的吸波性能,最小的反射损耗值 -38.1 dB,对应样品厚度仅为 1.7 mm,在此厚度下的有效吸波带宽仅为 1.31 GHz。从图 12 可

见:在 1 500 °C 下获得的样品,同样是硝酸铁含量为 3% 的 SiFeOC 陶瓷具有最好的吸波性能,最小的反射损耗值 -47.6 dB,对应样品厚度为 3.6 mm;而当样品厚度为 4.5 mm 时,硝酸铁含量为 3% 的 SiFeOC 陶瓷的有效吸波带宽最大达 3.7 GHz。



(a)—硝酸铁含量 0%; (b)—硝酸铁含量 3%; (c)—硝酸铁含量 6%; (d)—硝酸铁含量 9%。
(a)—the percentage of iron nitrate was 3%; (b)—the percentage of iron nitrate was 6%; (c)—the percentage of iron nitrate was 9%.

图 12 1 500 °C 下热处理制备的不同硝酸铁含量的 SiFeOC 陶瓷的反射系数

Figure 12 The Reflection loss of SiFeOC ceramic with different iron nitrate content obtained at 1 500 °C

综上所述, SiFeOC 陶瓷展现出优异的吸波性能主要是因为:非晶 SiOC 陶瓷属于透波相,有利于提升材料的阻抗匹配,促进更多的电磁波进入基体内部;相分离及原位形成的 SiC 纳米晶和自由碳等微结构,与非晶 SiOC 陶瓷基体形成丰富的异质界面,形成界面极化,增强了对电磁波的损耗^[29];自由碳的形成有利于增强材料的电导损耗,将电磁能转化为焦耳热^[30];大量的碳缺陷,成为极化中心,形成缺陷极化,在界面极化、缺陷极化及电导损耗协同作用下,使 SiFeOC 陶瓷表现出优异的吸波性能。

3 结论

本文以简单的溶剂热法成功制备了 SiFeOC 陶瓷,并得到以下结论。

(1)硝酸铁的引入降低了 SiC 纳米晶的析出温度,丰富了 SiOC 陶瓷内部的异质界面,增强了界面

极化现象。

(2)硝酸铁的引入抑制方石英的析出,使基体整体保持了非晶特性;硝酸铁的引入提高了自由碳的石墨化程度,有效抑制碳热还原反应,提高了 SiOC 陶瓷的热稳定性。

(3)硝酸铁含量为 3% 的 SiFeOC 陶瓷具有最好的吸波性能,最小的反射损耗 -47.6 dB,对应样品厚度为 3.6 mm;而当样品厚度为 4.5 mm 时,最大有效吸波带宽达 3.7 GHz。

综上所述,随着硝酸铁的含量的引入,有利于提高 SiOC 陶瓷的热稳定性,同时赋予其优异的吸波性能。

参考文献:

- [1] WANG H, QU Q, GAO J, et al, Enhanced electromagnetic wave absorption of Fe₃O₄@MnO₂@Ni-

- Co/C composites derived from prussian blue analogues [J]. *Nanoscale*, 2023, 15: 8255-8269.
- [2] ZHANG M, ZHAO L, ZHAO W, et al. Boosted electromagnetic wave absorption performance from synergistic induced polarization of SiCNWs@MnO₂@PPy heterostructures[J]. *Nano Research*, 2022, 16: 3558-3569.
- [3] WANG Z, ZHANG F, WANG N, et al. Ternary layered boride MoAlB: A novel thermo-regulation microwave absorbing ceramic material [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2024, 13: 699-710.
- [4] NIU H, TU X, ZHANG S, et al. Engineered core-shell SiO₂@Ti₃C₂T_x composites: Towards ultra-thin electromagnetic wave absorption materials [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137260.
- [5] ZHANG M, LING H, WANG T, et al. An equivalent substitute strategy for constructing 3D ordered porous carbon foams and their electromagnetic attenuation mechanism[J]. *Nanomicro Lett*, 2022, 14: 157.
- [6] QIAN J, REN S, SHUI A, et al. A design of core-shell structure for γ -MnO₂ microspheres with tunable electromagnetic wave absorption performance [J]. *Ceramics International*, 2022, 48: 16744-16753.
- [7] QIAN J, DU B, HE C, et al. Morphology-controlled preparation and tunable electromagnetic wave absorption performance of manganese dioxide nanostructures [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, 105: 3339-3352.
- [8] ZHU B, CUI Y, LV D f, et al. Synthesis of setaria viridis-like TiN fibers for efficient broadband electromagnetic wave absorption in the whole X and Ku bands[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 533: 147439.
- [9] SONG L, WU C, ZHI Q, et al. Multifunctional SiC aerogel reinforced with nanofibers and nanowires for high-efficiency electromagnetic wave absorption [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 467: 143518.
- [10] HU F, WANG X, BAO S, et al. Tailoring electromagnetic responses of delaminated Mo₂TiC₂T_x MXene through the decoration of Ni particles of different morphologies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 440: 135855.
- [11] DENG Y, ZHENG Y, ZHANG D, et al. A novel and facile-to-synthesize three-dimensional honeycomb-like nano-Fe₃O₄@C composite: Electromagnetic wave absorption with wide bandwidth [J]. *Carbon*, 2020, 169: 118-128.
- [12] XU H L, BI H, YANG R B. Enhanced microwave absorption property of bowl-like Fe₃O₄ hollow spheres/reduced graphene oxide composites [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111: 7A522.
- [13] GE J, CUI Y, LIU L, et al. Enhanced electromagnetic wave absorption of hybrid-architectures Co@SiO_xC [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 831: 154442.
- [14] FENG S, WANG H, MA J, et al. Fabrication of hollow Ni/NiO/C/MnO₂@polypyrrole core-shell structures for high-performance electromagnetic wave absorption [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2024, 275: 111344.
- [15] NIU H, JIANG X, XIA Y, et al. Construction of hydrangea-like core-shell SiO₂@Ti₃C₂T_x@CoNi microspheres for tunable electromagnetic wave absorbers[J], *Journal of Advanced Ceramics*, 2023, 12: 711-723.
- [16] DONG S, HU P, ZHANG X, et al. Carbon foams modified with in-situ formation of Si₃N₄ and SiC for enhanced electromagnetic microwave absorption property and thermostability [J]. *Ceramics International*, 2018, 44: 7141-7150.
- [17] FAN Y, JIMEI X, YUJIE M, et al. Impedance matching optimization of SiCf/Si₃N₄-SiOC composites for excellent microwave absorption properties [J]. *Ceramics International*, 2022, 48: 1889-1897.
- [18] LIU X, XUE J, REN F, et al. Enhanced microwave-absorption properties of polymer-derived SiC/SiOC composite ceramics modified by carbon nanowires[J]. *Ceramics International*, 2020, 46: 20742-20750.
- [19] GENG T B, YU G Y, SHAO G F, et al. Enhanced electromagnetic wave absorption properties of ZIF-67 modified polymer-derived SiCN ceramics by in situ construction of multiple heterointerfaces [J]. *Rare Metals*, 2023, 42: 1635-1644.
- [20] HU F, ZHANG F, WANG X, et al. Ultrabroad band microwave absorption from hierarchical MoO₃/TiO₂/Mo₂TiC₂T_x hybrids via annealing treatment[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022(11): 1466-1478.
- [21] DUAN W, YIN X, YE F, et al. Synthesis and EMW absorbing properties of nano SiC modified PDC-SiOC [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016(4): 5962-5969.
- [22] FENG P, WEI H, XUE J, et al. High-efficiency electromagnetic wave absorption of TiB₂-SiCnws-SiOC synthesised using PDCs [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43: 5207-5213.
- [23] JIA Y, CHOWDHURY M A R, ZHANG D, et al. Wide-band tunable microwave-absorbing ceramic composites made of polymer-derived SiOC ceramic and in situ partially surface-oxidized ultra-high-temperature ceramics[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019(11): 45862-45874.

- [24] YE F, CAO Y, LIANG J, et al. Fabrication and electromagnetic absorbing properties of CNTs modified PDCs-SiOC [J]. *Materials Characterization*, 2023, 203: 113037.
- [25] YU Z, ZHU Q, LI F, et al. Single-source-precursor derived multicomponent CNTs/Fe₃Si/Fe/SiOCN ceramic nanocomposites: microstructural evolution and excellent electromagnetic wave absorbing properties [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022 (10): 6252-6262.
- [26] HOJAMBERDIEV M, PRASAD R M, FASEL C, et al. Single-source-precursor synthesis of soft magnetic Fe₃Si- and Fe₅Si₃-containing SiOC ceramic nanocomposites [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33: 2465-2472.
- [27] QIAN J, DU B, HE C, et al. Multiscale SiCnw and carbon fiber reinforced SiOC ceramic with enhanced mechanical and microwave absorption properties [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, 105: 3456-3468.
- [28] SONG L, ZHANG F, CHEN Y, et al. Multifunctional SiC@SiO₂ nanofiber aerogel with ultrabroadband electromagnetic wave absorption [J]. *Nanomicro Lett*, 2022, 14: 152.
- [29] SONG L, FAN B, CHEN Y, et al. Multifunctional SiC nanofiber aerogel with superior electromagnetic wave absorption [J], *Ceramics International*, 2022, 48: 25140-25150.
- [30] SONG L, CHEN Y, GAO Q, et al. Low Weight, low thermal conductivity, and highly efficient electromagnetic wave absorption of three-dimensional graphene/SiC-nanosheets aerogel [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 158: 106980.

Preparation of Precursor Derived SiFeOC Ceramics and Study on Its Electromagnetic Wave Absorption Properties

QIAN Junjie^{1,2}, MA Dandan¹, SHUI Anze², DU Bin³

(1. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333403, China; 2.

School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China; 3.

School of Physics and Materials Science, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: With the rapid development of the intelligent era, electromagnetic wave pollution has become the fourth pollution source after air pollution, water pollution and noise pollution, which endangers human health. The development of efficient electromagnetic wave absorbing materials is expected to reduce electromagnetic pollution in the environment, as well as improve the radar stealth function of the aircraft, and enhance its safe service. In this study, methyl trimethoxysilane, dimethyl dimethoxysilane and ferric nitrate were used as the main raw materials, and nitric acid and anhydrous ethanol were used as catalyst and solvent. SiFeOC ceramic precursor was modified by ferric nitrate, SiFeOC ceramic wet gel was synthesized by solvothermal method, and SiFeOC ceramic dry gel was formed by aging and drying. And then the SiFeOC ceramic was obtained after heat treatment. The effects of ferric nitrate content and heat treatment temperature on phase composition and microstructure of SiFeOC ceramics were studied, and the electromagnetic wave absorption properties of SiFeOC ceramics were characterized. The influence of microstructure and material on the absorbing properties of SiFeOC ceramics was discussed. The results showed that the introduction of ferric nitrate promoted the precipitation of large amounts of SiC nanocrystals and free carbon in an amorphous SiOC ceramic matrix, forming a rich heterogeneous interface. Finally, owing to the synergistic effect of interface polarization formed by SiC/SiOC, C_{free}/SiOC, defect polarization in free carbon, dielectric loss of SiC nanocrystals and conductive loss of free carbon, SiFeOC ceramics with 3 wt. % ferric nitrate exhibited the best electromagnetic wave absorption performance, when the sample thickness was 3.6 mm, the minimum reflection loss value was -47.6 dB; When the sample thickness was 4.5 mm, the maximum effective absorption bandwidth reached 3.7 GHz. In addition, due to the introduction of ferric nitrate, the amorphous structure of SiOC ceramics was preserved and its thermal stability was enhanced. This study provides a novel micro-structure control strategy for SiOC ceramics, which has important guiding significance for the development of high-performance absorbing materials.

Keywords: SiOC ceramic; electromagnetic wave absorption performance; SiC; precursor ceramic; microstructure; free carbon; phase separation; thermal stability

(学术编辑:常成)