

分类号: TB332

学校代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2220220110



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题 目 SiC 陶瓷气凝胶的成分和微观结
构调控及其吸波性能的研究

论 文 作 者 云飞虎
校 内 导 师 周聪 副教授
校 外 导 师 胡如国
专业学位类别 材料与化工
研究方向 (领域) SiC 陶瓷气凝胶吸波材料

论文提交日期: 2025 年 5 月 15 日

分类号: TB332

学校代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2220220110

SiC 陶瓷气凝胶的成分和微观结构调控及其吸波性能的研究

Study on the composition and microstructure of SiC ceramic aerogel and its electromagnetic wave absorption properties

学生姓名: 云飞虎

指导老师: 周聪 副教授

校外导师: 胡如国

专 业: 材料与化工

研究方向: SiC 陶瓷气凝胶吸波材料

论文答辩日期: 2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：云飞虎

日期：2025 年 5 月 15 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密☐，在__年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密☒。

学位论文作者签名：云飞虎 指导老师签名：周强

日期：2025 年 5 月 15 日

日期：2025 年 5 月 15 日

SiC 陶瓷气凝胶的成分和微观结构调控及其吸波性能的研究

摘 要

随着无线通信技术的快速发展,电子产品融入人们生活的方方面面,其在给人们生活带来便利的同时,所产生电磁波辐射也是不容忽视的问题。此外,在国防军事领域,提高武器装备的隐蔽性能,发展隐身技术也成为世界各国的重要战略。因此,研发出高效的电磁波吸收材料对于缓解电磁波污染问题和增强武器装备的突防能力具有十分重要的意义。为了制备高性能吸波材料,本文基于聚合物先驱体转化法,以自组装的纤维框架为支撑结构,制备出一系列结构-功能一体化的 SiC 陶瓷气凝胶复合材料。所制备出的陶瓷气凝胶复合材料不仅具有轻质、多孔和耐高温的优势,还具有良好的化学组成可设计性和电/介电性能可调控性,并在高频波段(2-18 GHz)表现出了优异的电磁波吸收特性。同时,本研究采用多种表征手段深入探究材料的多级结构和相关机理。

主要研究内容如下:

(1) PHC (螺旋碳线圈/碳/碳化硅, CMC/C/SiC) 陶瓷气凝胶复合材料的制备与吸波性能的研究:通过自组装搭建螺旋碳线圈/有机纤维素框架,再通过溶剂热法将其与聚碳硅烷(PCS)先驱体凝胶复合后在惰性气氛保护下热解,制备出 PHC 陶瓷气凝胶复合材料。结果表明:在 900 °C 热解后制得的 PHC-10 陶瓷气凝胶复合材料具有最佳的吸波性能,其 $RL_{\min}$ 达到 -60.26 dB,有效吸收带宽为 4.30 GHz。

1300 °C热解后的样品 $RL_{\min}$ 值可达-55.05 dB, 表明 SiC 陶瓷气凝胶的复合有效改善了碳材料高温稳定性较差的问题。

(2) PHP (碳纤维/碳/碳化硅, $C_f/C/SiC$) 陶瓷气凝胶复合材料的制备与吸波性能的研究: 引入聚丙烯腈纤维(PAN), 制备纤维增强的 PHP 陶瓷气凝胶复合材料。通过改变 PAN 含量以及热解温度来实现对陶瓷气凝胶复合材料吸波性能的调控。结果表明: 在 700 °C热解后制得的 PHP-10 陶瓷气凝胶复合材料具有优异的吸波性能, 当样品厚度为 2.52 mm 时, 在 12.82 GHz 处 $RL_{\min}$ 值达到-75.19 dB, EAB 为 5.52 GHz。当样品厚度为 2.24 mm 时, 其 $EAB_{\max}$ 可以达到 5.9 GHz。PHP 陶瓷气凝胶复合材料的吸波性能随着热解温度的升高而下降, 但 900 °C热解后的样品依然表现出十分优异的吸波性能, $RL_{\min}$ 值达到-41.71 dB。该项研究表明, 通过改变所加入碳源的量和种类, 可以有效调节陶瓷气凝胶复合材料的吸波性能, 并实现吸波性能的进一步提升。

(3) PHP-Co (碳纤维/碳/碳化硅/钴, $C_f/C/SiC/Co$) 陶瓷气凝胶复合材料的制备与吸波性能的研究: 在 PHP 陶瓷气凝胶复合材料的研究基础上, 在性能最佳的 PHP-10 中引入 Co 元素, 通过改变乙酰丙酮钴(II)($Co(acac)_2$)的添加量, 调控复合材料的吸波性能, 并对陶瓷气凝胶复合材料的力学和隔热性能进行了研究。结果表明: $Co(acac)_2$ 的引入有助于改善陶瓷气凝胶复合材料的吸波性能, 其中 PHP-Co5 样品在 700 °C热解后表现出最佳的吸波性能, 其 $RL_{\min}$ 值达到-68.11 dB, 最大有效带宽为 6.82 GHz。此外, $Co(acac)_2$ 的引入还促进了 SiC 陶

瓷气凝胶的交联程度，使得 PHP-Co 陶瓷气凝胶复合材料表现出较好的力学性能，其抗压强度达到 120 KPa，该材料还表现出了一定的隔热性能。

本研究表明，通过引入碳或钴元素等改变 SiC 陶瓷气凝胶复合材料的化学组成，从而实现对其微观结构和电/介电性能的调控，最终大幅提升其吸波性能，为制备满足“轻、薄、强、宽”高性能需求的吸波材料提供了一种新的策略。

关键词：聚合物先驱体陶瓷，陶瓷气凝胶，复合材料，结构-功能一体化，吸波性能

STUDY ON THE COMPOSITION AND MICROSTRUCTURE OF SiC CERAMIC AEROGEL AND ITS MICROWAVE ABSORPTION PROPERTIES

ABSTRACT

With the rapid development of wireless communication technology, electronic products are integrated into all aspects of people's daily life. However, the electromagnetic radiation generated by them is also a serious problem that cannot be ignored when it brings convenience. Additionally, in the field of national defense and military, improving the stealth performance of weapons and equipment as well as developing stealth technology have become an important strategy for all countries in the world. Therefore, it is of great significance to develop efficient microwave absorbing (MA) materials for alleviating electromagnetic wave pollution and enhancing the penetration capability of weapons and equipment. In order to prepare high-performance microwave absorbing materials, a series of structure-function integrated SiC ceramic aerogel composites have been prepared by using self-assembled fiber frame as the support structure and precursor conversion method. The SiC ceramic aerogel composites prepared in this research not only have the advantages of light weight, porosity and high-temperature resistance, but also have excellent designability of chemical composition and controllability of

electrical/dielectric properties, and they exhibit excellent electromagnetic wave absorption performance in the high-frequency band (2-18 GHz). Moreover, a variety of characterization methods have been employed to explore the multilevel structure and microwave absorption mechanisms of the composites.

The main research contents are as follows:

(1) Research on the preparation and absorption properties of PHC (carbon microcoils/carbon/silicon carbide, CMC/C/SiC) ceramic aerogel composites: Firstly, the carbon microcoils/organic cellulose framework has been constructed by self-assembly method, and then the framework was compounded with polycarbosilane (PCS) precursor gel by solvothermal method. Finally, PHC ceramic aerogel composites have been prepared by pyrolyzing the above composites in inert atmosphere. The results show that the PHC-10 ceramic aerogel composite obtained by pyrolysis at 900 °C has the optimum wave absorption performance, with $RL_{\min}$ of -60.26 dB and effective absorption bandwidth (EAB) of 4.30 GHz. the $RL_{\min}$ of the sample annealed at 1300 °C can reach -55.08 dB, indicating that the poor high-temperature stability of carbon materials can be effectively improved by the combination of SiC ceramic aerogel.

(2) Research on the preparation and absorption properties of PHP (carbon fiber/carbon/silicon carbide, C_f/C/SiC) ceramic aerogel composites: in this part, polyacrylonitrile fiber (PAN) was introduced to

prepare fiber-reinforced PHP ceramic aerogel composites. The absorption properties of ceramic aerogel composites could be adjusted by changing PAN content and pyrolysis temperature. The results exhibit that the PHP-10 ceramic aerogel composites obtained by pyrolysis at 700 °C has excellent wave absorbing properties. When the sample thickness is 2.52 mm, the $RL_{\min}$ value at 12.82 GHz reaches -75.19 dB, and the EAB is 5.52 GHz. When the sample thickness is 2.24 mm, its $EAB_{\max}$ can reach 5.9 GHz. The MA properties of PHP ceramic aerogel composites decrease with increasing the pyrolysis temperature, but the samples pyrolyzed at 900 °C still show excellent MA performance, and the $RL_{\min}$ can reach -41.71 dB. This research indicates that the MA properties of SiC ceramic aerogel composites can be effectively adjusted and improved by changing the amount and type of carbon source introduced.

(3) Research on the preparation and absorption properties of PHP-Co (carbon fiber/carbon/silicon carbide/cobalt, $C_f/C/SiC/Co$) ceramic aerogel composites: On the basis of the above research on PHP ceramic aerogel composites, cobalt has been introduced to PHP-10. By changing the amount of Cobalt(II)acetylacetonate ($Co(acac)_2$), the MA properties of the ceramic aerogel composites have been adjusted, and the mechanical and thermal insulation properties of composites were also studied. The results show that the introduction of $Co(acac)_2$ can effectively improve the wave absorption performance of the ceramic aerogel composites. The PHP-Co5

pyrolyzed at 700 °C shows the optimum wave absorption performance, its $RL_{\min}$ value reaches -68.11 dB, and the maximum effective bandwidth is 6.82 GHz. Furthermore, the introduction of $\text{Co}(\text{acac})_2$ could promote the cross-linking degree of SiC ceramic aerogel. The mechanical properties of PHP-Co ceramic aerogel composites is improved, and its compressive strength can reach 120 KPa. This material also demonstrates certain heat insulation performance.

This study shows that the chemical composition, microstructure and electrical/dielectric properties of SiC ceramic aerogel composites can be adjusted by introducing carbon or cobalt, and ultimately significantly improve the microwave absorbing properties, providing a new strategy for preparing microwave absorbing materials that meet the requirements of "light, thin, strong, wide".

Yun FeiHu (Materials & Chemicals)

Supervised by Zhou Cong

KEY WORDS: polymer-derived ceramics, ceramic aerogel, composites, structure-function integration, microwave absorption properties

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	IV
第 1 章 绪论.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 吸波材料的原理.....	1
1.3 吸波材料分类.....	3
1.4 吸波材料的设计.....	5
1.4.1 掺杂改性.....	6
1.4.2 构建多界面结构.....	6
1.4.3 形状结构.....	6
1.5 陶瓷气凝胶及其制备方法.....	7
1.5.1 碳热还原.....	8
1.5.2 增材制造.....	9
1.5.3 静电纺丝.....	9
1.5.4 化学气相沉积.....	10
1.5.5 聚合物先驱体陶瓷转化.....	11
1.6 课题研究目标及内容.....	14
1.6.1 研究目标与思路.....	14
1.6.2 研究内容与创新点.....	14
第 2 章 实验.....	16
2.1 实验试剂.....	16
2.2 实验仪器和设备.....	16
2.3 陶瓷气凝胶复合材料的制备.....	16
2.3.1 PHC 陶瓷气凝胶复合材料的制备.....	16
2.3.2 PHP 陶瓷气凝胶复合材料的制备.....	18
2.3.3 PHP-Co 陶瓷气凝胶复合材料的制备.....	18
2.4 表征与测试.....	19
2.4.1 傅立叶红外吸收光谱(FT-IR)分析.....	19
2.4.2 X 射线衍射(XRD)分析.....	19
2.4.3 热重-差示扫描量热(TG-DSC)分析.....	19
2.4.4 激光拉曼光谱 (Raman)分析.....	19
2.4.5 扫描电子显微镜(SEM)分析.....	19
2.4.6 孔结构分析.....	19
2.4.7 电磁吸波性能测试.....	20
2.4.8 力学性能测试.....	20
2.4.9 隔热性能测试.....	20
第 3 章 PHC 陶瓷气凝胶复合材料的吸波性能研究.....	21

3.1 CMC 含量对 PHC 微观结构与吸波性能的影响	21
3.1.1 CMC 含量对 PHC 微观结构的影响	21
3.1.2 CMC 含量对 PHC 吸波性能的影响	23
3.2 热解温度对 PHC 微观结构与吸波性能的影响	26
3.2.1 热解温度对 PHC 微观结构的影响	26
3.2.2 热解温度对 PHC 吸波性能的影响	29
3.3 本章小结	33
第 4 章 PHP 陶瓷气凝胶复合材料的吸波性能研究	34
4.1 PAN 含量对 PHP 微观结构与吸波性能的影响	34
4.1.1 PAN 含量对 PHP 微观结构的影响	34
4.1.2 PAN 含量对 PHP 吸波性能的影响	37
4.2 热解温度对 PHP 微观结构与吸波性能的影响	40
4.2.1 热解温度对 PHP 微观结构的影响	40
4.2.2 热解温度对 PHP 吸波性能的影响	44
4.3 本章小结	48
第 5 章 PHP-Co 陶瓷气凝胶复合材料的性能研究	50
5.1 Co(acac) ₂ 含量对 PHP-Co 微观结构与性能的影响	50
5.1.1 Co(acac) ₂ 含量对 PHP-Co 微观结构的影响	50
5.1.2 Co(acac) ₂ 含量对 PHP-Co 吸波性能的影响	52
5.2 陶瓷气凝胶复合材料的力/热性能研究	54
5.3 本章小结	56
结论与展望	58
结论	58
展望	59
参考文献	60
攻读硕士学位期间研究成果	68
致谢	69

第 1 章 绪论

1.1 研究背景

近年来,现代技术的迅速发展促进了无线通讯技术的发展与应用,其广泛应用于生产生活中的方方面面,在很大程度上方便了人们的生活。5G 网络的出现潜移默化地影响着人们,诸多领域,如网络通讯、医疗医学应用、汽车、雷达系统、工业生产以及电子产品等,都广泛地依赖电磁波的应用。技术的更新迭代,促使电子设备逐渐趋于小型化、集成化、便携式方向发展。具备多种功能的创新型可穿戴电子设备相继出现,融入人们的日常生活中。电子设备在给人们带来快捷便利的同时,随之产生的电磁波(EMW)辐射危害也是不容忽视的问题^[1-3]。电磁波吸收材料在国防军事领域也发挥着极其重要的作用,武器装备需要具备优良的抗干扰和突防能力,减小雷达截面以降低被发现的概率,高性能的电磁波吸收材料在提高武器装备的兼容性、稳定性和隐身能力等方面发挥着十分重要的作用。此外,随着我国航空航天事业的蓬勃发展,各种新型高速飞行器相继推出,飞行速度不断提高、续航能力提高,所面临的“气动加热”问题也逐渐显现,对隔热防护以及电磁防护能力也提出了更高的要求。

理想的电磁波吸收材料需要满足“厚度薄、重量轻、强吸收、宽带宽”的要求。而面对材料服役的环境越来越复杂严苛的情况,对材料的性能也提出了更高的要求,需要材料具备耐高温、耐腐蚀、抗氧化、高温稳定性好、隔热性能好等性能。因此,开发出诸多性能集于一体的高效吸收电磁波的新型材料,对于发展航空航天事业、缓解电磁污染、提高军事装备的隐蔽性等多方面关键技术都具有至关重要的作用^[4]。

1.2 吸波材料的原理

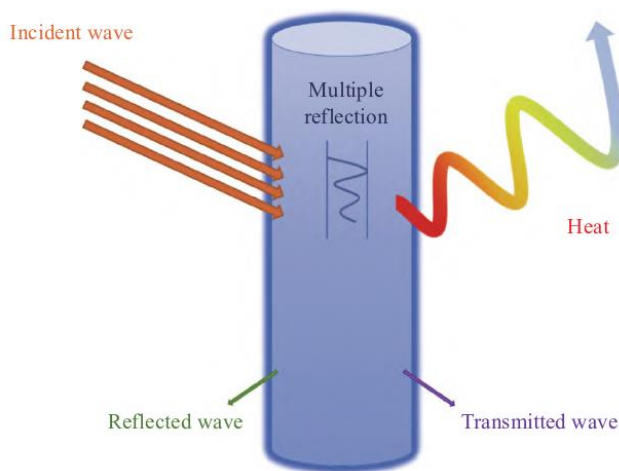


图 1-1 吸波材料的基本机制^[5]

电磁波吸收材料的工作机理如图 1-1 所示，当电磁波入射到材料时，一部分电磁波会在材料表面处发生反射，另一部分电磁波会进入材料内部，存在少部分的电磁波会透过材料。电磁波吸收材料也被称吸波材料，是一种可以使电磁波进入材料内部，并将其以热能或其他形式的能量耗散掉的一类功能性材料^[5,6]。

吸波材料损耗电磁波需要遵循两个基本原则：一个是阻抗匹配的原则，其目的是使电磁波尽可能多的进入到材料内部，从而减少电磁波在材料表面的反射，这需满足材料界面的阻抗(Z_i)与自由空间的阻抗(Z_0)相匹配^[7,8]。即满足下式：

$$R = \frac{Z_i - Z_0}{Z_i + Z_0} \quad (1-1)$$

$$Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \quad (1-2)$$

$$Z = \sqrt{\frac{\mu_i}{\varepsilon_i}} = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} Z_0 \quad (1-3)$$

其中 ε_0 ：自由空间的介电常数； ε_i ：吸波材料的介电常数； ε_r ：吸波材料的相对介电常数； μ_0 ：自由空间的磁导率； μ_i ：吸波材料的磁导率； μ_r ：吸波材料的相对磁导率。

由上述公式进一步推导，式(1-1)可以进一步表示为：

$$R = \frac{\sqrt{\mu_r/\varepsilon_r} - 1}{\sqrt{\mu_r/\varepsilon_r} + 1} \quad (1-4)$$

反射系数 R 越小越有利于电磁波的吸收，理想的吸波材料反射系数 R 为零，即 $\varepsilon_r = \mu_r$ ，满足此条件时材料的阻抗完全匹配，吸波材料无电磁波的反射。然而，在现实中只能尽可能的做到使两者相互接近，减少电磁波在材料表面的反射^[9]。

优良的吸波材料不仅要满足阻抗匹配特性，还需要满足电磁波衰减原则，使入射电磁波尽可能多的被损耗掉。在电磁波吸收性能的研究中，其表征测试对应的三个参数：复介电常数(ε_r)和复磁导率(μ_r)，以及损耗角正切($\tan\delta$)是表征电磁波与材料相互作用的重要参数。其中复介电常数($\varepsilon_r = \varepsilon' - j\varepsilon''$)表征材料的介电性能，复介电常数实部(ε')代表材料对电磁波的储存能量，即极化能力。复介电常数虚部(ε'')代表材料对电磁波的介电损耗能力。介电损耗角正切($\tan\delta_\varepsilon = \varepsilon''/\varepsilon'$)又称损耗因子，代表材料将电磁波转变为其他形式能的能力；同理，复磁导率($\mu_r = \mu' - j\mu''$)也是如此，复磁导率实部(μ')，复磁导率虚部(μ'')，磁损耗角正切($\tan\delta_\mu = \mu''/\mu'$)^[10,11]。

根据传输线理论，吸波材料对电磁波的吸收强度用回波损耗(RL)值来衡量^[12-14]，即：

$$RL(dB) = -20 \log_{10} |(Z_{in} - 1)/(Z_{in} + 1)| \quad (1-5)$$

$$Z_{in} = \sqrt{\mu_r/\varepsilon_r} \tanh[-j(2\pi f d/c) \sqrt{\mu_r \varepsilon_r}] \quad (1-6)$$

其中 h ：普朗克常数； f ：自由空间中的电磁波频率； d ：材料的厚度； c ：光

在真空中的传播速度； Z_{in} ：吸波材料的输入阻抗。当 $RL \leq -10$ dB 时，表示 90% 的电磁波被吸收，其对应的吸收频率范围称为有效吸收带宽(EAB)。

1.3 吸波材料分类

根据材料的损耗机制，可将吸波材料分为磁损耗型和电损耗型两类。由于电损耗型吸波材料通常具有较高的介电常数，因此又可将其细分为电阻损耗型和介电损耗型两种。

磁损耗型吸波材料是常用的传统吸波材料之一，常见的材料包含 Fe、Co、Ni 等磁性金属氧化物、化合物与合金^[15,16]。这类材料通常是在磁滞损耗、铁磁共振损耗和涡流损耗等多重损耗机制的作用下实现高效的电磁波吸收。近年来，为了提高材料的综合吸波性能，研究人员通过对材料的组分与形态结构进行设计，进而丰富损耗机制，优化阻抗匹配，增强材料的吸波性能^[17]。Chang 等^[18]通过溶胶-凝胶自燃法制备出了具有独特三维结构的 Fe_3O_4 泡沫材料，通过对微观结构构建来调控吸波性能。所制备出的样品比表面积高达 $61.64 \text{ m}^2/\text{g}$ ，同时具备较宽的有效吸收带宽，当测试样品厚度为 1.8 mm 时，其 EAB 达到 6.24 GHz。

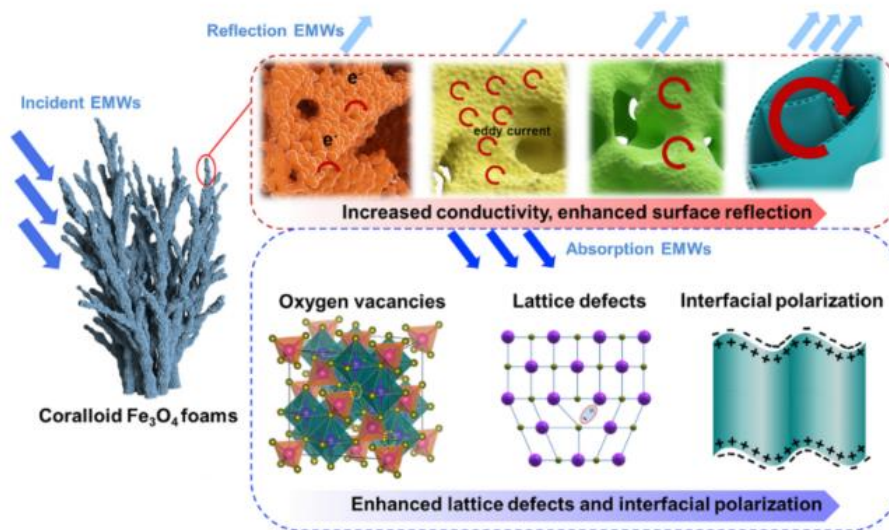


图 1-2 Fe_3O_4 泡沫的电磁波损耗机理图^[18]

Zhang 等^[19]制备出具有核壳结构的 $Sr_{0.8}La_{0.2}Fe_{11.8}Co_{0.2}O_{19}$ 复合材料，其外层均匀包覆羰基铁，当羰基铁包覆量达到 30% 时，复合材料具有最佳的吸波性能。当测试样品厚度为 2 mm 时，其 RL_{min} 值为 -28 dB，EAB 达到 4 GHz。然而，这些材料在高温环境下(超过其居里温度)会转变为顺磁性状态，导致吸波性能丧失。而且由于密度大、易腐蚀和有效吸波频带窄等因素的影响，限制了其发展与应用。

电阻损耗型吸波材料是指材料在外界电磁场作用下，其内部产生感应电流，将电磁波能量以热能的形式损耗掉。常见的石墨、碳纳米管、导电高分子聚合物等都属于电阻损耗型吸波材料^[20,21]。Ni 等^[22]通过单向冷冻、冷冻干燥和热亚胺化等工艺一次合成出具有纵缝状通道结构的聚酰亚胺/羧基功能化多壁碳纳米管

复合气凝胶。高孔隙率以及内部各向异性排列的裂缝状通道结构，有效地延伸了电磁波在气凝胶内部的传播路径，对吸波性能的提升起到一定作用。该复合气凝胶材料在 12.8 GHz 处具有 $RL_{\min}$ 值达到 -52 dB，EAB 为 6.7 GHz。Su 等^[23]提出一种通过协同调控传播路径和碳化程度来增强电磁波吸收的新策略，以从细菌纤维素中提取的改性的碳纳米纤维和核壳碳纳米纤维@还原氧化石墨烯为原料，构建出密度低至 3.6 mg/cm^3 的超轻纯碳气凝胶。该气凝胶具有密度低、疏水性强、可压缩性好、隔热性能和吸波性能优异等特点。在宏观结构上利用取向结构不同，实现电磁波的快速传播及层层损耗。微观层面上，在材料内部存在的大量非均相界面所产生的界面极化，与碳化后气凝胶所形成缺陷引起的缺陷极化协同作用下，实现了电磁波的高效吸收。在 700°C 热解后的气凝胶具有最好的吸波性能，其 $RL_{\min}$ 值为 -53.94 dB，EAB 达到 7.14 GHz。通常电阻损耗型吸波材料具有较低的密度，优良的吸波性能，但是抗氧化，高温稳定性较差等缺陷限制了其应用。

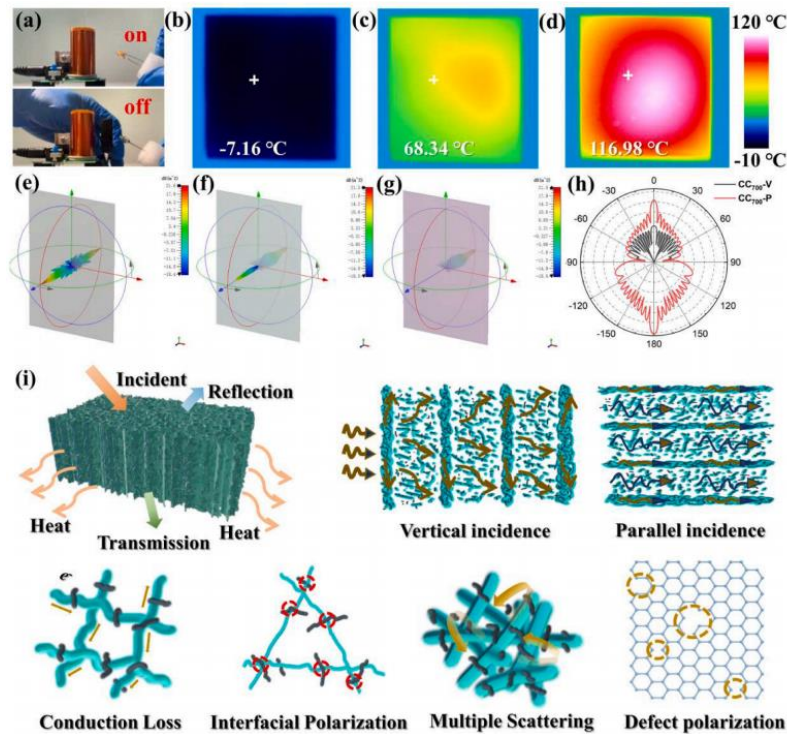


图 1-3 气凝胶电磁波吸收性能的验证和机理^[23]

介电损耗型材料相较于碳基材料，具有较好的高温稳定性、密度低、强度高、环境稳定性好等优点。介电损耗型吸波材料主要依靠高频电场作用下材料内部产生的电子极化、离子极化、界面极化和偶极子弛豫极化等效应来实现电磁波的损耗。钛酸钡、碳化硅、氮化硅等材料是介电损耗型吸波材料的典型代表。碳化硅、氮化硅等介电损耗型吸波材料不具备磁损耗能力，且复介电常数和损耗角正切不高，介电损耗低，导致其吸波性能往往低于很多金属基和碳基吸波材料。为了解决这一问题，科研工作者探索多种方法来提高其吸波性能，如构建堆垛缺陷、掺杂、复合、形貌调控等方法^[5,24]。Zhang 等^[25]采用溶胶-凝胶法制备出不同 Ag 掺

杂量的 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ag}_x\text{TiO}_3$ 纳米复合材料。结果表明,随着 Ag 掺杂量的增加, $\text{RL}_{\min}$ 值逐渐向高频方向移动。当 Ag 掺杂量为 0.8% 时,在 14.8 GHz 处获得 $\text{RL}_{\min}$ 值为 -26.8 dB。对于掺 Ag 含量小于 1% 的样品,其有效吸收带宽超过 2 GHz。在 BaTiO_3 中掺杂 Ag 是拓宽有效吸收带宽和减小 $\text{RL}_{\min}$ 值的有效方法。这是由于掺杂剂的存在使得材料中存在更多的电偶极子,这有助于增加材料的介质极化损耗。其次,在 BaTiO_3 颗粒中掺杂 Ag 可以形成杂质能级,使价带电子更容易运输到导带。此外,通过这种方式,可以使样品导电性提高,有助于增强 BaTiO_3 的涡流损耗。Xu 等^[26]采用碳热还原法和化学镀法相结合的方法,制备出空心多孔 $\text{Ni}@\text{SiC}$ 纳米复合微球。大量的纳米复合微球相互连接,增强了电子传导和导电网络在粒子间的相互作用,改善了样品的电导率,通过化学镀引入的 Ni 层提供了包括自然谐振、交换谐振、涡流损耗等损耗机制。其次,多孔 SiC 空心球和 Ni 层之间形成了多种异质界面,由于电负性的差异,大多数束缚电荷集中在高频电磁场中,并作为偶极子引起面间极化。在由 SiC 中的结构缺陷存在所产生偶极子极化的多层损耗机制作用下,使得空心多孔 $\text{Ni}@\text{SiC}$ 纳米复合微球具备优异的吸波性能。当纳米复合微球添加量为 20%,样品厚度为 1.96 mm 时,HPNS 在 13.28 GHz 处 $\text{RL}_{\min}$ 达到 -62.39 dB,当样品厚度为 1.80 mm 时,其 $\text{EAB}_{\max}$ 达到 5.36 GHz。

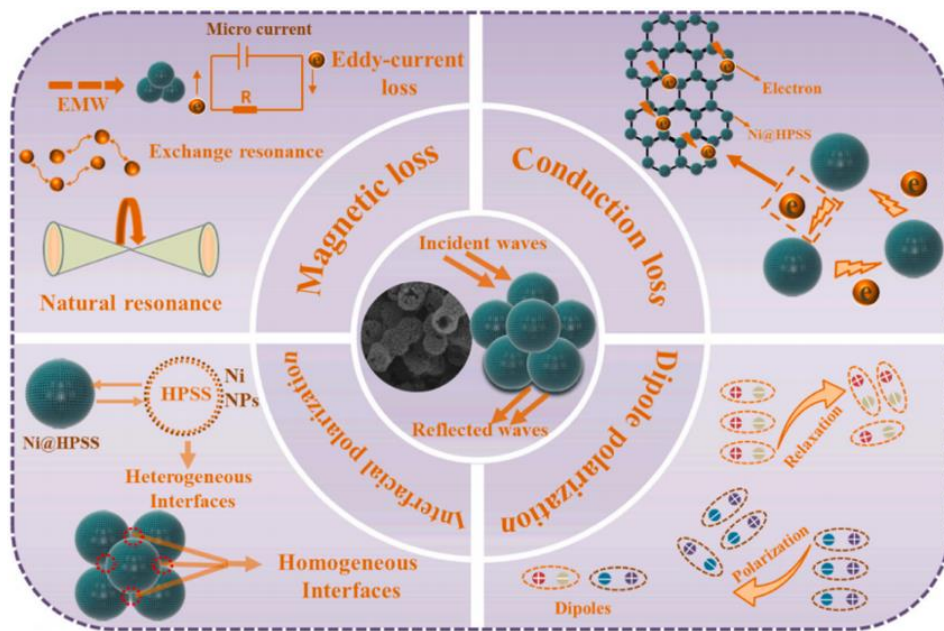


图 1-4 多孔 $\text{Ni}@\text{SiC}$ 纳米复合微球的吸波机理示意图^[26]

1.4 吸波材料的设计

新形势下的吸波剂开发越来越倾向于通过构建多组分复杂结构而获得的复合型吸波剂,尤其是面对理想的电磁波吸收材料“厚度薄、重量轻、强吸收、宽带宽”的要求。对此,一方面需要材料具备良好的阻抗匹配特性和高的损耗能力,另一方面还需要对吸波材料进行设计,以期达到最佳的吸波效果。

1.4.1 掺杂改性

与单一的吸波剂相比,将不同类型吸波剂相互结合,可以有目的性的实现对电磁参数的调整,优化吸波剂的阻抗匹配性,丰富损耗机制,提高吸波性能。Lin 等^[27]采用光聚合 3D 打印和高温热解的方法制备了不同乙烯基二茂铁(VcFe)含量的 SiOC(Fe)吸波陶瓷。结果表明 SiOC(Fe)陶瓷在高温热解过程中,延长保温时间,减缓升温速度,经多次热解后生成了大量的碳纳米线。这些碳纳米线形成导电网络,提高了材料的导电性,增加了载流子引起的宏观电流,有效改善了材料的介电损耗。具有 5wt%VcFe 的 SiOC(Fe)陶瓷具有最好的吸波性能,在 5 mm 厚度下具有 $RL_{\min}$ 值达到-35.72 dB。VcFe 的掺入增强了材料表面与空气的阻抗匹配,磁导率和电导率的共同作用,协同提高了材料的吸波能力。Liu 等^[28]为了提高 SiCN 陶瓷的吸波性能,在聚硅氮烷中引入镍和石墨烯,采用聚合物先驱体陶瓷转化法(Polymer-derived ceramics, PDC)制备了 Ni_xSi_y /石墨烯/SiCN 复合陶瓷。Ni 的引入不仅促进了各种相的形成,还催化了一维碳纳米管的原位生成。当 Ni 的掺入量为 6 wt%,石墨烯的掺入量为 2 wt%时, Ni_xSi_y /石墨烯/SiCN 复合陶瓷具有最佳的吸波性能。当样品厚度为 2.7 mm 时,其 $RL_{\min}$ 值达到-52.13 dB@7.6 GHz。碳材料(涡流层状碳、一维碳纳米管和二维石墨烯)和各种相提高了介电损耗,Ni 元素的引入增加了材料的磁损耗。在多种损耗机制和良好阻抗匹配的协同作用下,使得 Ni_xSi_y /石墨烯/SiCN 复合陶瓷具有良好的吸波性能。

1.4.2 构建多界面结构

构建出多界面结构的复合材料也是提高材料吸波性能的一种有效方法,主要通过获得丰富的异质界面和表面缺陷从而达到提高电磁波的损耗能力的目的^[29]。Qiang 等^[30]采用低温湿化学法,构建碳-磁组分复合材料,通过引入多种损耗机制来增强吸波剂对电磁波的衰减能力。制备出的 Fe_3O_4 包覆碳纤维(Fe_3O_4 /CFs)复合材料具备良好的吸波性能,在 3.52-10.01 GHz 范围内 RL 值均小于-10 dB,在 5.49-7.75 GHz 范围内 RL 值均小于-20 dB (2.90-5.12 mm 厚度范围内)。Qiao 等^[31]采用简单的两步法成功制备出 $Fe_3O_4@MnO_2$ 核壳型复合微球,并在此基础上合成出具有不同形貌的 $Fe_3O_4@MnO_2$ 三维核壳型复合微球。所制备出的复合微球具有良好的吸波性能,其 $RL_{\min}$ 值达到-48.5 dB@11.2 GHz。对微波吸收机理的分析表明,复合材料的电磁波能量吸收主要来源于良好的阻抗匹配特性、高的导电损耗、材料内部的多次散射吸收以及核壳层之间的界面极化。

1.4.3 形状结构

吸波材料形状(线状、类球状、层状等)结构的改变可以起到调节材料吸波性能的作用。通过调节材料的密度、形状、组成等,构建出不同的形貌,有目的地设计出具有高效电磁波吸收性能的吸波材料^[32,33]。Li 等^[34]采用聚合物热解化学气相沉积法(PPCVD)制备了具有高吸波性能的竹节状 β -SiC 纳米线。形态学

研究表明,与茎段相比,节段具有丰富的堆垛层错,有利于电磁波的损耗。当测试样品厚度为 2.0 mm 时, $RL_{\min}$ 达到 -35.47 dB, EAB 达到 3.22 GHz。Hao 等^[35]采用硬模板法制备出空心碗状碳材料(HBC),其孔结构、表面性质以及壳层厚度的可调性使其具有优异的吸波性能。壳层厚度为 3 nm 的 HBC 在吸波剂含量为 4%时具有最好的吸波性能。当测试样品厚度为 2.26 mm 时,其 $RL_{\min}$ 值达到 -50 dB,其 EAB 可达 7.04 GHz(10.96-18 GHz)。HBC 独特的均匀碗状结构增强了电磁波的反射,其丰富的孔隙结构和缺陷极大的提高了界面极化和对电磁波的损耗。Song 等^[36]采用溶胶-凝胶法和碳热还原法制备出具有低热导率和高效吸波性能的轻质气凝胶,该气凝胶由大量相互连接的二维 SiC 纳米片和石墨烯片组成。所制备出的气凝胶在测试样品厚度为 3.5 mm 时, $RL_{\min}$ 值达到 -65.08 dB, EAB 为 2.21 GHz。石墨烯片中含有大量的微米级孔隙,有利于优化其阻抗匹配性,气凝胶网络的高度多孔性和互连性不仅有利于电磁波的多重反射,而且有效地减少了气凝胶中的热传递路径,电导损耗和界面极化则促进了气凝胶对电磁波的损耗。

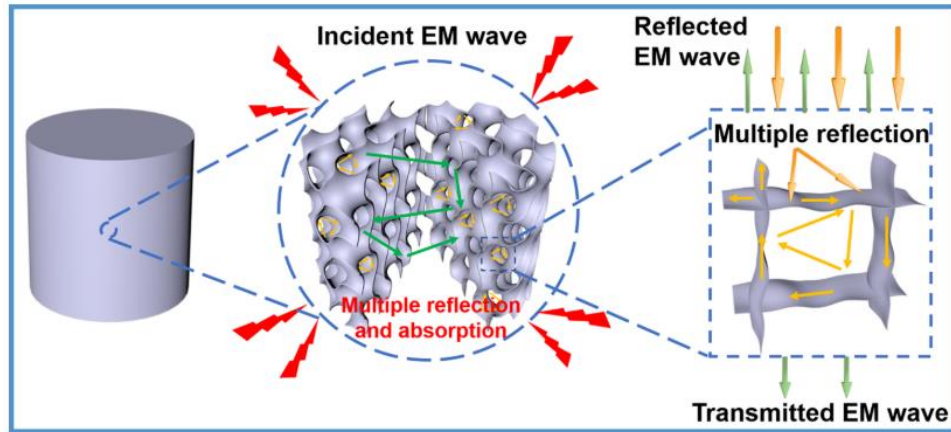


图 1-5 SiC 气凝胶的电磁波吸收机制示意图^[36]

1.5 陶瓷气凝胶及其制备方法

随着科技的发展,对材料服役环境的要求越来越复杂严苛。同时,对材料的性能也提出了更高的要求。现如今,强吸收、宽带宽、厚度薄、轻量化、智能化与功能化集为一体的微波吸收材料已成为研究的热点。其中,气凝胶不仅具有密度低、孔隙率高、强度高、热导率低的优点,还能实现电磁波的高效吸收^[37]。多种功能集于一体,使得气凝胶材料在吸附、隔热保温、降声降噪、催化和吸波等领域具有较好的应用前景。

气凝胶的研究历经了从氧化物气凝胶到碳气凝胶、碳化物气凝胶、硼化物气凝胶等非氧化物气凝胶,从单组元气凝胶到多组元气凝胶的演化进程。其中,氧化物气凝胶的耐温性一般低于 800 °C,碳气凝胶在空气中使用时容易被氧化而失效,有机气凝胶则多用于建筑和管道等较低温度下的保温隔热材料。相比之下,陶瓷气凝胶表现出了出色的耐高温、耐腐蚀、热膨胀系数低、强度高、热稳定性

好等特点，是一种极具潜力的高温隔热材料。诸如 SiC、SiCN、SiOC、Si₃N₄ 气凝胶等，这些气凝胶具有超低密度、热绝缘性、显著的机械强度、良好的热稳定性和化学稳定性，这些性能都是在恶劣环境下应用的关键。通过碳热还原、增材制造、静电纺丝、化学气相沉积、聚合物先驱体转化等方法制备出的陶瓷气凝胶兼具陶瓷材料与气凝胶的诸多特点，在吸波领域具有较好的应用前景^[38]。

1.5.1 碳热还原

碳热还原法具有制备工艺简单和产品质量高等优势，一直都是合成多孔 SiC 材料的一种常用方法。Dai 等^[39]采用冷冻干燥技术获得碳气凝胶前体，将其与硅源反应，持续通入 N₂。通过碳热还原反应制备出了超轻 SiC/Si₃N₄ 气凝胶。所制备出的 SiC/Si₃N₄ 气凝胶具备良好的吸波性能，当样品厚度为 3.97 mm 时，具有 RL_{min} 值为 -25 dB，EAB 为 4.3 GHz(6.1-10.4 GHz)。SiC/Si₃N₄ 气凝胶的多孔结构由 SiC 和 Si₃N₄ 纳米线组成，其多孔结构可以实现阻抗匹配的优化，使得更多的电磁波可以进入材料内部。Si₃N₄ 组分的引入增加了体系的缺陷和有序度，SiC 材料中的层错及其缺陷导致电荷分布不对称，引起偶极子极化，增强电磁波损耗。此外界面极化以及 SiC/Si₃N₄ 形成的导电网络对气凝胶的吸波性能的提升也起着重要的作用。Wang 等^[40]建立了一种 SiC 气凝胶的制备方法，通过从二维纳米材料生成宏观三维框架，克服了基于碳热还原法从二维碳纳米材料到二维碳化物陶瓷的差距。该气凝胶以碳化硅的高温稳定性和抗氧化性为基础，具有超低密度，高性能的电磁波吸收和厚度-电磁可控等特点。Dai 等^[41]采用自由基聚合反应将碳纤维作为增强材料分散在有机物水凝胶中，再经过冷冻干燥处理形成三维框架，通过碳热还原反应引入 SiC。通过控制烧结温度来实现对材料微观结构的调控，以达到损耗容量和阻抗匹配的平衡。轻质的分层碳纤维增强 SiC/C 气凝胶表现出卓越的吸波性能，具有 RL_{min} 值为 -52.6 dB，当测试样品厚度为 3.2 mm 时，EAB_{max} 达到 8.6 GHz，覆盖整个 Ku 波段。该复合气凝胶优异的吸波性能得益于互连的三维导电网络和广泛的非均质界面形成的良好的阻抗匹配和衰减能力。

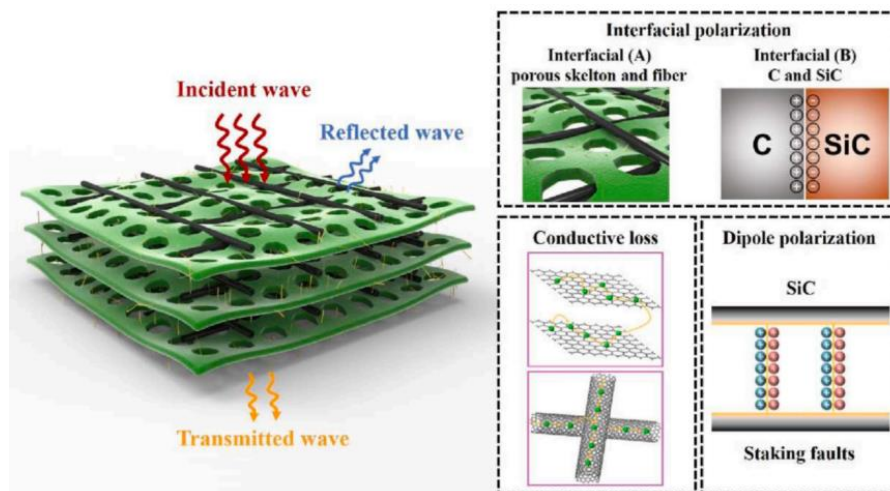


图 1-6 碳纤维增强 SiC/C 气凝胶的电磁波吸收机制示意图^[41]

1.5.2 增材制造

增材制造,也被称为三维(3D)打印,在制造具有相当复杂的宏观和微观结构的气凝胶方面发挥了重要作用。3D 打印可以高精度、高速地构建具有设计结构的材料,从而为定制气凝胶的宏观几何形状和微观结构提供了方便。Xu 等^[42]使用数字光处理打印技术制备出 SiBCN(O)陶瓷,该陶瓷具有较好的温度稳定性。由于硼元素的引入,促进了游离碳的石墨化,降低了反应活性,抑制了碳热还原反应,使得其具有优异的高温抗氧化性。紧密的交联网络促进了陶瓷基体内部有序相的形成,增加了界面极化,提高了陶瓷的吸波性能。在 1200 °C 热解后的 SiBCN(O)陶瓷表现出较好的吸波性能,在 X 波段实现全覆盖($RL_{\min}=-36.68$ dB)。

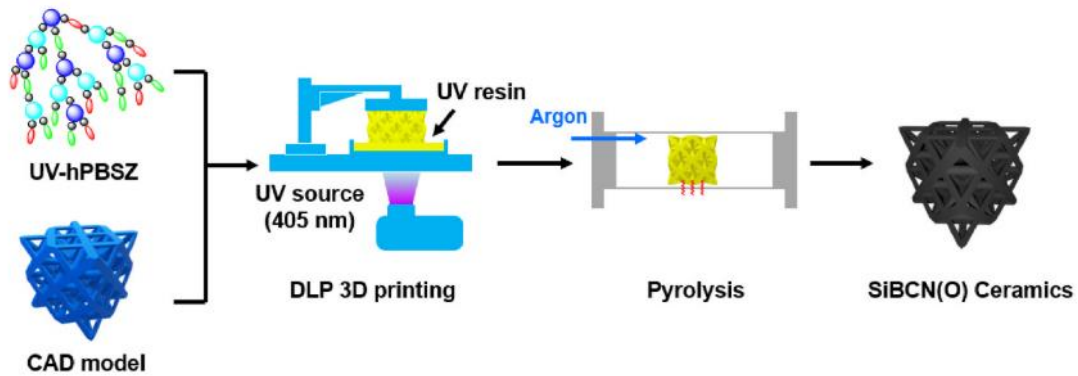


图 1-7 3D 打印 SiBCN(O)陶瓷结构的制备示意图^[42]

Guo 等^[43]提供了一种通过碳纤维基模板的直接墨水书写以及后续的原位 SiC 纳米线生长和自组装来设计制造具有三维分层和复杂结构的弹性 SiC 纳米线气凝胶的策略。这种 3D 打印策略在通过调整宏观和微观结构来调整导热性能、机械强度和可压缩性能方面良好的灵活性。研究表明,3D 打印的弹性 SiC 纳米线气凝胶具有优秀的可压缩性能和隔热性能,在高温过滤器、催化剂载体、电极隔膜以及能源等先进领域具有较为广泛的应用前景。Wang 等^[44]展示了一种热固化 3D 打印策略,通过在环境中直接书写温度诱导可固化的二氧化硅墨水来制备具有复杂结构的二氧化硅气凝胶。打印出的物体具有优异的形状保持性,表现出较好的疏水性,具有极低的密度($0.25 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),高比表面积($272 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$),和低热导率($32.43 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。3D 打印二氧化硅气凝胶具有可以和传统气凝胶相媲美的优异性能,这种热固化 3D 打印策略为二氧化硅气凝胶隔热材料的定制设计和工业化生产带来了希望。

1.5.3 静电纺丝

自 2014 年首次实际应用以来,静电纺丝纳米纤维由于其无凝胶合成,可以从聚合物、碳、陶瓷等多种材料中控制的特性,为气凝胶材料的应用提供了一种新的方案。静电纺丝技术为各种气凝胶材料形态、结构、组成和功能性选择等方面的快速开发提供了无限的可能性。考虑到这些优点,静电纺丝纳米纤维气凝胶材料成为近十年来的前沿热点^[45]。Cheng 等^[46]通过三维反应静电纺丝设计合成

了一种三维交织的纳米纤维结构陶瓷气凝胶(ICCAs)。所制备出的陶瓷气凝胶具有强大的结构稳定性、优异的力学性能和较低的热导率。在(-196-1400 °C)范围内表现出较好的温度稳定性，可以在 1300 °C 的工作环境中实现可重复拉伸。

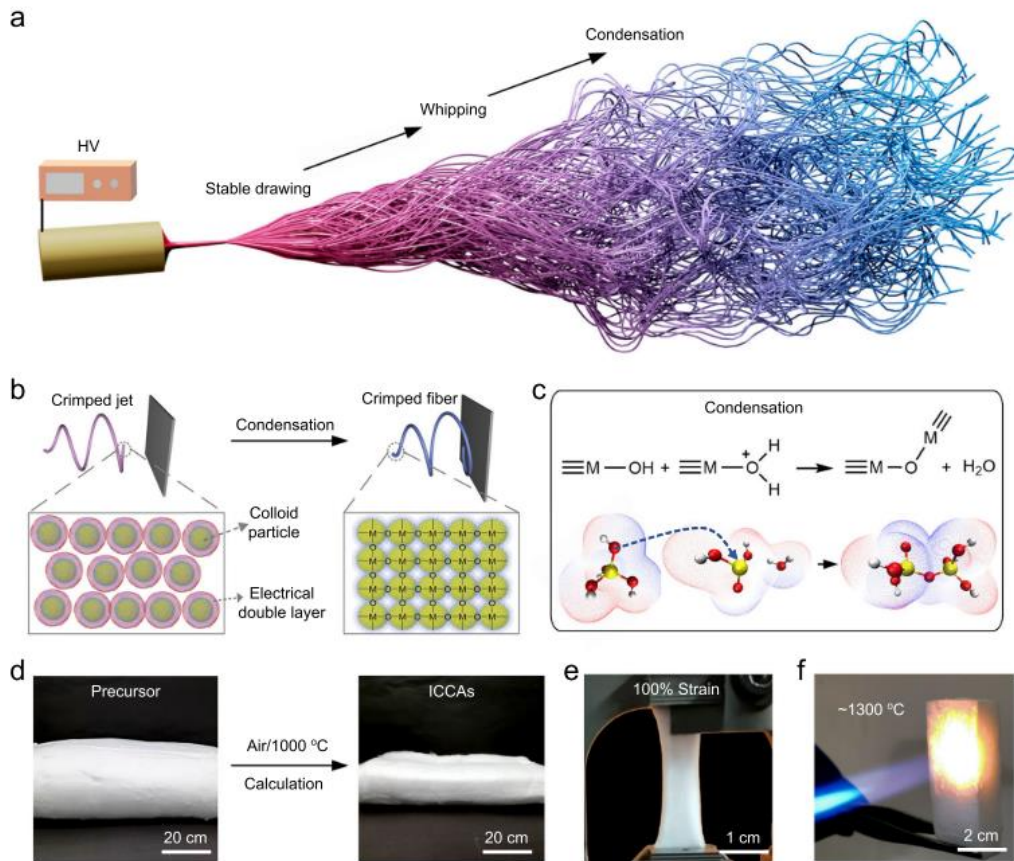


图 1-8 ICCA 的设计和制造^[46]

An 等^[47]采用静电纺丝和冷冻干燥法制备了一种新型柔性可回收的 SiC 纳米纤维气凝胶(SiC_{nf}气凝胶)。所制备出的 SiC_{nf}气凝胶具有较低的密度(0.039-0.041 g/cm³)，优异的热绝缘性(0.025-0.031 W/(m·K))和可恢复应变的机械性能(~40%)。同时 SiC_{nf}气凝胶具有优异的电磁波吸收性能，当样品厚度为 3 mm 时，SiC_{nf}气凝胶在 10.5 GHz 处具有 RL_{min} 值为-21.41 dB，其 EAB 在 9-11.5 GHz 之间。这些优异的性能使得 SiC_{nf}气凝胶成为一种极具应用前景的功能性材料。

1.5.4 化学气相沉积

化学气相沉积(CVD)是一种涉及使用气态物质在特定温度下促进固体表面上的化学反应，并在表面上形成固体沉积膜的工艺^[48]。Ren 等^[49]报道了一种将化学气相沉积法与逐层自组装相结合的简便合成制备策略，用以构建具有三维网络多孔结构和具备较好弹性的 SiC 纳米纤维气凝胶。所制备出的气凝胶具有综合的性能，包括超低的密度、增强的结构完整性、在宽温度范围内(-196~1100 °C)不变形状记忆行为，这源于核壳结构和纤维接头之间的交联协同效应。所具备的诸多优良性能使得其适用于极端环境中的多种实际应用。

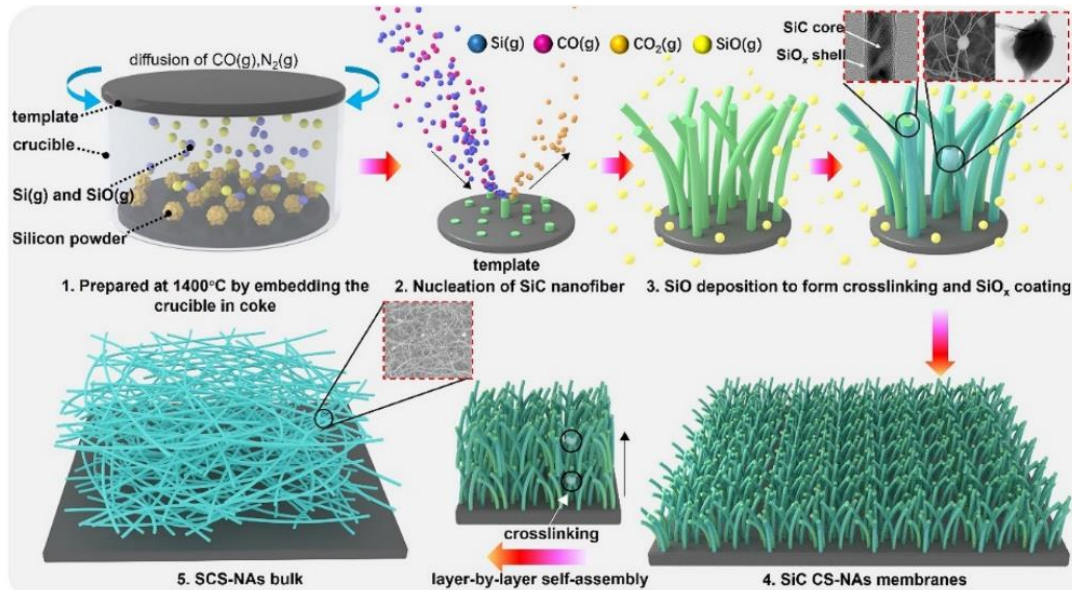


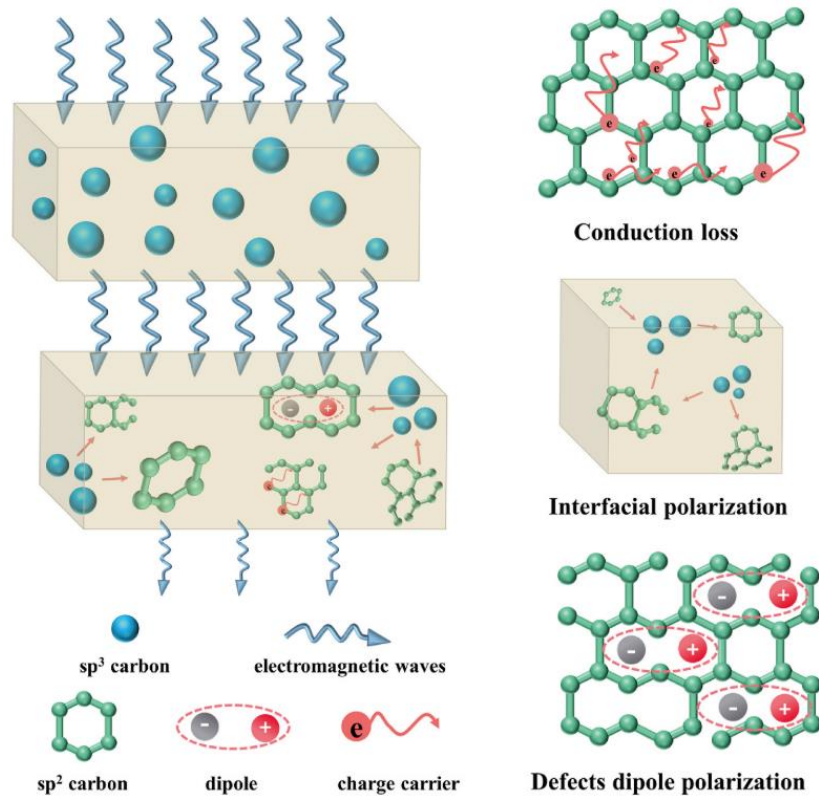
图 1-9 交联 SiC/SiO_x 核壳纳米纤维组装的 SiC 纳米纤维气凝胶的生长机理^[49]

Song 等^[50]采用化学气相沉积技术制备了多功能 SiC 纳米气凝胶，所合成的 SiC 纳米气凝胶直径在 200~400 nm 之间，具有相当低的密度($\sim 9 \text{ mg/cm}^3$)，优异的机械性能，高耐疲劳性、耐火性、高温稳定性以及良好的隔热性能。该 SiC 纳米气凝胶还表现出较好的吸波性能，当其厚度为 1.9 mm 时，在 7.04 GHz 处 $RL_{\min}$ 值达到 -39.37 dB。这些出色的特性使得该气凝胶在建筑、工业和航空航天领域具有较好的应用前景。

1.5.5 聚合物先驱体陶瓷转化

聚合物先驱体陶瓷(Polymer-derived ceramics, PDCs)是一种通过高温热解硅基聚合物制备的先进陶瓷。1975 年 Yajima 等^[51]利用 PCS 成功制备出 SiC 陶瓷纤维，开辟了有机聚合物先驱体向无机陶瓷转化制备 Si 基陶瓷的新领域。聚合物先驱体陶瓷具有优良的成分、结构可设计性，优异的电/介电性能可调控性，极佳的高温热稳定性和抗氧化/耐腐蚀性等特点，这使得其成为开发新型极端环境用吸波材料的重要候选材料之一^[52,53]。

Li 等^[54]为了提高聚合物衍生的 SiCN 陶瓷(PDCs-SiCN)的介电性能，采用二茂铁改性聚硅氮烷的方法在 PDCs-SiCN 中原位制备了纳米结构碳。并对纳米结构碳修饰的 PDCs-SiCN 复合材料的微观结构演变、介电性能和微波吸收性能进行研究。当材料中游离碳含量为 2.57%时，PDCs-SiCN 的损耗角正切值超过 0.7，纳米结构 PDCs-SiCN 具有良好的吸波性能。当材料由阻抗和微波吸收材料组成时，在整个 X 波段的 RL 值小于 -14 dB。Wang 等^[55]以二乙烯基苯(DVB)交联的超支化聚硼硅氮烷为原料，采用热分解法制备出了具有优异微波吸收性能的非晶硅硼碳氮化物(SiBCN)陶瓷。DVB 的交联提高了陶瓷的产率和 sp^2 碳含量，有利于形成多种有序碳结构，提高陶瓷的介电损耗和微波吸收性能。通过调节 DVB 的含量和热解温度制备出的陶瓷 $RL_{\min}$ 值为 -54.24 dB，具有 $EAB_{\max}$ 为 3.15 GHz。


 图 1-10 SiBCN 陶瓷的微波吸收机制示意图^[55]

Han 等^[56]通过聚合物热解工艺制备出一种基于石墨烯和聚硅氧烷(PSO)衍生的 SiOC 陶瓷的高性能电磁波吸收材料,并在(293-673 K)温度范围内研究了复合材料的介电性能和吸波性能,当氧化石墨烯含量为 3 wt%,复合材料厚度为 2.35 mm 时,在 10.55 GHz 处具有 $RL_{\min}$ 值为 -69.3 dB。随着温度的升高,复合材料的吸波性能得到改善,在 673 K 时,其 EAB 达到 3.9 GHz,这项作为陶瓷基复合材料在高温下实现高效的电磁波吸收提供了一种可行的工艺。

Zera 等^[57]以 PCS 为原料,通过在溶液中以 Pt 催化硅氢加成反应使 DVB 和商业级聚碳硅烷交联形成湿凝胶,然后经超临界 CO_2 干燥得到干凝胶,最后经惰性气氛下裂解,首次制得了高度多孔的富碳 SiC/C 气凝胶。通过调节反应物、交联剂、催化剂和反应温度、时间等工艺参数,可以调节先驱体湿凝胶微观结构,进而实现对最终产物陶瓷气凝胶结构和性能的调控,这为陶瓷气凝胶的可控制备提供了可能^[58-61]。Chu 等^[62]以 PCS 和钛酸四丁酯(TBT)为前驱体,在硅氢化反应的基础上制备出了 SiC-TiO₂ 陶瓷气凝胶,得到的陶瓷气凝胶具有良好的多孔网络结构。Zhang 等^[37]通过前驱体聚硼硅氮烷和交联剂 DVB 之间的硅氢加成反应制备出 SiBNC 陶瓷气凝胶,所制备出的 SiBNC 陶瓷气凝胶具有轻质、高孔隙率、孔径分布较宽(3-140 nm)等特点。当溶剂比例为 90%,测试样品厚度为 3.0 mm 时, SiBNC 陶瓷气凝胶具有良好的吸波性能,其 $RL_{\min}$ 达到 -25.05 dB@16.07 GHz。Liu 等^[63]采用溶胶-凝胶法/冷冻干燥技术结合 PDCs 法合成出了轻质,高比表面积 SiC 陶瓷气凝胶,该气凝胶具有良好的吸波性能,其 $RL_{\min}$ 值可达到 -26.5

dB@11.98 GHz, 在 9.6~15.0 GHz 频率范围内, 其 EAB 达到 5.4 GHz。Zhao 等^[64]利用 PDCs 易于调节的成分和微观结构, 以及气凝胶材料的三维框架和超低密度, 来满足电磁波吸收材料轻量化、强吸收、宽带宽和厚度薄的要求。通过硅氢化反应、冷冻干燥和高温热解等工艺制备出了密度低至 0.19 g/cm^3 的超轻聚合物先驱体陶瓷气凝胶。当热解温度为 1200°C 时 $\text{RL}_{\min}$ 为 -42.01 dB, $\text{EAB}_{\max}$ 达到 6.6 GHz。此外, Shao 等^[65]采用反相微乳液法制备处三维多孔结构 Co/SiCN 陶瓷气凝胶复合材料(CACs)。通过调节醋酸钴溶液的浓度来实现对复合材料复介电常数的调节, 当醋酸钴溶液浓度为 0.5 mol/L 时, Co/SiCN-CACs 具有良好的电磁波吸收性能, 其超宽有效吸收带宽达到 8.5 GHz, 覆盖整个 K 波段(18-26.5 GHz)。

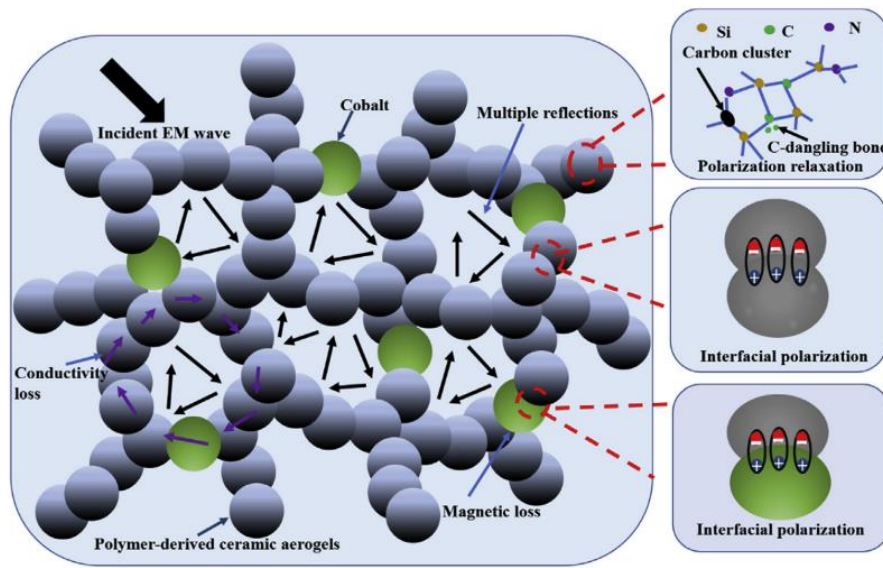


图 1-11 CACs 的微波吸收机制示意图^[65]

表 1-1 基于聚合物先驱体的陶瓷基吸波材料的吸波性能

前驱体类型	$\text{RL}_{\min}(\text{dB})$	$\text{EAB}(\text{GHz})$	参考文献
SiOC	-20.01	3.57	[66]
SiOC	-38	2.6	[67]
SiOC	-66.4	3.04	[68]
SiCN	-54	1.5	[69]
SiCN	-46.4	6	[70]
SiCN	-52.13	7.6	[28]
SiCN	-78.6	1.6	[71]
SiCN	-51	3	[72]
SiCN	-38.29	8.5	[65]
SiCN	-59.85	5.55	[73]
SiCN	-43.37	6.6	[64]
SiBCN	-54.24	6.4	[55]
SiBNC	-25.05	5.75	[37]
SiC	-26.5	5.4	[63]

1.6 课题研究目标及内容

1.6.1 研究目标与思路

目前，国内外吸波材料的研究已进入白热化阶段，从已有的研究报道来看，采用 PDC 法制备陶瓷气凝胶已经在隔热和吸波等领域展现出了其工艺特色和性能优势，但陶瓷气凝胶强度低，脆性大等缺陷仍然是有待解决的问题。此外，如何将其它材料与陶瓷气凝胶进行复合，进一步提升其阻抗匹配性能，实现磁损耗与介电损耗协同作用的最大化也是当下重要的研究课题之一。

综上，本课题基于聚合物先驱体的化学组成可设计性和电/介电性能可调节等特征，以纤维自组装作为框架，制备兼具高强度、隔热、吸波等结构-功能一体化的高性能陶瓷气凝胶复合材料。其中纤维框架的种类和结构、化学组成、晶粒尺寸、微观形貌、孔洞结构、界面效应等参数都会直接影响陶瓷气凝胶复合材料的电/介电性能和磁性能，并最终影响其吸波特性。

因此，本课题结合陶瓷气凝胶复合材料的物相和结构表征结果以及性能测试数据，系统地研究多种成分、多级结构、界面关系等对陶瓷气凝胶复合材料吸波性能的影响，揭示协同吸波效应机理，建立“工艺-成分-结构-性能”关系，以满足新形势下对电磁波吸收材料“轻、薄、强、宽”的要求，为制备新型高性能复合材料提供科学依据和理论基础。图 1-12 为本课题的技术路线图。

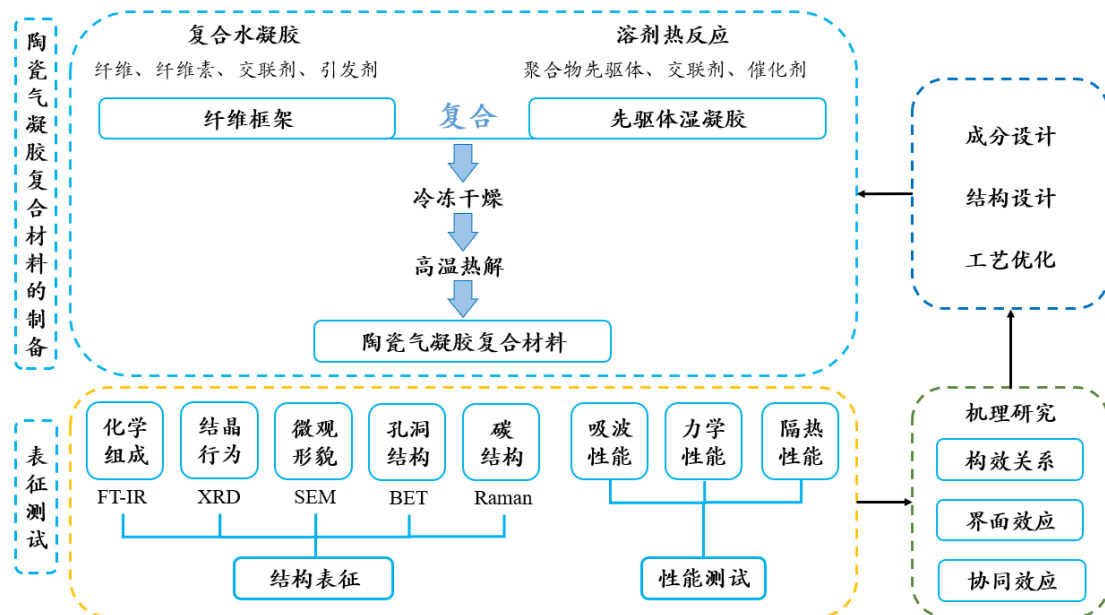


图 1-12 技术路线图

1.6.2 研究内容与创新点

主要研究内容主要包括以下三个方面：

(1) PHC 陶瓷气凝胶复合材料的制备及吸波性能的研究：以有机纤维素与螺旋碳线圈(CMC)为主要原料，通过冷冻干燥技术制备出复合干凝胶框架。再以

PCS 为先驱体，配置混合溶液。将所制备出的复合干凝胶浸泡在混合溶液中，通过溶胶-凝胶法和冷冻干燥以及高温热解的步骤，合成具有分层多孔结构的聚合物基 PHC 陶瓷气凝胶复合材料。复合纤维素框架的引入旨在起到调节复合材料的电导率，改善陶瓷气凝胶复合材料与空气阻抗匹配性的作用。通过改变 CMC 的添加量或热解温度，调节 PHC 陶瓷气凝胶复合材料的复介电常数，从而实现陶瓷气凝胶复合材料吸波性能的调控。

(2) PHP 陶瓷气凝胶复合材料的制备及吸波性能的研究：在 PHC 陶瓷气凝胶复合材料的基础上，引入聚丙烯腈纤维(PAN)，通过一系列工艺制备出 PHP 陶瓷气凝胶复合材料。 C_f 是由 PAN 碳化后所形成的碳纤维，具有良好的导电性。通过改变 PAN 添加量和热解温度来调控 PHP 陶瓷气凝胶复合材料的成分、微观结构和吸波性能。

(3) PHP-Co 陶瓷气凝胶复合材料制备及其性能研究：在 PHP 陶瓷气凝胶复合材料的基础上，进一步引入磁损耗，丰富其损耗机制。探究 Co 元素含量对陶瓷气凝胶复合材料吸波性能的影响，并对陶瓷气凝胶复合材料力学性能进行研究。

本课题的创新点：

(1) 通过自组装技术构建具有较好力学性能的有机纤维素框架结构，再与先驱体凝胶相结合，经过热解后形成一种新型的复合结构。这种结构不仅提高了陶瓷气凝胶的力学性能，还优化了材料的微观形貌和界面结合，从而达到增强材料整体稳定性和功能性的目的。这种新颖的复合结构设计，为制备具有优异力学性能和功能性的陶瓷气凝胶提供了一种新的技术路径。

(2) 本课题通过精确控制有机纤维素的自组装、聚合物先驱体的交联反应、冷冻干燥和高温热解等关键工艺步骤，可实现陶瓷气凝胶复合材料的可控制备，提升材料的力学性能和吸波性能等综合性能。此外，通过采用金属改性的单源先驱体为原料，制备负载金属的陶瓷气凝胶，可进一步调控材料的磁性能，优化材料的吸波性能。这一方法具有可设计性和可控性，为制备高性能陶瓷气凝胶提供了新方法和新思路。

第 2 章 实验

2.1 实验试剂

实验中使用的试剂及药品如表 2-1 所示。

表 2-1 实验试剂

名称	纯度	生产厂家
聚碳硅烷	-	中国科学院化学研究所
二乙烯基苯	80%	上海麦克林生化科技股份有限公司
环己烷	分析纯	上海麦克林生化科技股份有限公司
铂(0)-1,3-二乙烯- 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷	2%二甲苯溶液	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
羟乙基纤维素	粘度 5000~6000 mpa·S	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
丙烯酸	99%	上海麦克林生化科技股份有限公司
过硫酸铵	98.5%	上海麦克林生化科技股份有限公司
乙酰丙酮钴(II)	97%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
氢氧化钠	分析纯	上海麦克林生化科技股份有限公司
无水亚硫酸钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硫酸	98%	国药集团化学试剂有限公司
螺旋碳线圈	-	实验室自制
聚丙烯腈纤维	直径 $\approx 10\text{ }\mu\text{m}$	吉林化纤股份有限公司
超纯水	18.25 M Ω ·cm	实验室自制
无水乙醇	分析纯	上海麦克林生化科技股份有限公司

2.2 实验仪器和设备

实验中使用的主要制备仪器和设备如表 2-2 所示。

表 2-2 实验仪器

设备名称	型号	生产厂家
电子天平	LQ-C10002	深圳市飞亚衡器有限公司
恒温加热磁力搅拌器	B13-3	上海司乐仪器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9036A	上海精宏实验设备有限公司
恒温加热台	X1515TBD	深圳市鑫豪迈电子科技有限公司
管式炉	MFLGKD205-12	上海马弗炉科技仪器有限公司
管式炉	TL1700	南京博蕴通仪器科技有限公司
真空冷冻干燥机	YWLK-10A	上海精宏实验设备有限公司

2.3 陶瓷气凝胶复合材料的制备

2.3.1 PHC 陶瓷气凝胶复合材料的制备

以茶叶为原料，将其经沸水浸泡去除表面杂质，于 $1.75\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 和 $0.55\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_3 混合液中加热 120 min，将过滤后的产物浸泡在 30%的

H_2SO_4 溶液中超声 1 h, 经去离子水和无水乙醇洗涤后冷冻干燥, 得到螺旋导管样品。将其置于气氛炉中以 N_2 为保护气, 500°C 预碳化 2 h, 得到实验所需原料 CMC^[20]。



图 2-1 螺旋碳线圈的制备流程图^[20]

图 2-2(a)为茶叶中提取出的螺旋导管的 SEM 图像, 其具有明显的螺旋状结构, 螺旋导管间存在薄膜状粘连物质, 这种物质是生物质中的细胞壁。图 2-2(b)为螺旋导管于 500°C 预碳化后得到的螺旋碳线圈, 表明在热处理后, 其特有的螺旋结构得到了保留。线圈直径约为 $1\ \mu\text{m}$, 螺旋导管经预碳化后产生微量的收缩。这种螺旋结构可以在电磁波进入材料后中引起感应电流, 从而将电磁波以热或其他形式的能量损耗掉^[74]。

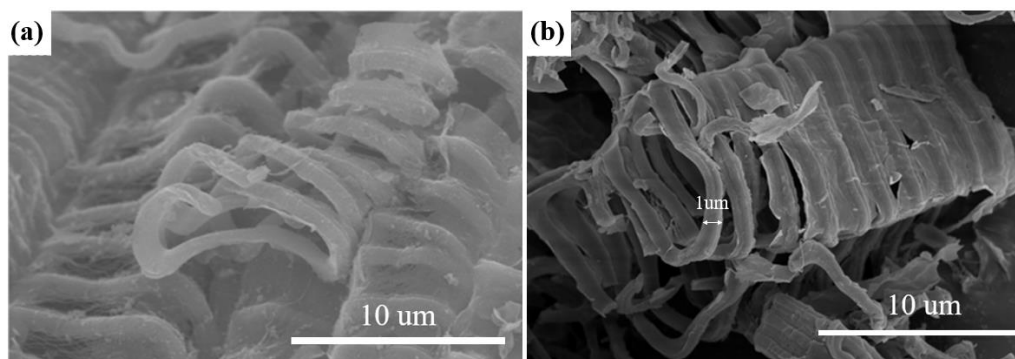


图 2-2 (a)螺旋导管与(b)螺旋碳线圈的微观形貌

将制备得到的 CMC(0 g, 0.005 g, 0.010 g, 0.020 g)分散在 30 mL 超纯水中, 随后加入 0.40 g 羟乙基纤维素(HEC), 在室温下磁力搅拌 30 min。再加入交联剂丙烯酸(AA)0.30 g 以及引发剂过硫酸铵(APS)0.0025 g, 继续搅拌 5 h, 使得 CMC 均匀分散在水凝胶中, 防止 CMC 因沉降而导致的分布不均。将其移入恒温干燥箱中 60°C 保温 5 h, 促进交联过程。随后将其在 -10°C 冷冻 12 h, 并通过冷冻干燥技术去除水分, 得到 HEC/CMC 复合干凝胶。

依次称取 PCS0.4 g, DVB1.17 g, 环己烷 10.64 g 置于 Schlenk 瓶中。在高纯 N_2 气氛的保护下磁力搅拌 15 min, 使用移液枪加入 $30\ \mu\text{L}$ 的 0.1 wt%Pt 催化剂 (将 Pt 含量为 2%的 Karstedt 催化剂溶液在二甲苯中进行稀释, 配置成浓度为 0.1 wt%Pt 催化剂的溶液), 搅拌 5 min, 完成混合溶液的配制。

将 HEC/CMC 复合干凝胶在混合溶液中充分浸渍, 移入 100 mL 的高压反应

釜中，置于恒温干燥箱中 150 °C 保温 20 h。冷却至室温后将得到的湿凝胶在环己烷溶液中浸泡 48 h，期间置换环己烷溶液 3 次，以去除未反应的前驱体。将其在 -10 °C 冷冻 12 h，通过冷冻干燥技术去除样品中的环己烷溶剂。最后将其在通入 N₂ 的管式炉中 900 °C 热处理 2 h (升温速率为 2 °C/min)，得到 PHC 陶瓷气凝胶复合材料。根据 CMC 含量的不同将其分别命名为 (CMC=0 g, 0.005 g, 0.010 g, 0.020 g) PHC-0, PHC-5, PHC-10, PHC-20。图 2-3 为制备 PHC 的具体流程示意图。

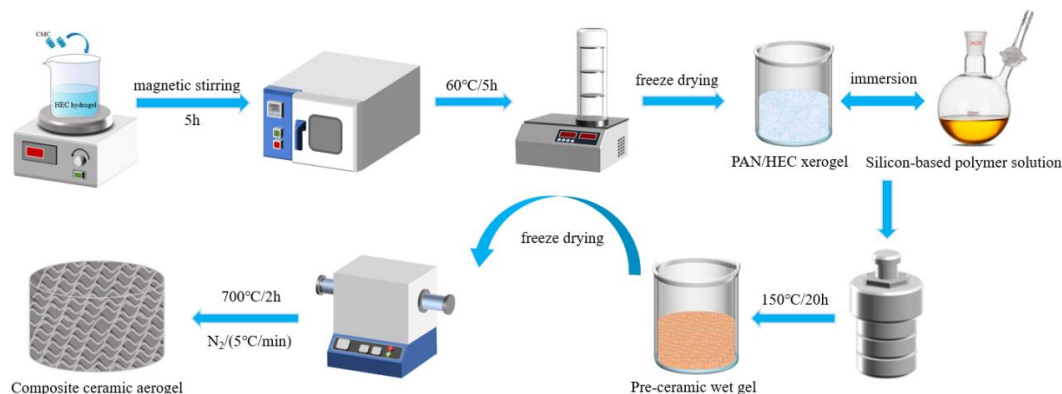


图 2-3 PHC 的制备流程图

2.3.2 PHP 陶瓷气凝胶复合材料的制备

将直径为(10~12 μm)的 PAN 短切至长度为 2 mm，再将处理后的 PAN(0 g, 0.08 g, 0.10 g, 0.12 g)分散在 30 mL 超纯水中，随后加入 HEC 0.4 g，在室温下磁力搅拌 30 min，加入交联剂 AA 0.3 g 以及引发剂 APS 0.0025 g，搅拌 5 h，使得 PAN 均匀分散在水凝胶中。将其移入恒温干燥箱中设置 60 °C 保温 5 h，促进其交联过程。随后将其在 -10 °C 冷冻 12 h。通过冷冻干燥技术去除水分，得到 PAN/HEC 复合干凝胶。

依次称取 PCS 0.4 g，DVB 1.17 g，环己烷 10.64 g 置于 Schlenk 瓶中。在高纯 N₂ 保护下磁力搅拌 15 min，使用移液枪加入 30 μL 的 0.1 wt% Pt 催化剂，搅拌 5 min，完成混合溶液的配制。

将 PAN/HEC 复合干凝胶在混合溶液中充分浸渍，移入 100 mL 高压反应釜中，置于恒温干燥箱中设置 150 °C 保温 20 h。冷却至室温后将得到的湿凝胶在环己烷溶液中浸泡 48 h，期间置换环己烷溶液 3 次，以去除未反应的前驱体。将其在 -10 °C 冷冻 12 h，通过冷冻干燥技术去除样品中的环己烷溶剂。最后将其在通入 N₂ 的管式炉中 900 °C 热处理 2 h (升温速率为 2 °C/min)，得到 PHP 陶瓷气凝胶复合材料。根据 PAN 含量的不同(PAN=0 g, 0.08 g, 0.10 g, 0.12 g)将其依次命名为 PHP-0, PHP-8, PHP-10, PHP-12。

2.3.3 PHP-Co 陶瓷气凝胶复合材料的制备

配置单源先驱体。依次称取 0.4 g PCS，10.64 g 环己烷于 Schlenk 瓶中（溶剂环己烷体积比为 90%），乙酰丙酮钴(II)(Co(acac)₂)(0.005 g、0.01 g、0.02 g)。使

用双排管系统通入高纯 N_2 ，使用恒温磁力搅拌器搅拌(70 °C/12 h)。冷却至室温，加入 1.17 gDVB，磁力搅拌 15 min。使用移液器加入 30 μ L 的 0.1 wt%Pt 催化剂，搅拌 5 min 完成单源先驱体的配置。

制备 PAN/HEC 复合干凝胶，将其在单源先驱体中充分浸泡，移入 100 mL 高压反应釜中，置于恒温干燥箱中设置 150 °C保温 20 h。冷却至室温后将得到的湿凝胶在环己烷溶液中浸泡 48 h，期间置换环己烷溶液 3 次，以去除未反应的前驱体。将其在-10 °C冷冻 12 h，通过冷冻干燥技术去除样品中的环己烷溶剂。最后将其在通入 N_2 的管式炉中 700 °C热处理 2 h 得到 PHP-Co 陶瓷气凝胶复合材料。根据 $Co(acac)_2$ 含量的不同($Co=0$ g, 0.005 g, 0.01 g, 0.02 g;)将其命名为 PHP-Co0、PHP-Co5、PHP-Co10、PHP-Co20。

2.4 表征与测试

2.4.1 傅立叶红外吸收光谱(FT-IR)分析

采用傅立叶红外光谱仪 (IRPrestige-21, 日本岛津) 对合成陶瓷气凝胶复合材料的主要原料以及热解前后的陶瓷气凝胶复合材料进行测试分析。使用 KBr 压片法制备测试样品，红外测试范围为 500~4000 cm^{-1} 。

2.4.2 X 射线衍射(XRD)分析

采用 X 射线衍射仪 (Smartlab SE, 日本理学) 对陶瓷气凝胶复合材料进行物相分析。测试条件: Cu 靶 $K\alpha$ 射线, 管电压 40 KV, 管电流 50 mA。衍射角 2θ 测试范围为 10~90°, 扫描速度为 5 °/min, 步长为 0.02°。

2.4.3 热重-差示扫描量热(TG-DSC)分析

采用同步热分析仪 (STA 449 F3, 德国 Netzsch) 对陶瓷气凝胶复合材料的产率和热解过程进行分析。将 10~20 mg 样品置于坩埚中，在 Ar 气氛保护下以 10 °C/min 的升温速率升温至 1000 °C。

2.4.4 激光拉曼光谱 (Raman)分析

采用 Raman 光谱仪 (RENISHAW inVia, 英国) 对陶瓷气凝胶复合材料中的游离碳进行表征测试。

2.4.5 扫描电子显微镜(SEM)分析

采用扫描电子显微镜 (SU8600, 日本 Hitachi) 观察陶瓷气凝胶复合材料的微观结构。由于样品导电性较差，为了较为清楚的观察到陶瓷气凝胶复合材料的微观结构，需对样品进行喷金处理。

2.4.6 孔结构分析

采用全自动物理吸附仪 (ASAP 2460, 美国 Micromeritics), 利用氮气吸附脱附法(BET)表征并计算陶瓷气凝胶复合材料的孔径分布及比表面积。根据吸附脱附曲线的类型，分析材料中孔洞的种类，结合等温曲线的脱附分支和 BJH 算法，分析孔洞的尺寸和孔径分布情况。

2.4.7 电磁吸波性能测试

采用矢量网络分析仪（VNA，3671G，中国 Ceyear），利用传输/反射法测试陶瓷气凝胶复合材料的电磁参数，并对其吸波性能进行研究。

作为粘结剂的石蜡，由于其具有透波性，故对材料的电磁性能没有影响。将样品研磨成粉状，与石蜡按照（样品:石蜡=20:80）的质量比加热混合，通过模具压制同轴环形测试样，测试样内径为 3.04 mm，外径为 7.00 mm，厚度约为 2.00 mm，测试的频率范围为 2~18 GHz。

2.4.8 力学性能测试

采用万能试验机(Instron 8890，美国)以 0.2 mm/min 的速度测试陶瓷气凝胶复合材料的抗压强度，记录载荷-位移曲线，研究陶瓷气凝胶复合材料的力学性能。

2.4.9 隔热性能测试

采用红外热像仪（220S，中国 Fotric）对陶瓷气凝胶复合材料的隔热性能进行测试。样品高度为 10 mm，将其放置在加热台上进行加热，加热台表面温度为 174.2 °C，加热时长为 12 min，利用红外热像仪外置设备对样品不同位置的温度进行测试。

第3章 PHC 陶瓷气凝胶复合材料的吸波性能研究

采用 PDC 法制备出的陶瓷气凝胶具有耐高温、抗氧化、热导系数低、化学成分可设计性、电/介电常数和吸波性能的可调控性等众多优点，这使得其成为最具潜力的新型吸波材料之一。但是通过该方法制备出的 PDCs 是由珠链状的微观结构堆积串接而成，这种结构具有脆性大，易开裂等缺点，限制了应用。为了在增强 SiC 气凝胶吸波性能的同时改善其力学性能差的问题，本章选用纤维素材料经过自组装搭建框架，用作复合材料的支撑框架，以提升气凝胶的力学性能。其次，在纤维素框架中引入具有螺旋结构的 CMC，利用其独特的螺旋结构来实现气凝胶阻抗匹配性及电磁波衰减能力的提升。实验通过自组装搭建有机纤维素框架。将有机纤维素框架与先驱体凝胶复合后共同热解，制备聚合物陶瓷气凝胶复合材料。采用多种测试方法(FT-IR, XRD, TG/DTA, SEM, Raman, BET)表征分析 PHC 陶瓷气凝胶复合材料的成分与结构，利用矢量网络分析仪(VNA)测试 PHC 陶瓷气凝胶复合材料的电磁参数，分析其介电性能，通过相关电磁参数计算得到 PHC 陶瓷气凝胶复合材料的电磁波吸收性能。通过改变制备过程中 CMC 的添加量和热解温度等参数，可以实现 PHC 陶瓷气凝胶复合材料微观结构的调控，进而实现对其吸波性能的调节。

3.1 CMC 含量对 PHC 微观结构与吸波性能的影响

3.1.1 CMC 含量对 PHC 微观结构的影响

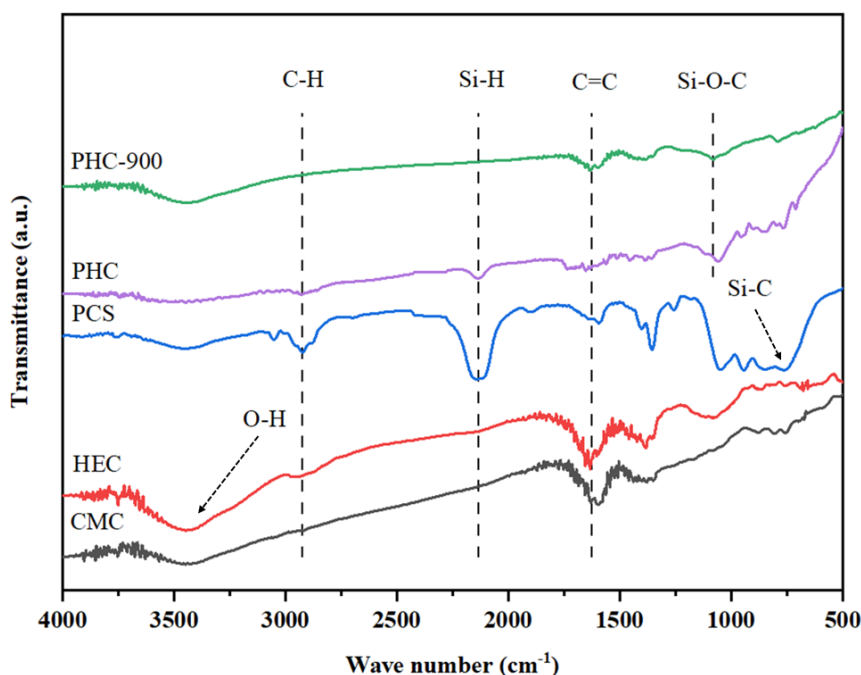


图 3-1 合成 PHC 的主要原料及其热解前后的红外光谱图

图 3-1 为合成 PHC 的主要原料(CMC, HEC, PCS)及 PHC 在 900 °C 热解前后的红外光谱图, 其中波数 3500~3300 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 HEC 中羟乙基 O-H 键的伸缩振动峰^[75]。2925 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 C-H 键的伸缩振动峰, 2135 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 PCS 中 Si-H 键的伸缩振动峰, 1650 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 C=C 键的伸缩振动峰。其中, 1100 cm^{-1} 处对应的 Si-O-C 键的形成主要归因于 PCS 中的 Si-H 键与 HEC 引入的氧元素之间的反应。热解前在 PHC 中观察到较弱的 Si-H 键, 说明 PCS 与 DVB 发生乙烯基聚合反应, 消耗了 Si-H 键和 C=C 键。通过对比 PHC 热解前后的 FT-IR 光谱, 可以清楚的观察到热解后由于脱氢反应导致 C-H 等有机基团消失, 证明了有机聚合物到无机陶瓷的转变完成^[64]。

通过对热解前的 PHC 进行 TG/DTA 分析, 研究 PHC 的热解过程。如图 3-2 所示, 样品在 100 °C 之前没有明显的失重, 在 300~500 °C 范围内失重明显, 这是由于脱氢偶联反应释放 H_2 所导致的。随着热解温度的继续升高, 在 500~1000 °C 范围内, 样品的 TG 曲线变得平缓, 最终陶瓷产率约为 38%。在 DTA 曲线上 760 °C 附近可以观察到一个较宽的放热峰, 与非晶陶瓷的结构重排有关。该阶段 PHC 已完成有机基团的脱除、体积收缩、材料碳化、分子结构重排等多个过程, 陶瓷化过程已经基本完成, 实现了从有机聚合物到无机陶瓷的转变^[76]。

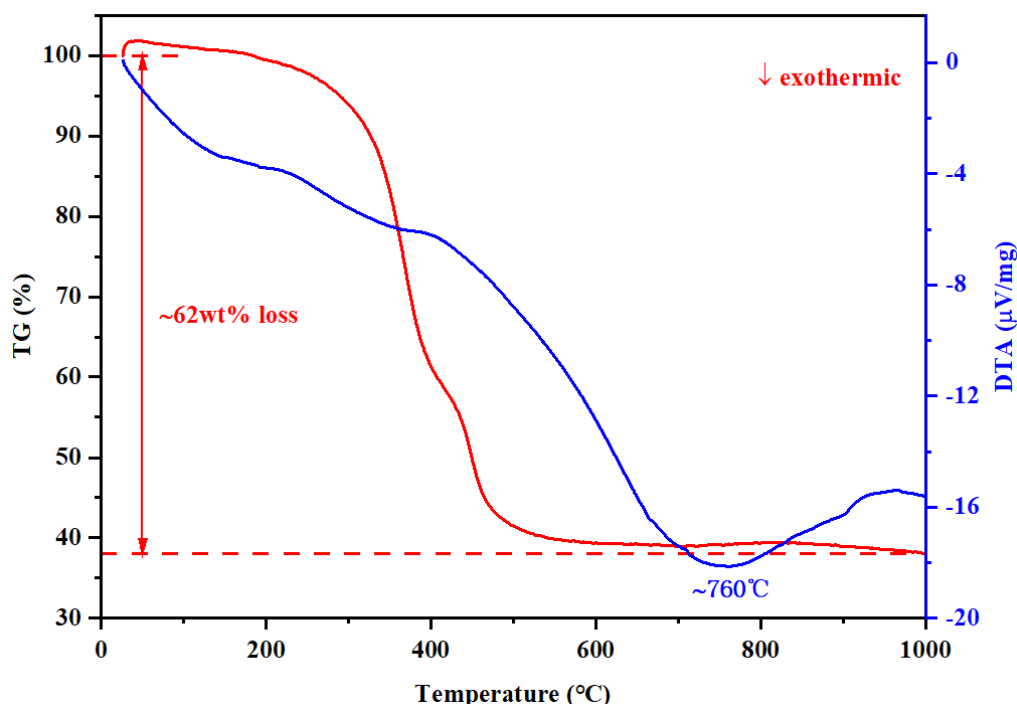


图 3-2 PHC 热解至 1000 °C 的 TG/DTA 曲线

图 3-3 显示了不同 CMC 添加量的 PHC 体系在 900 °C 热解后微观形貌。图 3-3(a) 中的样品中不含 CMC, 由 HEC 干凝胶热解后生成的碳材料框架呈现出不规则片层结构, 厚度约 500 nm, 表面均匀包覆了一层 SiC 陶瓷气凝胶。图 3-3(b-d) 为不同 CMC 添加量的 PHC 微观形貌图, 片层碳材料框架内部嵌入了螺旋状

CMC，表明高温热解并未破坏 CMC 的微观结构，其独特的三维螺旋结构对于调节 PHC 的介电性能，提升吸波能力起着重要的作用。随着 CMC 添加量的增大，开始出现局部团聚的现象。

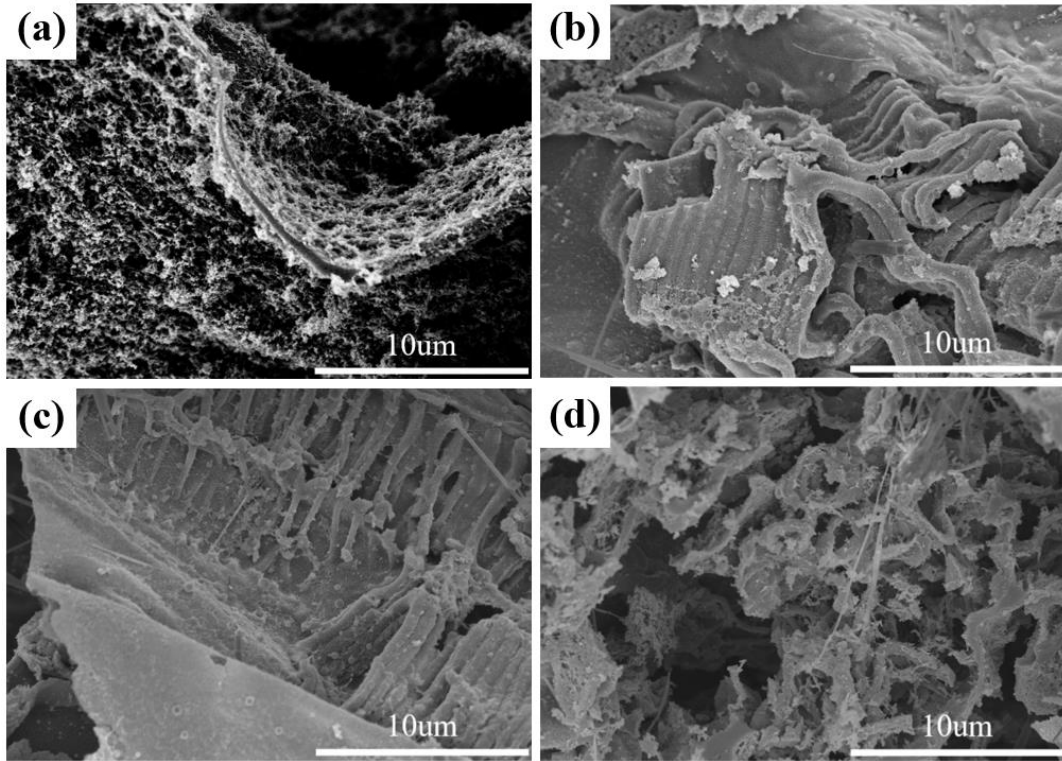


图 3-3 不同 CMC 含量的 PHC 在 900 °C 热解后的 SEM 图(a)PHC-0, (b)PHC-5, (c)PHC-10, (d)PHC-20

3.1.2 CMC 含量对 PHC 吸波性能的影响

复介电常数、复磁导率以及损耗角正切是研究材料吸波性能的三个重要参数。本章实验所制备的 PHC 不含任何磁性物质($\mu' \approx 1$, $\mu'' \approx 0$)，故仅对其介电性能进行表征与分析。将热解后的 PHC 陶瓷气凝胶于石蜡按质量比 2:8 进行混合后，用模具压制成圆环，采用同轴法测试其在 2-18 GHz 波段的性能。

图 3-4 为不同 CMC 掺比的 PHC 在 N_2 气氛下经 900 °C 热解后的介电常数实部 ϵ' 、介电常数虚部 ϵ'' 以及介电常数损耗角正 $\tan\delta$ 随频率的变化。可以观察到 ϵ' 的值随着频率的增加而减小，表现出较强的频率色散效应，有利于吸收频带的扩宽。当外部电磁场施加到样品时，材料内部的一些随机偶极子的取向变得与电磁场平行，从而导致偶极子极化^[77]。如果偶极子的重新排列不能匹配电磁波的增加频率，那么由偶极子引起的极化效应将变弱。因此，介电响应随频率的增加呈现出下降的变化趋势。掺入 CMC 的样品 ϵ' 出现了明显的下降趋势，说明 CMC 的引入有效地改善了样品的偶极子极化。而随着 CMC 掺入量的增加， ϵ' 和 ϵ'' 均出现增大的情况。这是由于 CMC 含量的增加，使得介电层间的距离减小，电荷传输能力增强，空间电荷极化增强。CMC 具有较好的导电性，CMC 含量的增加会导致样品的电导率增大。根据自由电子理论， $\epsilon'' = \sigma / 2\pi\epsilon_0 f$ (σ 为电导率)，

可以得出 $\tan\delta$ 与 ε'' 具有相似的变化趋势^[67,78,79]。

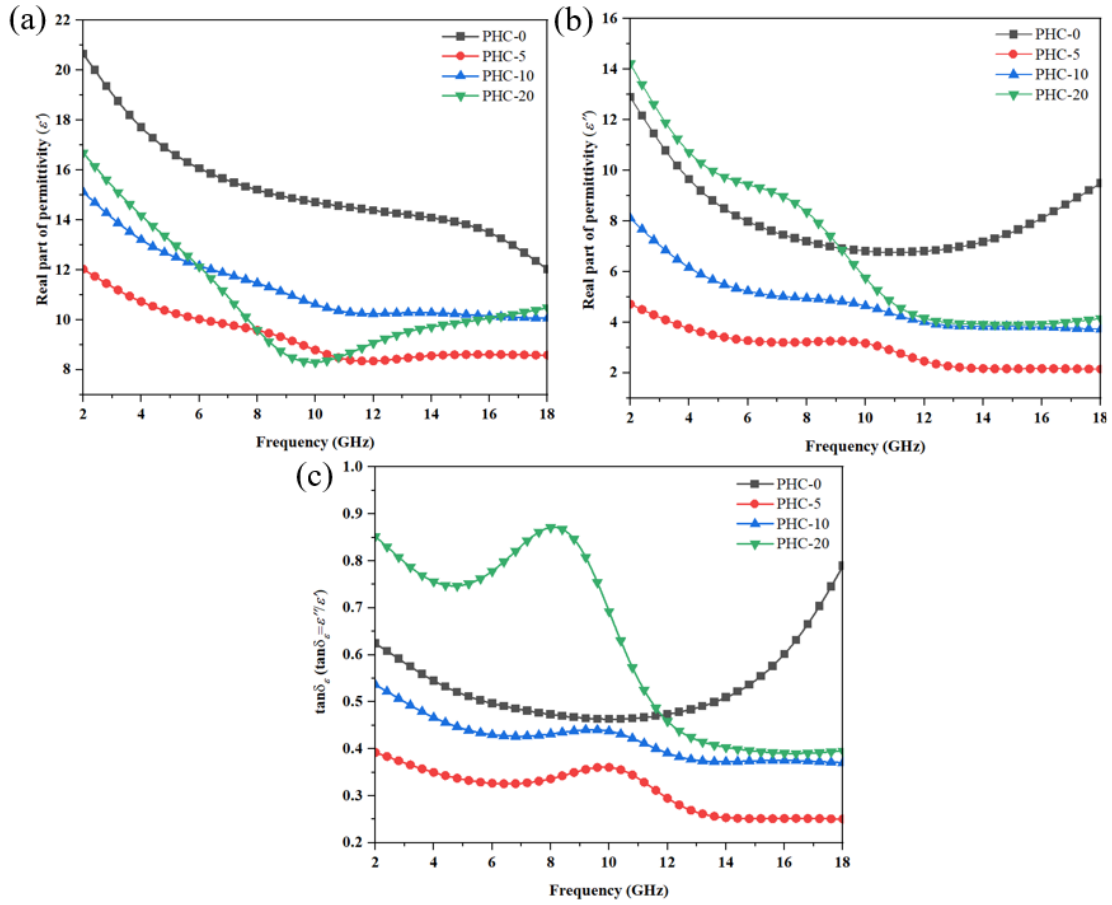


图 3-4 不同 CMC 含量的 PHC 在 900 °C 热解后的复介电常数的(a)实部、(b)虚部、(c)介电损耗角正切值

图 3-5 为不同 CMC 含量的 PHC 于不同样品厚度下的反射损耗图。图 3-5(a) 为不含 CMC 的样品，当样品厚度为 1.56 mm 时，具有 $RL_{\min}$ 值为 -16.75 dB。样品厚度为 1.32 mm 时， $EAB_{\max}$ 达到 3.98 GHz。图 3-5(b-d) 为添加 CMC 后的样品，吸波性能均得到了不同程度的提升。在 900 °C 热解后的样品 PHC-5、PHC-10、PHC-20 对应的 $RL_{\min}$ 值分别为 -23.72 dB@9.48 GHz、-60.26 dB@11.98 GHz、-35.07 dB@15.20 GHz，其具备的最大有效吸收带宽分别为 3.06 GHz、4.30 GHz、4.12 GHz。

通过对 900 °C 热解后的陶瓷气凝胶复合材料进行吸波性能测试，可以确定 CMC 的引入，丰富了材料的损耗机制，在一定程度上改善了陶瓷气凝胶复合材料的吸波性能。由 CMC 高温热解后形成的碳材料增强了材料的电导损耗，而其独特的螺旋结构则提供了涡流损耗。随着 CMC 添加量的增加，其吸波性能呈现出先上升后下降的变化趋势。这是由于过量 CMC 的加入，会导致其在材料内部分布不均，出现局部团聚的情况，不利于材料对电磁波的损耗。而当 CMC 添加量为 0.01 g 时，CMC 在材料内部分散较为均匀，表现出较好的吸波性能。

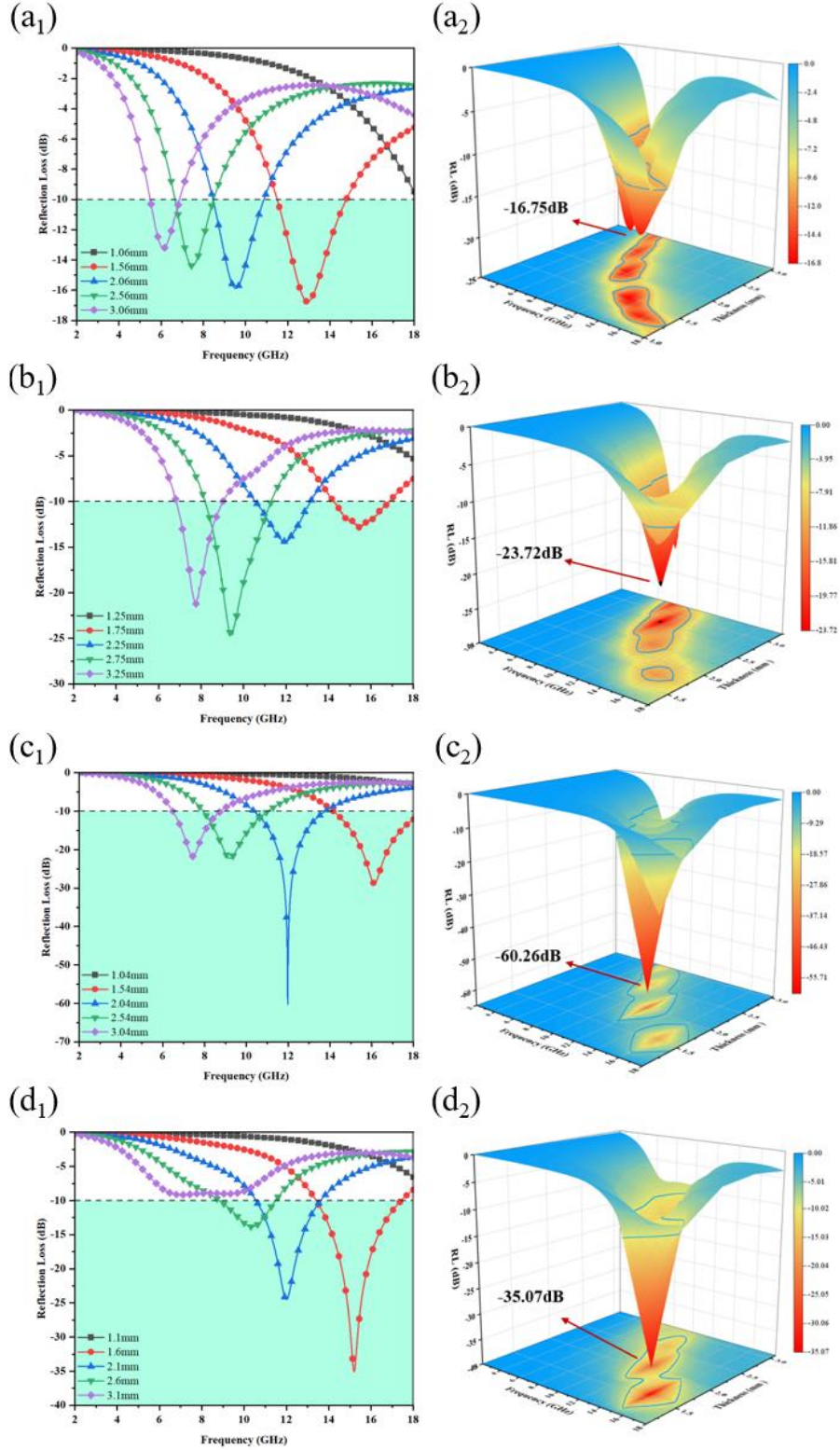


图 3-5 不同 CMC 含量的 PHC 在 900 °C 热解后的反射损耗图(a₁)PHC-0, (b₁)PHC-5, (c₁)PHC-10,(d₁)PHC-20 及其对应的投影图(a₂~d₂)

阻抗匹配特性作为衡量吸波性能优劣的重要影响因素之一,其大小可以用特征阻抗(Z)来表示^[80]。

$$Z = \left| \frac{Z_{in}}{Z_0} \right| \quad (3-1)$$

图 3-6(a)为不同 CMC 含量的 PHC 在 900 °C 热解后的阻抗匹配曲线,从图中可以看出随着 CMC 含量的增加,材料的阻抗匹配性呈现出先增加后减小的变化趋势。PHC-10 样品的阻抗匹配性最好,随着 CMC 含量的进一步增加,材料的阻抗匹配性逐渐降低。

衰减特性是影响材料吸波性能的另一重要因素,可以采用衰减系数(α)来衡量材料的电磁波耗散能力^[55,73]。

$$\alpha = \frac{\sqrt{2}\pi f}{c} \times \sqrt{(\mu''\varepsilon'' - \mu'\varepsilon') + \sqrt{(\mu''\varepsilon'' - \mu'\varepsilon')^2 + (\mu'\varepsilon'' - \mu''\varepsilon')^2}} \quad (3-2)$$

由图 3-6(b)中可知, PHC 的值随频率的增加,整体上呈现出逐渐增加的变化趋势。与其他样品相比,PHC-20 表现出更高的 α 值,即更高的电磁波衰减能力。但由于其阻抗匹配性弱于 PHC-10,这会使得部分电磁波在材料表面发生反射,难以进入材料内部,从而导致吸波性能不佳的情况。因此,调节样品的阻抗匹配和衰减系数,实现两者之间的平衡,才能有望制备出高性能的吸波材料。

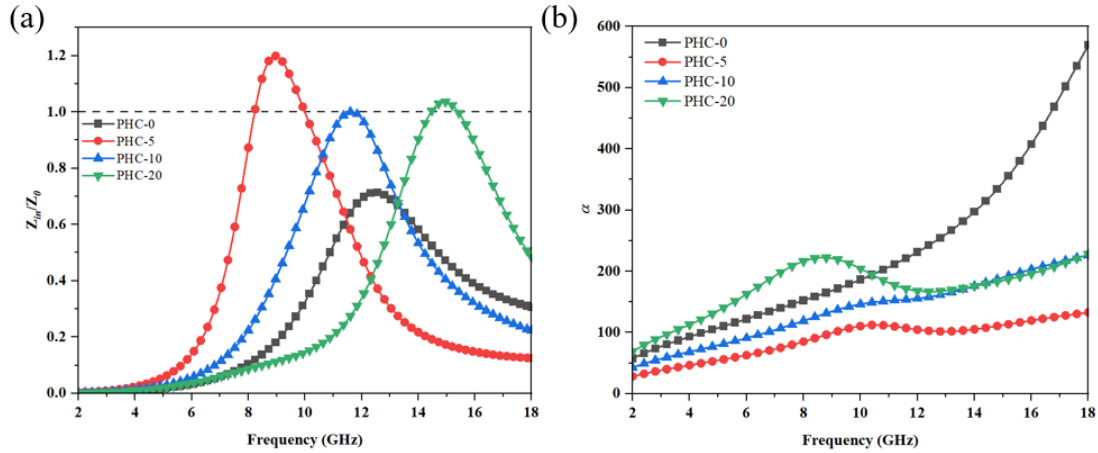


图 3-6 不同 CMC 含量的 PHC 在 900 °C 热解后的(a)阻抗匹配, (b)衰减系数

3.2 热解温度对 PHC 微观结构与吸波性能的影响

3.2.1 热解温度对 PHC 微观结构的影响

除了 CMC 的含量会对 PHC 样品的微观结构与吸波性能产生影响外,热解温度的变化同样会对其产生重要影响。为此,在吸波性能最佳的 PHC-10 样品基础上,探究热解温度对其微观结构与吸波性能的影响。PHC-10 样品的热解温度分别设置为 700 °C、900 °C、1100 °C、1300 °C,并将其命名为 PHC-10-700、PHC-10-900、PHC-10-1100、PHC-10-1300。

图 3-7 为不同热解温度下制备出的 PHC-10 复合材料的 XRD 图谱。在 $2\theta=20\sim30^\circ$ 范围内存在一处宽化的衍射峰,这是由于 PHC 中游离碳的短程有序结构所导致的^[81]。在 $2\theta=43.6^\circ$ 处存在的衍射峰对应石墨化碳晶面的衍射峰,这是由于 PHC-10 样品中碳材料框架中的无序碳转变为石墨碳所引起的^[82]。

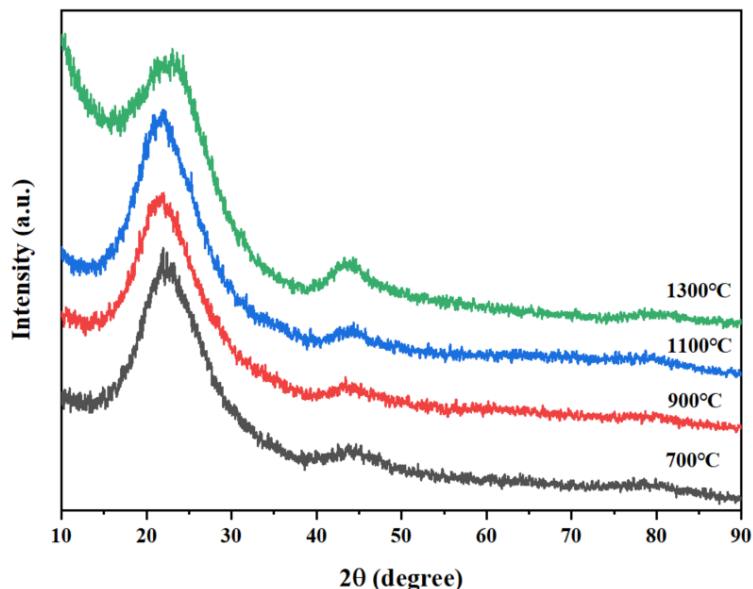


图 3-7 不同热解温度下制备出的 PHC-10 的 XRD 图谱

为了对 PHC-10 样品中游离碳的结构进一步分析, 采用 Raman 光谱对不同温度热解后制备出的 PHC-10 样品进行表征与分析。图 3-8 中, 位于 1350 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 处的两个典型的碳相拉曼特征峰分别与 D 峰和 G 峰相对应。D 峰主要与无序石墨或有晶格缺陷原子的振动有关, G 峰则由 sp^2 杂化碳的对称伸缩振动产生^[83]。从图中可以看出 PHC-10 样品在不同温度热解后均存在游离碳, 这与 XRD 数据结果相一致。

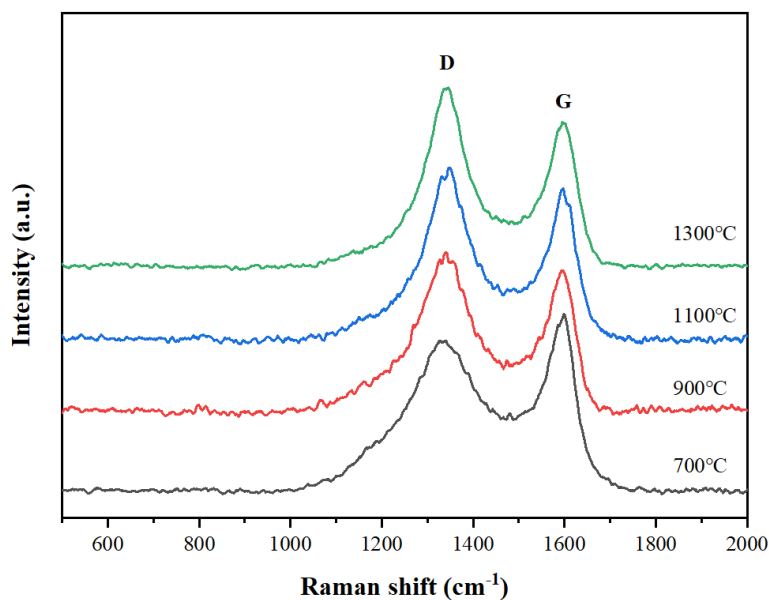


图 3-8 不同热解温度下制备出的 PHC-10 的 Raman 图谱

为了对 Raman 特征峰进行深入分析, 分别采用 Lorentz 和 Breit-Wigner-Fano(BWF)函数对 D 峰和 G 峰进行拟合。具体拟合结果如表 3-1 所示, 可以观察到随着热解温度的升高, D 峰半宽高逐渐减小, 说明陶瓷气凝胶复合材料内部碳结构变得更加规整, 由乱层石墨结构逐渐转变为类石墨结构。通过对 G 峰进

行分析可以发现,随着热解温度的逐渐升高,G 峰的峰值位置逐渐向右偏移增大,同时其半宽高总体上呈现出降低的变化趋势,说明 PHC-10 样品中游离碳随着热解温度升高逐渐变得有序,非晶无序碳向有序碳转变,游离碳相的石墨化程度逐渐提高^[76]。

表 3-1 不同热解温度下制备出的 PHC-10 的 Raman 参数

样品名称	D peak (cm^{-1})	D peak FWHM	G peak (cm^{-1})	G peak FWHM
PHC-10-700	1333.50	238.2	1594.50	76.8
PHC-10-900	1341.34	183.8	1595.37	71.6
PHC-10-1100	1343.95	143.7	1597.11	68.9
PHC-10-1300	1344.83	134.6	1598.86	70.3

图 3-9 为不同温度热解后所制备出的 PHC-10 样品的微观形貌图,从 SEM 图像中可以观察到不同温度热解后的样品中均存在由 CMC 碳化后所形成的螺旋状结构。当热解温度达到 1300 °C 时,样品依然保持了较好的 3D 网络结构,这表明高温热解并未破坏螺旋碳线圈的结构。生物质碳材料在高温碳化后会不可避免的发生结构被破坏的情况,而 SiC 陶瓷气凝胶包覆层有效的保护了内部的碳结构。特殊的三维螺旋多孔结构,对于形成导电网络,延长电磁波传播路径,通过感应电流将电磁波转化为热能等能量损耗掉具有十分重要的意义^[33,84]。

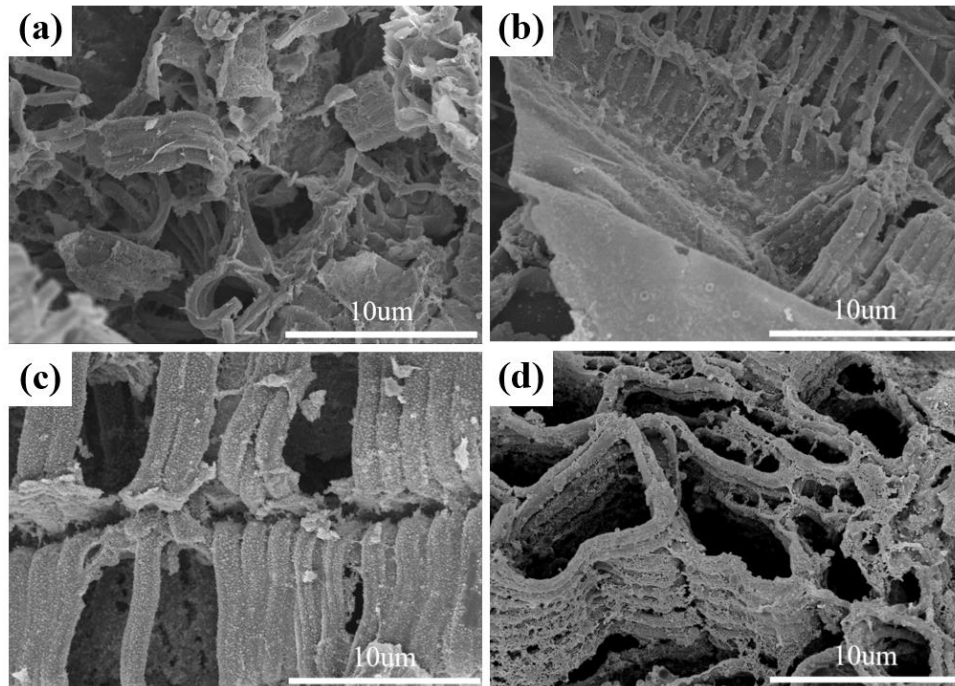


图 3-9 不同热解温度下制备出的 PHC-10 的 SEM 图像(a)700 °C, (b)900 °C, (c)1100 °C, (d)1300 °C

通过 N_2 吸附-脱附法对其孔结构进行详细的分析,图 3-10 为不同温度热解后所制备出的 PHC-10 样品的 N_2 吸附-脱附曲线及孔径分布图,详细分析数据在表 3-2 中呈现。测试结果表明其属于第IV类吸附-脱附等温线,具有介孔材料的特征。PHC-10-700、PHC-10-900、PHC-10-1100 和 PHC-10-1300 样品对应的平均

孔径值分别为 21.34 nm、13.44 nm、4.10 nm 和 2.36 nm。其平均孔径随着热解温度的升高而逐渐减小，这是由于高温热解后，PHC 的致密化和孔隙收缩所引起的^[61]。(700 °C~900 °C)范围内 PHC 的比表面积随热解温度的升高而逐渐增大，这是由于 500 °C~800 °C 时发生去甲基化反应，产生 CH₄，形成新的孔隙结构所引起的，如反应方程式(3-1)所示^[76]。在(900 °C~1100 °C)范围内 PHC 比表面积急剧增加，结合 FT-IR 数据可知，PHC 在 900 °C 热解后存在 Si-O-C 键，这是由于气凝胶中的复合纤维素框架中含有氧元素，并在热解后与之发生氧化反应所引起的。SiOC 在高温下分解形成新的孔隙，导致 PHC 比表面积增大，如反应方程式(3-2)所示^[67]。而当热解温度在(1100 °C~1300 °C)时，SiO₂ 与 PHC 中的游离碳发生碳热还原反应，从而形成新的孔隙，使得 PHC 的比表面积增大，如反应方程式(3-3)所示^[64]。

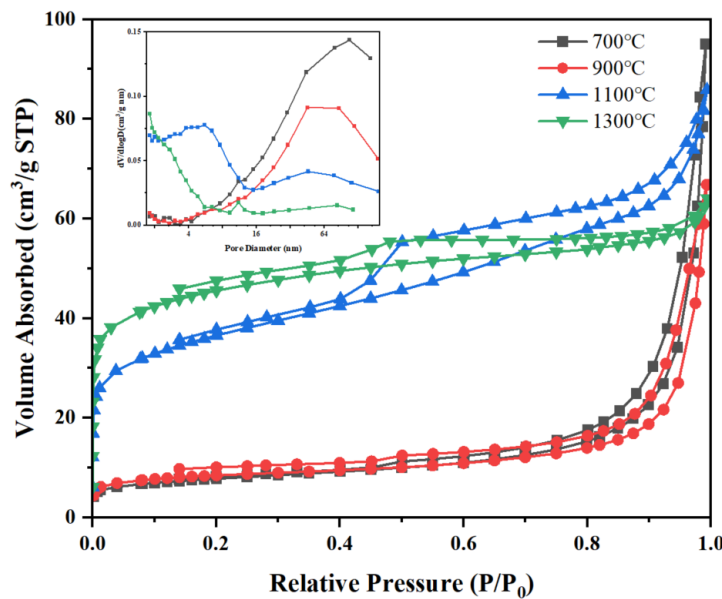


图 3-10 不同热解温度下制备出的 PHC-10 的 N₂ 吸附-脱附曲线及孔径分布图

表 3-2 不同热解温度下制备出的 PHC-10 的比表面积及孔结构参数

样品名称	比表面积(m ² /g)	孔容(cm ³ /g)	平均孔径(nm)
PHC-10-700	27.53	0.147	21.34
PHC-10-900	30.72	0.103	13.44
PHC-10-1100	129.26	0.133	4.10
PHC-10-1300	166.78	0.098	2.36

3.2.2 热解温度对 PHC 吸波性能的影响

图 3-11 为不同温度热解后所制备出的 PHC-10 样品的 ϵ' 、 ϵ'' 、以及 $\tan\delta$ 。 ϵ' 与 ϵ'' 的值随着频率的增加而逐渐减小，表现出较为明显的频率色散效应。 ϵ' 与 ϵ'' 的值随着热解温度的升高而增大。这是由于热解温度的升高，使得 PHC 中的非

晶无序碳逐渐向有序碳转变，游离碳相的石墨化程度提高，进而引起样品电导率的增强。当热解温度从 1100 °C 升高到 1300 °C 时， ε' 与 ε'' 值会出现降低的情况，这是因为 1300 °C 热解时，碳热还原反应加剧，PHC 的比表面积持续增大，其微观结构发生变化，较高的热解温度会对 PHC 内部的碳框架造成一定程度上的破坏，弱化 PHC 的导电性。

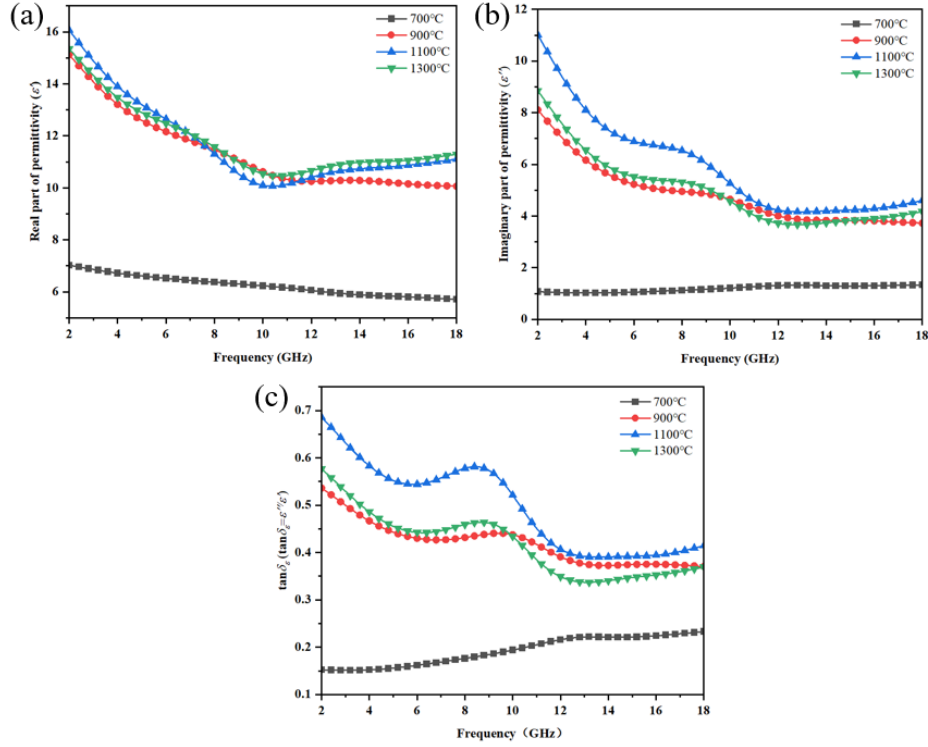


图 3-11 不同热解温度下制备出的 PHC-10 的复介电常数的(a)实部、(b)虚部、(c)介电损耗角正切值

图 3-12 为不同温度热解后所制备出的 PHC-10 样品在不同厚度下的反射损耗图。图 3-12(a)为 700 °C 热解后所制备出的 PHC-10 样品的反射损耗图，不同样品厚度下的 RL 值均大于 -10 dB，表明其吸波性能较差。这是由于 SiC 陶瓷气凝胶于较低的温度热解后结晶度较差，其导电性相对较低，较低的导电性不利于材料通过电导损耗来耗散电磁波。通过对其电磁参数进行计算，可知，当样品厚度为 1.89 mm 时，具有 $RL_{\min}$ 值为 -9.10 dB。

随着热解温度的逐渐升高，其吸波性能逐渐改善。PHC-10-900、PHC-10-1100、PHC-10-1300 样品对应的 $RL_{\min}$ 值分别为 -60.26 dB@11.98 GHz、-54.89 dB@12.20 GHz、-55.08 dB@10.74 GHz，其 $EAB_{\max}$ 分别为 4.30 GHz、3.94 GHz、3.06 GHz。由此可知，在 900 °C 热解后所制备出的 PHC-10 样品具有最佳的吸波性能，该温度下热解后的复合材料保持了较好的多孔网络结构。层次化的多孔网络结构，能够实现电磁波在材料内部的快速传导，而由 CMC 碳化后形成的螺旋碳结构，增强了复合材料由于产生感应电流所引起的损耗。而随着热解温度的升高，PHC 依然保持了较高的吸波性能。这是由于碳热还原反应的发生，释放 CO、CO₂ 等气

态物质，使得 PHC 样品的比表面积持续增加，较高的比表面积有利于电磁波在材料内部进行多层反射。而 SiC 陶瓷气凝胶中游离碳的石墨化程度随热解温度的升高而逐渐提高，会增强其介电损耗。

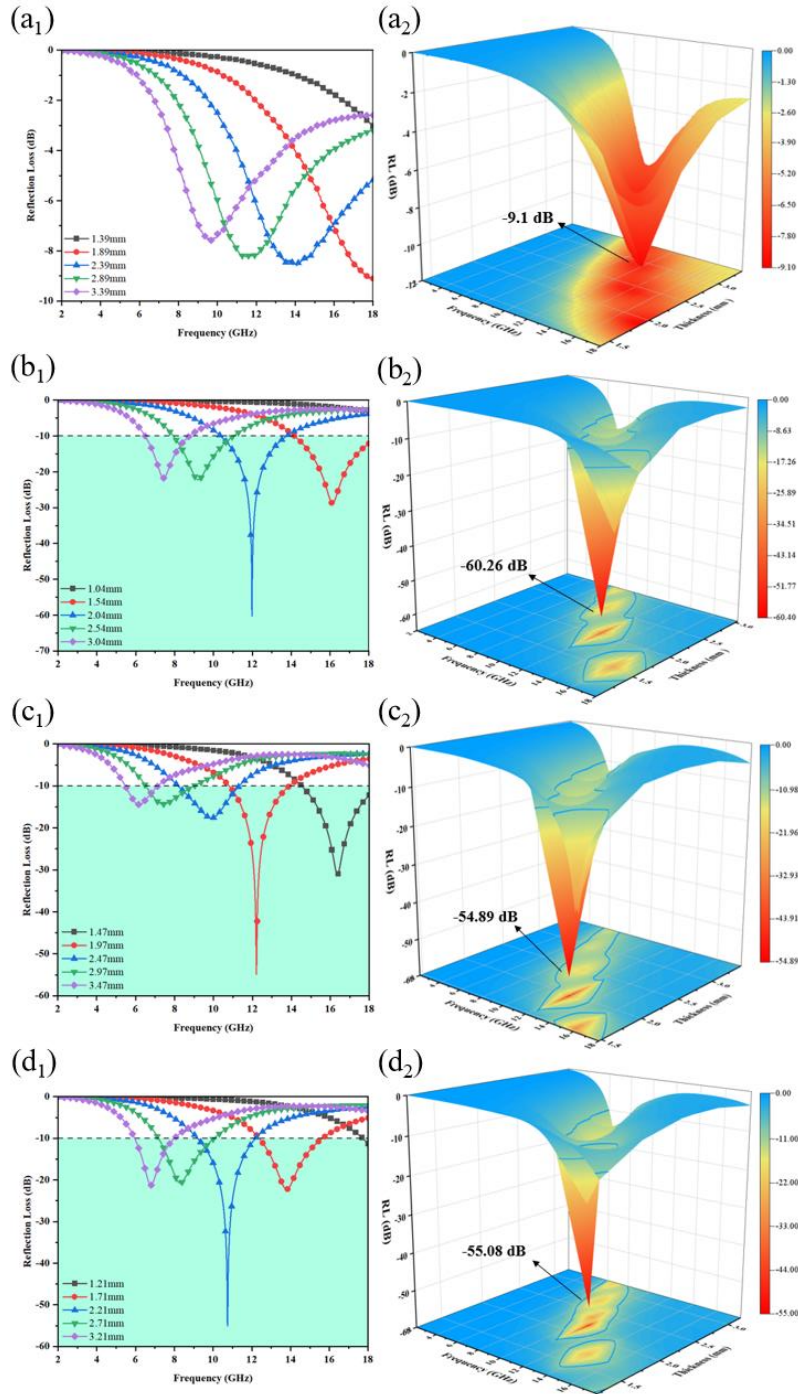


图 3-12 不同热解温度下制备出的 PHC-10 的反射损耗图(a₁)700 °C, (b₁)900 °C, (c₁)1100 °C, (d₁)1300 °C及其对应的投影图(a₂~d₂)

图 3-13 为不同热解温度下制备的 PHC-10 样品的阻抗匹配以及衰减系数。从图 3-13(a)中可以清楚地观察到相较于 700 °C 热解的样品，900 °C、1100 °C、1300 °C 热解后的样品，其阻抗匹配更接近 1，具有优良的阻抗匹配特性。从图 3-13 (b)的衰减系数曲线中可以看到 700 °C 热解后的样品衰减系数较小，对电磁波

的衰减能力较弱。900 °C、1100 °C、1300 °C热解后的样品不仅具有较好阻抗匹配特性，还具备足够的电磁波衰减能力，从而表现出较好的吸波性能。

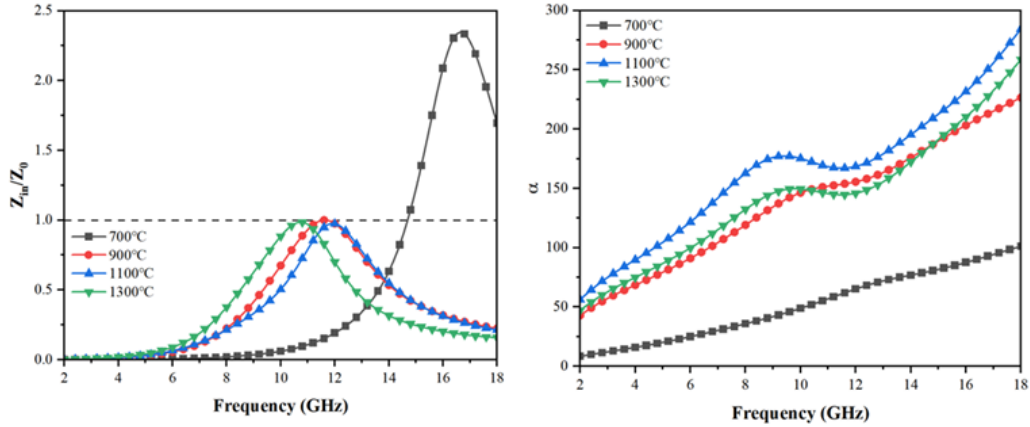


图 3-13 不同热解温度下制备出的 PHC-10 的(a)阻抗匹配, (b)衰减系数

PHC 作为一种无磁损耗介质材料，主要依靠电导损耗和介电损耗来耗散电磁波。其内部的 SiC 陶瓷气凝胶主要提供了介电弛豫损耗。而由复合纤维素凝胶碳化后形成的交错堆叠的螺旋状与三维片层碳结构提供了电导损耗。Cole-Cole 曲线可以较为直观地呈现出 PHC 样品的极化弛豫过程，根据德拜极化弛豫可将 ε' 与 ε'' 的关系由如下公式表示^[85,86]。

$$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 + (\varepsilon'')^2 = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 \quad (3-3)$$

其中 ε_s 代表静态下相对介电常数， ε_∞ 代表高频极限下相对介电常数。

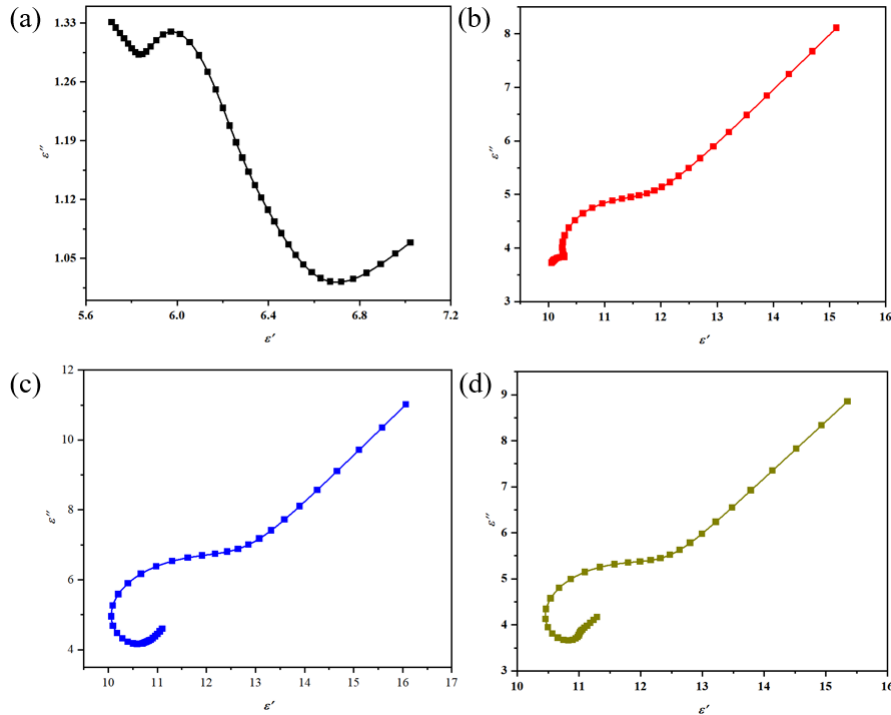


图 3-14 不同热解温度下制备出的 PHC-10 的 Cole-Cole 曲线 (a)700 °C, (b)900 °C, (c)1100 °C, (d)1300 °C

图 3-14 为不同热解温度下制备出的 PHC-10 样品的 Cole-Cole 曲线,从图中可以看出不同温度热解后所制备出的 PHC-10 均存在多个极化弛豫过程。相较于 700 °C 热解后的样品, 900 °C、1100 °C、1300 °C 热解后的样品 Cole-Cole 曲线尾部呈现线性变化趋势, 表明其具有较强的电导损耗^[74]。

PHC 陶瓷气凝胶复合材料具有优异吸波性能的原因如下: 首先, 由 CMC/HEC 凝胶热解后形成的碳框架有效改善了复合陶瓷气凝胶的导电性, 所形成的三维网络结构延伸了电磁波的传播路径。由 HEC 转变所形成的碳框架中含有大量和空位的无定形碳, 这些缺陷和空位可以形成电偶极子, 有助于电磁波能量的耗散。而碳框架中螺旋状碳线圈的引入增强了复合陶瓷气凝胶由感生电流所引起的涡流损耗。其次由 SiC 陶瓷气凝胶颗粒所形成的包覆层增强了复合陶瓷气凝胶的界面极化, 并在高温热解时起到保护碳框架的作用, 使得复合陶瓷气凝胶在高温热解后依然保持了较好的吸波性能。

3.3 本章小结

本章通过改变制备过程中 CMC 的添加量, 热解温度, 来实现 PHC 陶瓷气凝胶复合材料微观结构的调控, 进而实现对其吸波性能的调控。得到以下结论:

(1) 通过改变 CMC 的添加量来实现对陶瓷气凝胶复合材料介电性能的调控, 得到最优阻抗匹配特性下的 CMC 添加量。当 CMC 添加量为 0.01 g 时, 陶瓷气凝胶复合材料具有 $RL_{\min} = -60.26 \text{ dB}$, 有效吸收带宽为 4.30 GHz。

(2) 在最佳 CMC 掺比的基础上探究不同热解温度对陶瓷气凝胶复合材料吸波性能的影响。可以得到 700 °C 热解后所制备出的 PHC-10 样品的吸波性能最差, 随着热解温度的升高, 其吸波性能逐渐改善。900 °C、1100 °C、1300 °C 热解后的样品对应的 $RL_{\min}$ 值分别为 $-60.26 \text{ dB}@11.98 \text{ GHz}$ 、 $-54.89 \text{ dB}@12.20 \text{ GHz}$ 、 $-55.08 \text{ dB}@10.74 \text{ GHz}$, 其最大有效吸收带宽分别为 4.30 GHz、3.94 GHz、3.06 GHz。

通过将 SiC 陶瓷气凝胶与碳材料复合所制备出的陶瓷气凝胶复合材料有效改善了碳材料高温稳定性较差的问题, 在较高温度下热解依然保持了较好的吸波性能。由此可见 CMC 的引入对陶瓷气凝胶复合材料吸波性能的提高起着十分重要的作用。

第 4 章 PHP 陶瓷气凝胶复合材料的吸波性能研究

本研究的第三章实验主要研究了 CMC 添加量、热解温度对 PHC 陶瓷气凝胶复合材料吸波性能的影响, 结果表明所制备出的 PHC 陶瓷气凝胶复合材料具有十分优异的吸波性能。但是, 考虑到 CMC 的制备流程过于复杂, 且 CMC 在气凝胶中会存在分布不均匀、界面结合性较差等缺陷。为了改善或克服上述问题, 进一步优化 SiC 陶瓷气凝胶复合材料的性能, 本章实验通过引入 PAN, 制备了纤维增强的 PHP 陶瓷气凝胶复合材料。PAN 原料获取简单, 并且具有较好的分散性和界面结合性, 由 PAN 热解后形成的碳纤维具有较好的导电性, 有利于增强电磁波在复合材料内部的传导, 并提升复合材料的电导损耗。本实验通过改变 PAN 添加量以及热解温度两个变量对陶瓷气凝胶复合材料的吸波性能进行调控。采用多种测试方法(FT-IR, XRD, TG/DSC, SEM, Raman, BET)表征分析 PHP 陶瓷气凝胶复合材料的成分与结构, 利用矢量网络分析仪(VNA)测试 PHP 陶瓷气凝胶复合材料的电磁参数, 分析其介电性能。通过对电磁参数的计算得到 PHP 陶瓷气凝胶复合材料的电磁波吸收性能, 并对其吸波机理进行分析。

4.1 PAN 含量对 PHP 微观结构与吸波性能的影响

4.1.1 PAN 含量对 PHP 微观结构的影响

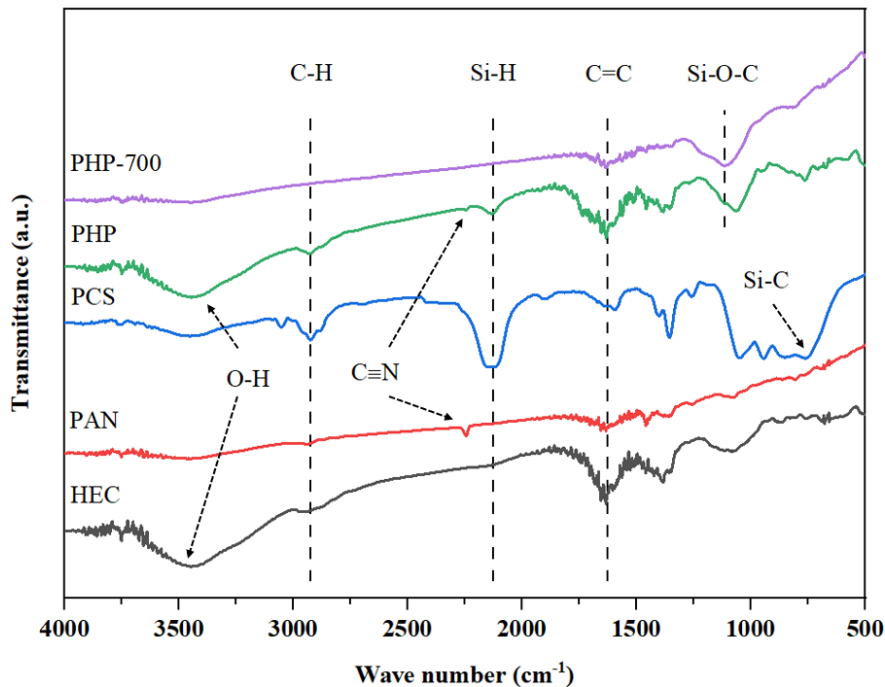


图 4-1 HEC、PAN、PCS 和 PHP-10 热解前后的红外光谱图

图 4-1 为原料 HEC、PAN、PCS 以及 PHP 热解前后的红外光谱图。在制备的陶瓷气凝胶复合材料中可以清楚地观察到 PCS 的 C-H 键的伸缩振动峰(2925

cm^{-1})、Si-H 键的伸缩振动峰(2135 cm^{-1})、C=C 键的伸缩振动峰(1650 cm^{-1})和 Si-C 键的伸缩振动峰(780 cm^{-1})，这表明 PCS 已经成功结合到 PAN/HEC 骨架上。 2243 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 PAN 中 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键的伸缩振动吸收峰，而 $3500\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由 HEC 引入的-OH 基团导致的^[88-91]。将 PHP-10 干凝胶在 N_2 气氛中 700°C 热解后，在红外光谱图中只发现 Si-O-C 基团，而 C-H、Si-H 和 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的红外吸收峰则全部消失。这是由于在热解过程中发生了多种反应，一方面 C=C 与 Si-H 之间发生硅氢化交联反应，另一方面高温下聚合物分子会发生断裂并生成小分子副产物^[63,64]。Si-O-C 键的形成主要是由于 PCS 中的 Si-H 与 HEC 引入的-OH 发生反应。有机官能团的消失表明聚合物到陶瓷的转变基本完成。

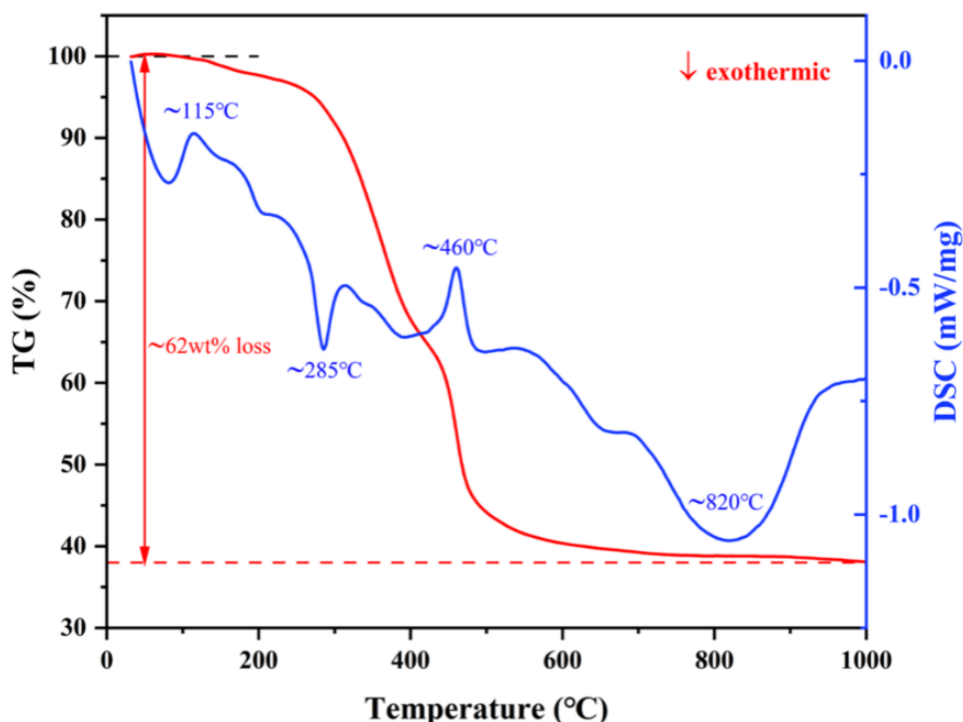


图 4-2 Ar 气氛下 PHP 热解的 TG/DSC 曲线

本章实验采用 TG/DSC 对陶瓷气凝胶复合材料的聚合物-陶瓷转化过程进行研究，结果如图 4-2 所示。样品在 100°C 前没有出现明显的失重，在 $300\sim 600^\circ\text{C}$ 范围内表现出明显的失重。在相应的 DSC 曲线中，在 115°C 、 285°C 和 460°C 处观察到一系列的吸热放热峰。其中， 115°C 对应 HEC 的吸热峰^[89,92]。在 285°C 处存在的放热峰表明该温度下样品中所含的 PAN 发生了环化反应^[90,93,94]。在 460°C 处存在的吸热峰可归因于脱氢反应^[63]。 $600\sim 1000^\circ\text{C}$ 范围内 TG 曲线变得平缓，表明陶瓷气凝胶复合材料的聚合物-陶瓷转化基本完成，这与 FT-IR 测试结果一致。当热解温度达到 1000°C 时，陶瓷气凝胶复合材料的最终产率约为 $38.0\text{ wt}\%$ 。此外，从 DSC 曲线中可以观察到在 820°C 处存在一个放热峰，该温度下的放热反应与可能非晶陶瓷的结构重排有关^[66]。

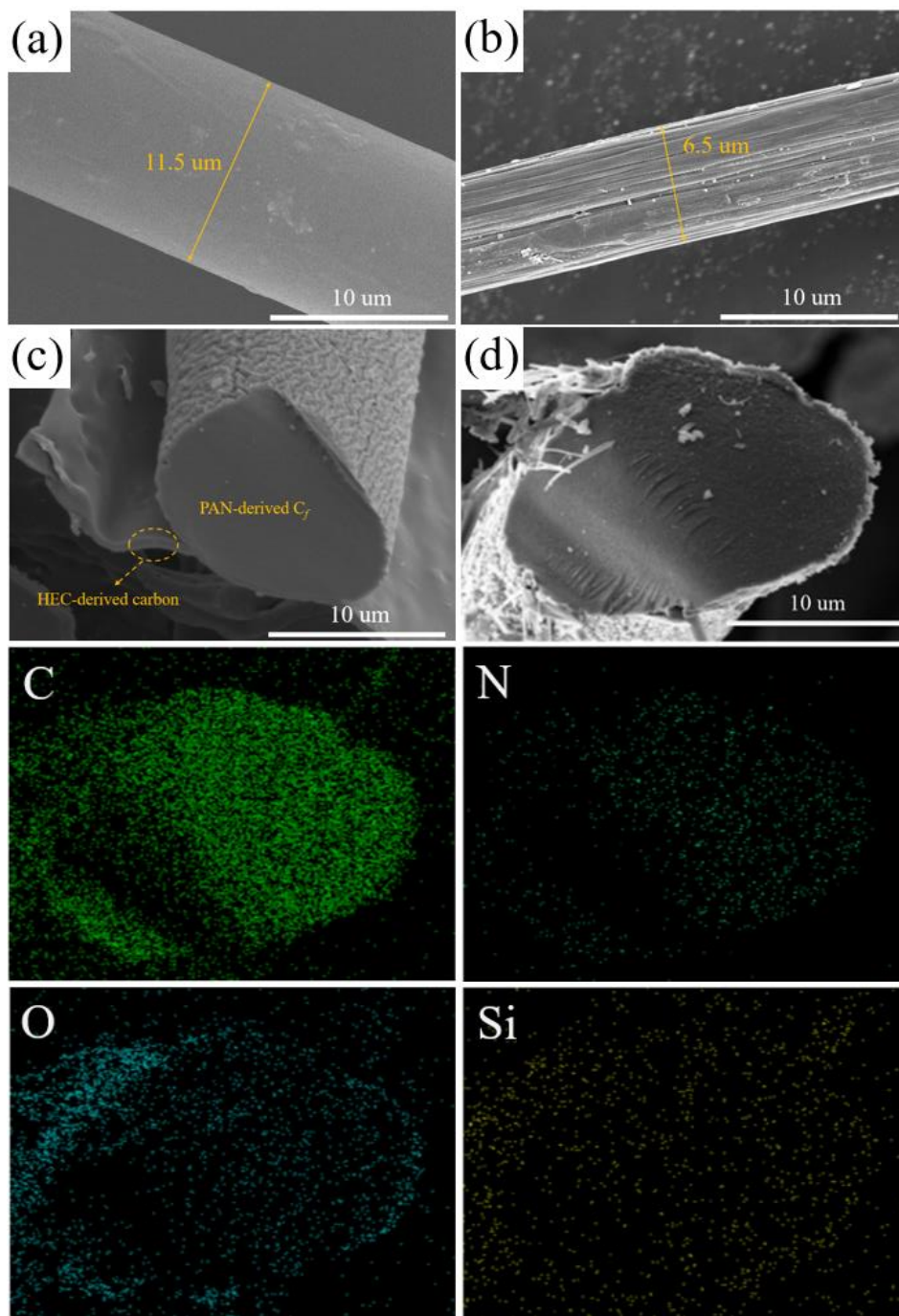


图 4-3 (a)未热解的 PAN 纤维, (b)PAN 在 900 °C 热解后形成的 C_f , (c)PAN/HEC 复合干凝胶在 900 °C 热解后形成的复合结构, (d)PHP 陶瓷气凝胶复合材料及其 EDS 图像

图 4-3(a-b)为 PAN 在 900 °C 热解前 (图 4-3(a)), 热解后 (图 4-3(b)) 的轴向 SEM 图像, 可以观察到热解前 PAN 表面较为光滑, 纤维直径约为 11.5 μm 。高温热解过程时, 在热解温度由 600 °C 持续升高至 900 °C 的过程中, PAN 中小分子的脱除速度加快, 梯形芳环结构发生交联, 纤维的直径迅速减小, 900 °C 热解后形成的碳纤维直径约为 6.5 μm ^[87]。并且热解后的纤维表面较为粗糙, 布满裂纹, 说明高温热解会破坏纤维的微观结构。图 4-3(c)为 PAN/HEC 复合干凝胶在 900 °C 热解后的横截面 SEM 图像, 可以看出 HEC 均匀包覆在 PAN 表层, 具有

较好的界面结合性。相较于 900 °C 热解后的 PAN, HEC 的存在有效的保护了 PAN, 减少了其微观结构的破坏。

图 4-3(d)为在 900 °C 热解后的 PHP 陶瓷气凝胶复合材料 SEM 图像, 结合 SEM 图像和 EDS 对 PHP 陶瓷气凝胶复合材料的组成以及成分进行了分析。图 4-3 展示了 EDS 面扫图谱, 可以观察到复合材料中含有 C、N、O、Si 元素, 由于 PAN 中含有 $C\equiv N$, 所以 EDS 图谱中 N 元素由 PAN 热解后形成的碳纤维提供。O 元素主要由 HEC 热解后形成的碳框架提供, 结合 EDS 图谱 N、O、Si 元素的分布位置可知 HEC 包覆在 PAN 表面, 最外层包覆 SiC 陶瓷气凝胶颗粒。

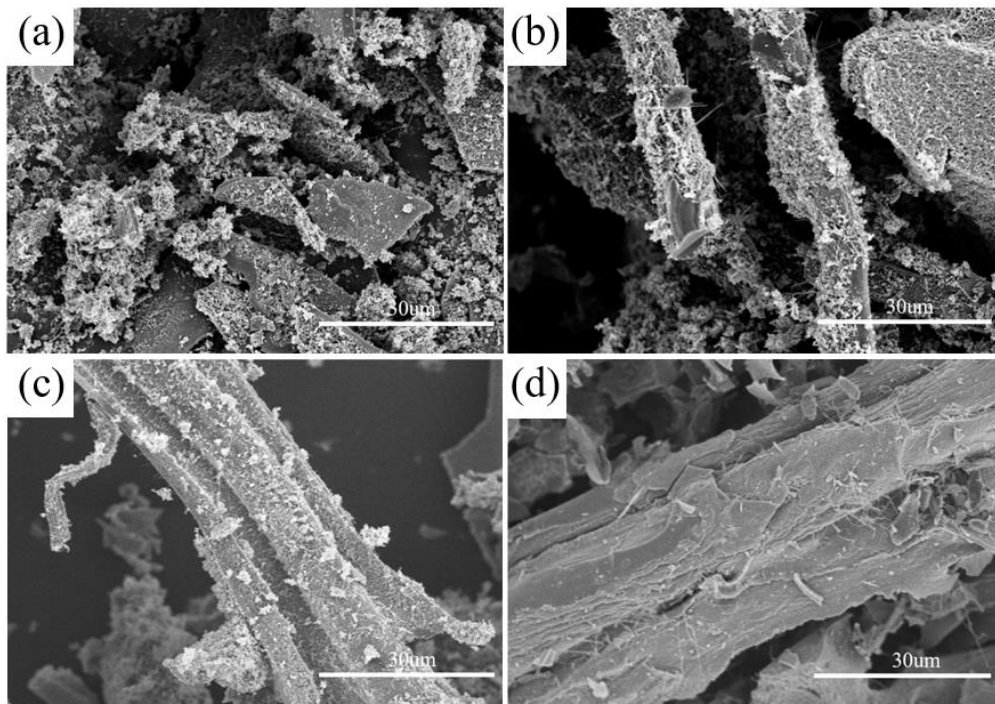


图 4-4 不同 PAN 含量的 PHP 在 900 °C 热解后的 SEM 照片: (a)PHP-0, (b)PHP-8, (c)PHP-10, (d)PHP-12

图 4-4 为不同 PAN 添加量的陶瓷气凝胶复合材料在 900 °C 热解后的微观形貌。从图中可以观察到随着 PAN 含量的增加, HEC 包覆 PAN, 并相互连接形成 3D 网络结构, 最外层包覆 SiC 陶瓷气凝胶颗粒。随着 PAN 添加量的持续增加, PAN 相互粘连, 开始出现多根纤维团聚现象。

4.1.2 PAN 含量对 PHP 吸波性能的影响

图 4-5 为 2-18 GHz 频率范围内不同 PAN 掺比的 PHP 在 N_2 气氛下 900 °C 热解后制得的陶瓷气凝胶复合材料的 ϵ' 、 ϵ'' 以及 $\tan\delta$ 。由于本章实验所制备的 PHP 陶瓷气凝胶复合材料不含任何磁性物质, 即 $\mu'=1$, $\mu''=0$, 故只对其介电性能进行表征与分析。从图中可以看出陶瓷气凝胶复合材料的 ϵ' 和 ϵ'' 随着频率的增加而减小, 表现出频率色散效应, 这有助于拓宽吸收频带的带宽。随着 PAN 添加量的增加, 样品的 ϵ' 表现出逐渐增加的趋势, 这是由于随着 PAN 碳化后所形成的导电碳纤维增加, 显著增强了陶瓷气凝胶复合材料的导电性, 使得陶瓷气凝胶复合

材料的 ε' 随 PAN 含量的增加而增大。而从图 4-5(b)中可以观察到 PHP-10 样品的 ε'' 达到最大值，随着 PAN 添加量的进一步增加，其 ε'' 开始出现降低的现象。由自由电子理论 $\varepsilon'' = \sigma / 2\pi\varepsilon_0 f$ (σ 为电导率)，可知 ε'' 与 δ 成正比关系。随着 PAN 添加量的增大，陶瓷气凝胶复合材料的导电性逐渐增强， ε'' 也呈现出增大的变化趋势。当 PAN 添加量过多时，开始出现团聚的现象，这会使得 PAN 出现分布不均的情况，导致陶瓷气凝胶复合材料内部导电性下降，表现为 ε'' 出现下降的变化趋势。由 ε'' 与 δ 成正比关系，进而可以知道 PHP-10 样品具有较高的 $\tan\delta$ 值，具有较强的电磁波损耗能力。

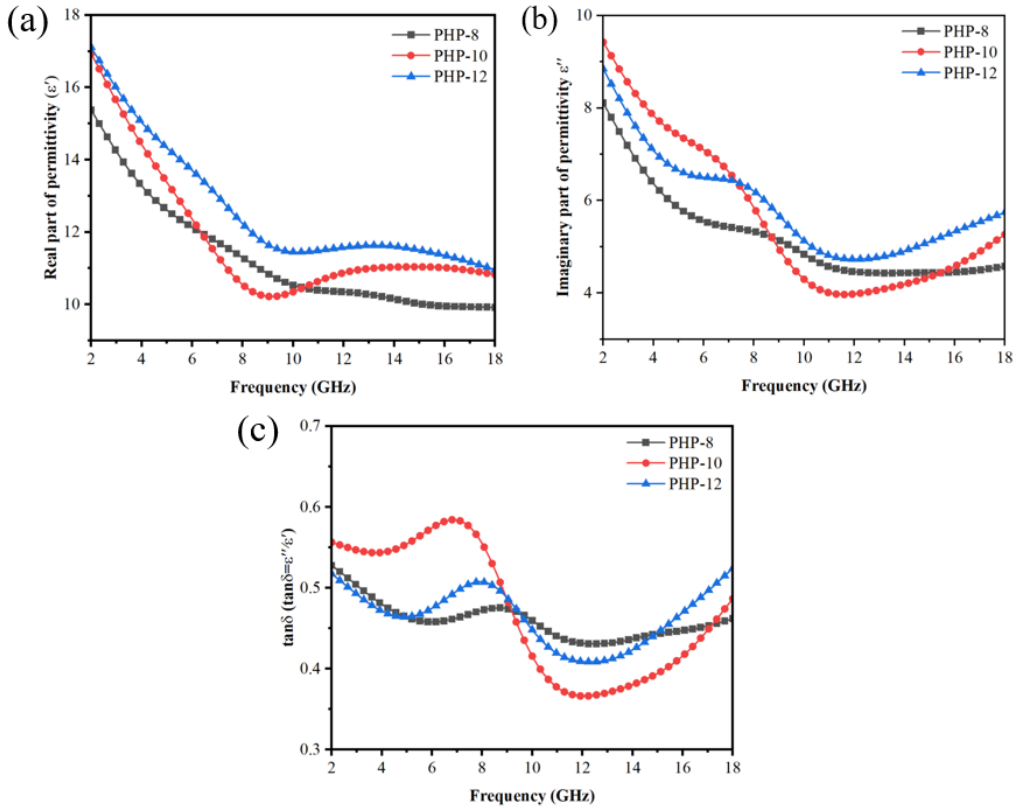


图 4-5 不同 PAN 含量的 PHP 在 900 °C 热解后的复介电常数的(a)实部、(b)虚部、(c)介电损耗角正切值

图 4-6 为不同 PAN 含量的陶瓷气凝胶复合材料于不同厚度下的反射损耗图。PHP-8、PHP-10、PHP-12 样品对应的最佳吸收值 $RL_{\min}$ 值分别为 -35.49 dB@17.96 GHz、-41.72 dB@11.96 GHz 和 -24.80 dB@11.62 GHz，其所对应的最大有效吸收带宽 $EAB_{\max}$ 分别为 4.46 GHz、4.46 GHz 和 4.42 GHz。随着 PAN 添加量的增加，其吸波性能表现出先上升后下降的变化趋势。结合（图 4-5）复介电常数对比图可知 PAN 的引入提高了陶瓷气凝胶复合材料的导电性，有效改善了其吸波性能。而之所以出现吸波性能下降的趋势，这是由于随着 PAN 添加量的增加，开始出现团聚现象，局部 PAN 的团聚会使得陶瓷气凝胶复合材料在总体上表现为 PAN 含量的降低。从而导致陶瓷气凝胶复合材料的介电损耗降低，不利于材料对电磁波的损耗。

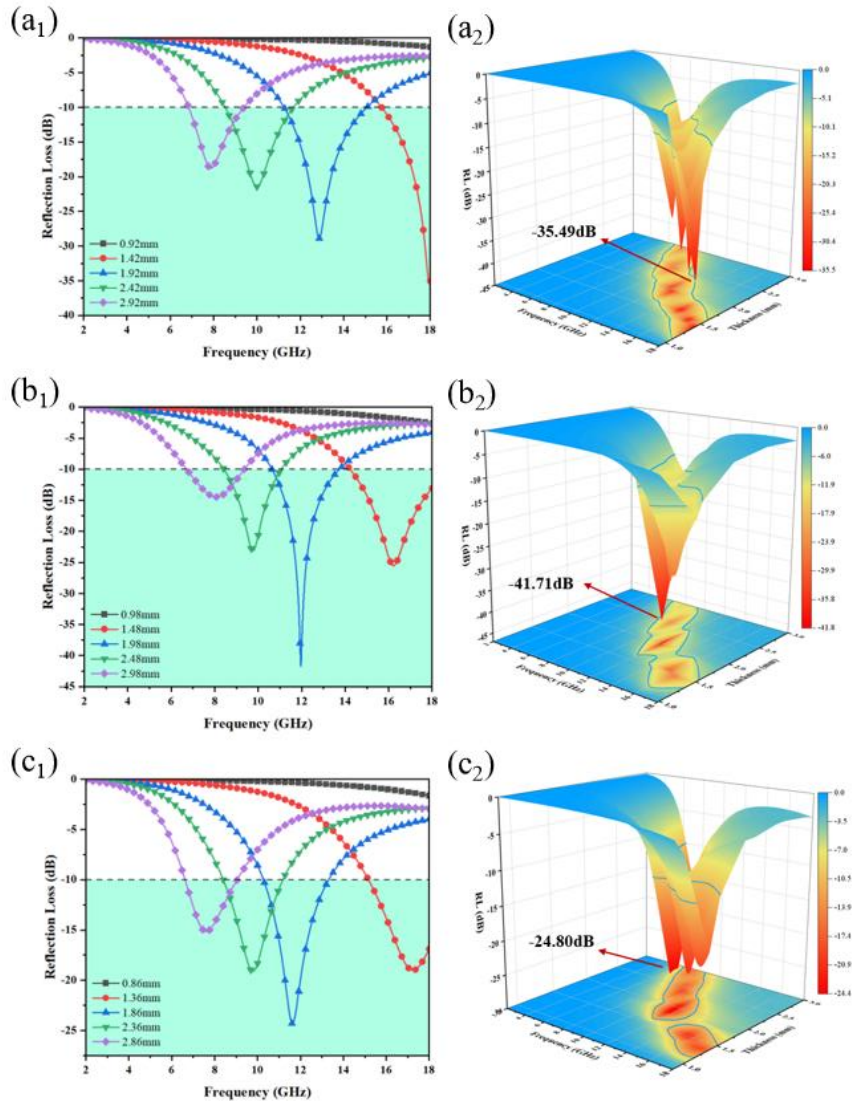


图 4-6 不同 PAN 含量的 PHP 在 900 °C 热解后的反射损耗图(a₁)PHP-8, (b₁)PHP-10, (c₁)PHP-12 及其对应的投影图(a₂~c₂)

图 4-7 为不同 PAN 掺比的陶瓷气凝胶复合材料的阻抗匹配和衰减系数图。从图中可以观察到随着 PAN 添加量的增加，材料的阻抗匹配性逐渐增强，这是因为由 PAN 碳化后形成的碳纤维产生的漏电流引起损耗介质极化形成的弛豫损耗，以及所产生的谐振损耗对电磁波的损耗提供了重要的贡献^[95]。在一定范围内增加 PAN 的含量，可以增大对电磁波的损耗。此外，PHP-10 样品表现出较好的阻抗匹配特性，而随着 PAN 含量的进一步增加，材料的阻抗匹配性反而会下降。这是由于陶瓷气凝胶复合材料基体中的纤维相互接触所形成导电网络会反射电磁波，导致吸波性能下降^[95,96]。从图 4-7(b)中可以看出 PHP-8、PHP-10、PHP-12 三组样品的衰减系数较为接近，表明其具有足够的电磁波衰减能力，并且在高频波段表现出更好的吸波潜力。结合回波损耗数据中吸波性能出现减小的情况，可以得出 PAN 添加量过大会导致陶瓷气凝胶复合材料阻抗匹配失调的结论，并不利于吸波性能的进一步提升。

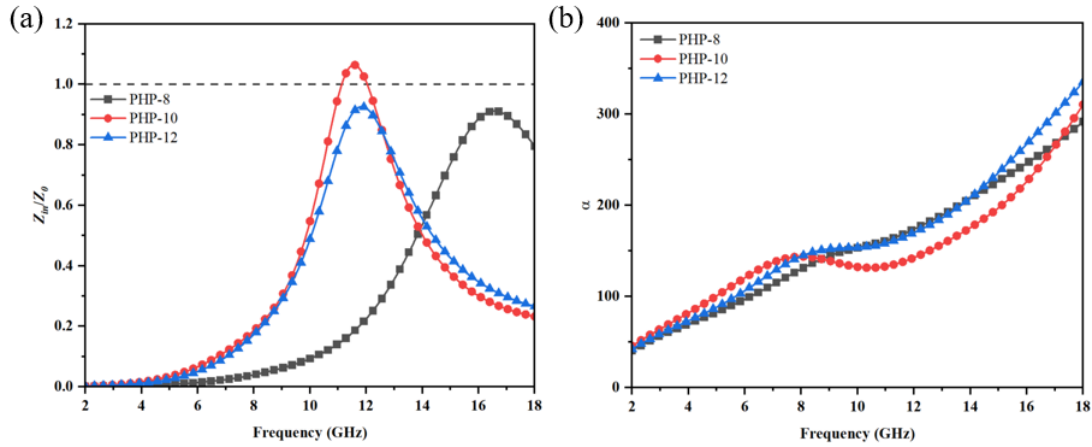


图 4-7 不同 PAN 含量的 PHP 在 900 °C 热解后的(a)阻抗匹配和(b)衰减系数

4.2 热解温度对 PHP 微观结构与吸波性能的影响

4.2.1 热解温度对 PHP 微观结构的影响

通过制备不同 PAN 含量的陶瓷气凝胶复合材料，并对其进行表征测试，探究 PAN 掺杂量对陶瓷气凝胶复合材料吸波性能的影响，之前的研究表明 PHP-10 样品在 900 °C 热解后 $RL_{\min}$ 达到 -41.72 dB，表明 PAN 的添加量在 0.10 g 时能取得较好的吸波效果。为此，我们将在 PHP-10 样品的基础上，进一步研究热解温度对陶瓷气凝胶复合材料的微观结构与吸波性能的影响。PHP-10 样品的热解温度分别设置为 700 °C、900 °C、1100 °C、1300 °C，并将其命名为 PHP-10-700、PHP-10-900、PHP-10-1100、PHP-10-1300。

图 4-8 为不同热解温度制备的 PHP-10 复合材料的 XRD 图谱。可以观察到在 $2\theta=20\sim30^\circ$ 范围内存在一处宽化的衍射峰，这是由于陶瓷气凝胶复合材料中游离碳的短程有序结构所导致的。而当热解温度达到 1300 °C 时， $2\theta=43.6^\circ$ 处生成的衍射峰是由于 PHP-10 样品中 PAN 基碳纤维在高温下高度结晶所引起的^[87,97]。

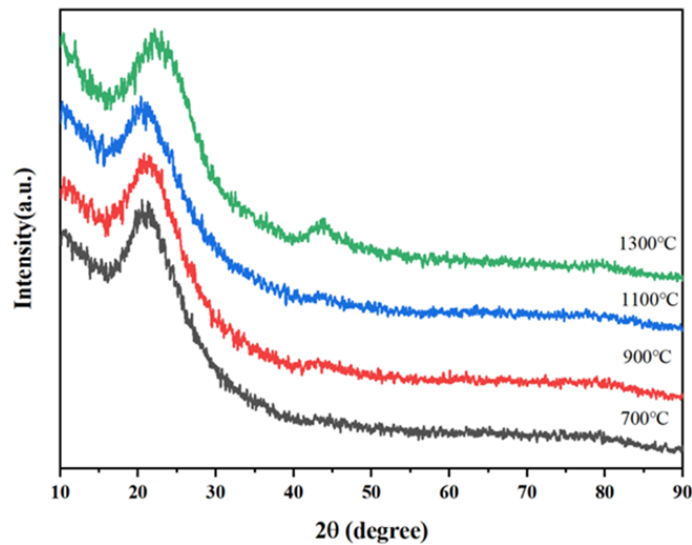


图 4-8 不同热解温度下制备的 PHP 的 XRD 图谱

利用拉曼光谱对陶瓷气凝胶复合材料的游离碳结构进行表征。如图 4-9 所示,在不同温度下热解的 PHP-10 样品的拉曼光谱中均显示出 D 峰($\sim 1340\text{ cm}^{-1}$)和 G 峰($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$)。通常, D 峰归因于非晶碳或碳结构中的缺陷,而 G 峰则是 sp^2 杂化碳的对称伸缩振动产生的,表明其存在类石墨化结构^[98,99]。这一结果表明:不同温度热解得到的 PHP 中均存在游离碳,且游离碳的微观结构和石墨化程度随热解温度的变化而变化。

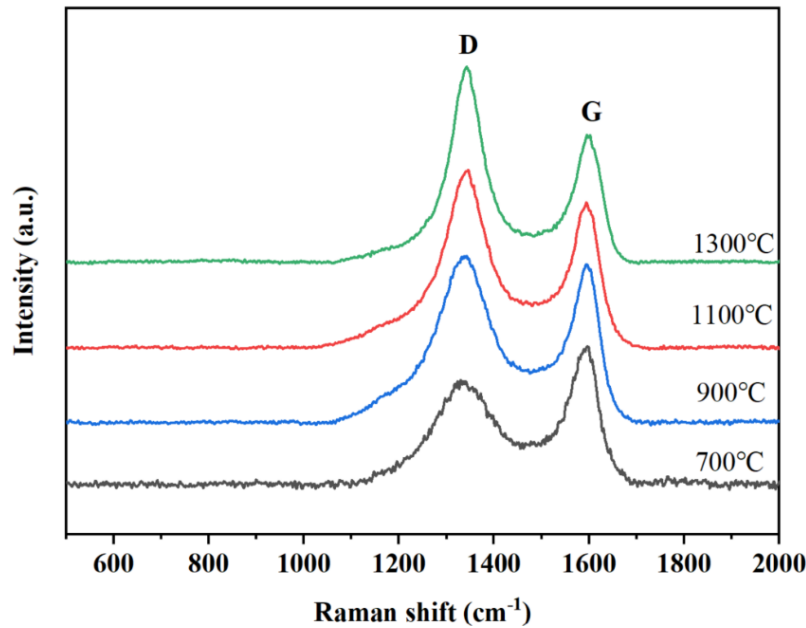


图 4-9 不同热解温度下制备的 PHP-10 的 Raman 图谱

为了进一步分析拉曼光谱, D 波段和 G 波段分别采用 Pearson VII 和 Breit-Wigner-Fano(BWF)曲线进行拟合。根据拟合函数计算各波段的位置和半峰宽(FWHM)值,结果如表 4-1 所示。随着热解温度从 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 增加到 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, D 波段的位置变化不显著,而 G 波段的位置从 1587.58 cm^{-1} 移动到 1596.59 cm^{-1} 。此外, D 和 G 波段的 FWHM 均随温度升高而减小,说明陶瓷气凝胶复合材料的游离碳结构在高温下变得更加有序^[69]。拉曼光谱的测试结果表明,随着温度的升高,游离碳的石墨化程度增加,陶瓷气凝胶复合材料中的碳元素排布变得更加有序,并导致缺陷和空位减少,这些变化将会对陶瓷气凝胶复合材料的吸波性能产生不利影响。

表 4-1 不同热解温度下制备的 PHP-10 的 Raman 参数

样品名称	D peak position (cm^{-1})	D peak FWHM	G peak position (cm^{-1})	G peak FWHM
PHP-10-700	1338.94	163.87	1587.58	70.96
PHP-10-900	1337.10	147.14	1591.09	65.08
PHP-10-1100	1340.45	115.77	1591.64	60.89
PHP-10-1300	1341.96	82.29	1596.59	59.99

图 4-10 为 PHP-10 样品于不同温度热解后微观形貌图。在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热解后的

样品中可以观察到 PAN/HEC 衍生的碳框架被 SiC 陶瓷气凝胶包覆。在 900 °C 热解后的样品中可以观察到具有层状结构的碳，这是由 HEC 热解所形成的^[100]。而 PAN 经过高温热解处理后依然保持了原有的形态，分散在 HEC 衍生的基体中。在 700 °C 和 900 °C 热解后所制备的复合材料中观察到大量的大孔，而随着热解温度的进一步升高，大部分孔隙坍塌消失。而当热解温度达到 1300 °C 时，能够直接观察到纤维状的 PAN 衍生碳和片状的 HEC 衍生碳，却只能找到少量的 SiC 陶瓷气凝胶颗粒。这是因为 SiC 陶瓷气凝胶内部孔隙坍塌闭合，与 PAN/HEC 复合材料基体相分离，脱落，导致内部的 PAN/HEC 框架裸露出来。

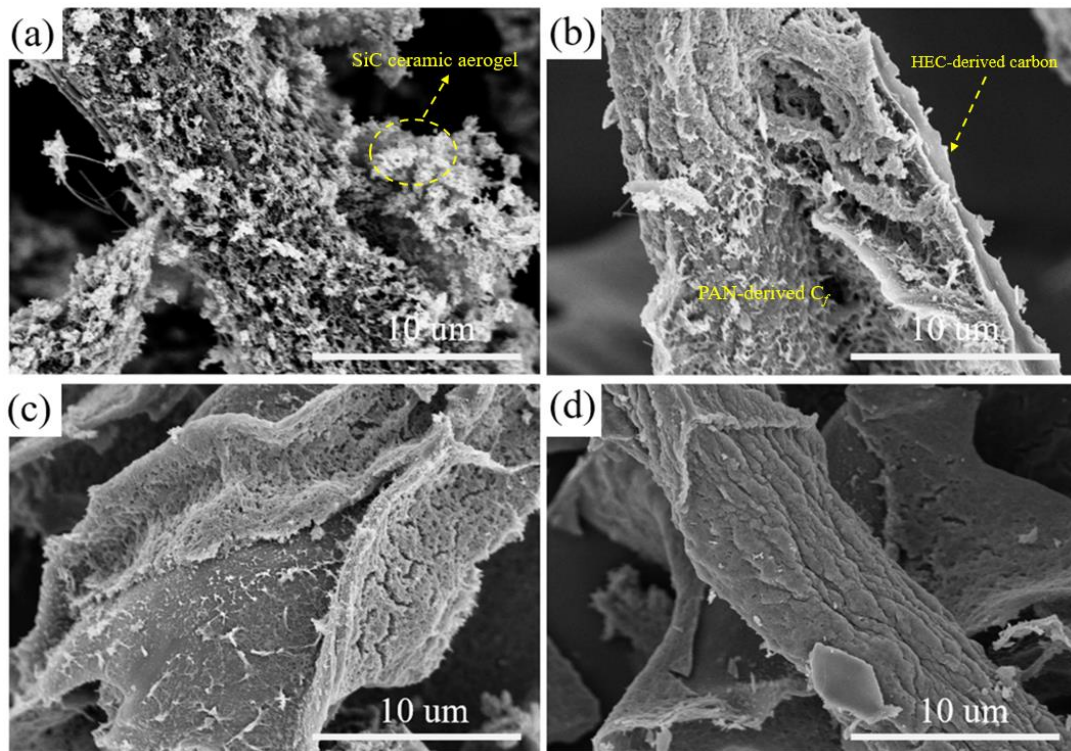


图 4-10 不同热解温度下制备的 PHP-10 的 SEM 图像: (a)700 °C, (b)900 °C, (c)1100 °C, (d)1300 °C

在热解过程中，聚合物先驱体、PAN 和 HEC 均会分解并释放气态副产物，导致材料内部形成介孔，有利于提高陶瓷气凝胶复合材料的比表面积。这里，我们采用 N₂ 吸附-脱附测定 PHP-10 样品的比表面积和孔径分布。如图 4-11 所示，在 700 °C、900 °C、1100 °C 热解后制备出的陶瓷气凝胶复合材料均呈现出第 IV 类吸附-脱附等温线，具备介孔材料的特征，1300 °C 热解后制备出的陶瓷气凝胶复合材料均呈现出第 I 类吸附-脱附等温线，具备微孔材料的特征。

比表面积和孔径分布的详细信息如表 4-2 所示。随着热解温度的升高，陶瓷气凝胶复合材料的比表面积先逐渐增大，在 1100 °C 时达到最大值(96.47 m²/g)。而在 1300 °C 热解后，比表面积迅速降低至 13.30 m²/g。同时，随着热解温度的升高，孔隙体积和孔径不断减小。当热解温度升高到 900~1100 °C 时，由于 SiOC 与无序石墨之间的碳热还原，释放 CO 等气态副产物，导致陶瓷气凝胶复合材料的

比表面积进一步提高^[98]。而孔隙体积和孔径的减小可归因于复合材料的致密化和高温热解后孔隙的收缩。在 1300 °C 时，由于 SiOC 在高温下的碳热还原和分解，导致陶瓷气凝胶复合材料内部大量孔隙坍塌，使得比表面积急剧下降^[101]。

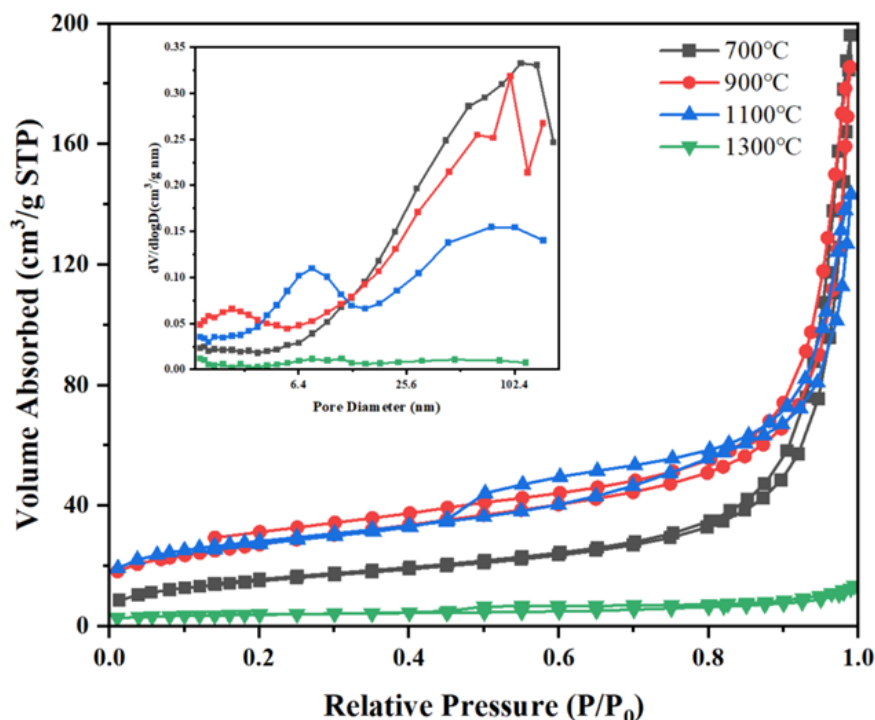


图 4-11 不同热解温度下制备的 PHP-10 的 N₂ 吸附-脱附曲线及孔径分布图

表 4-2 不同热解温度下制备的 PHP-10 的比表面积及孔结构参数

样品名称	比表面积(m ² /g)	孔容(cm ³ /g)	平均孔径(nm)
PHP-10-700	54.18	0.300	22.30
PHP-10-900	95.63	0.287	12.01
PHP-10-1100	96.47	0.220	9.19
PHP-10-1300	13.30	0.020	6.13

在此，我们对由 PHP 制备的多孔 PHP 陶瓷气凝胶复合材料的合成机理进行推测，如图 4-12 所示。首先，以 HEC 和 PAN 纤维为原料制备了水凝胶复合材料，PAN 纤维通过这种方法可以均匀的分散在水凝胶中，冷冻干燥后得到 PAN/HEC 框架。然后将 PAN/HEC 干凝胶浸泡在由 PCS、DVB、Pt 催化剂和环己烷混合均匀后形成的硅基溶液中，移入聚四氟乙烯内衬中，在溶剂热条件下 PCS 与 DVB 发生硅氢化反应，生成大量凝胶颗粒。由于 HEC 中含有丰富的羟基，PCS 凝胶颗粒很容易在 PAN/HEC 框架表面形成交联，并附着在 PAN/HEC 框架的表面。经冷冻干燥和在惰性气氛下热解，PAN/HEC 框架转化为结构复杂的碳框架，PCS 凝胶转化为 SiC 气凝胶。最终成功制备出具有三维网状结构和多级孔洞的 PHP 陶瓷气凝胶复合材料，该陶瓷气凝胶复合材料在高温热解后依然可以保持其形状完整性而不产生裂纹，径向收缩率约为 25.7%。

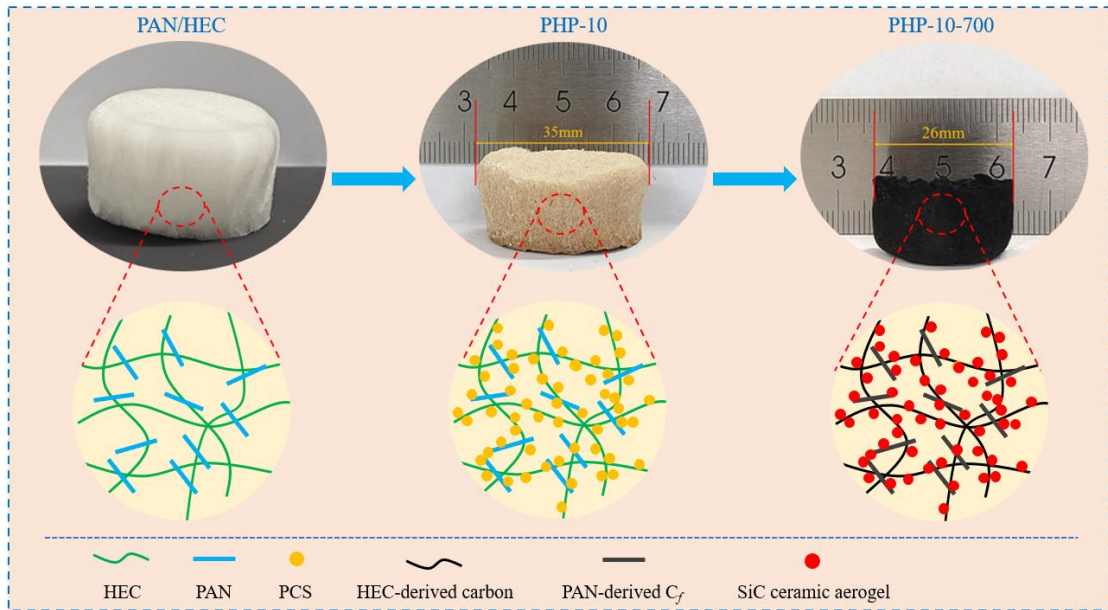


图 4-12 PHP 陶瓷气凝胶复合材料可能存在的反应机理

采用 PDC 工艺制备出的 SiC 陶瓷气凝胶是通过在溶胶-凝胶反应使 Si-H 与 C=C 发生硅氢加成反应实现组装,再经冷冻干燥,热解等步骤制得。所得 SiC 陶瓷气凝胶是由珠链状的微观结构堆积/串接而成,这种结构具有脆性和不稳定性,容易开裂,难以表现出较好的力学性能。采用纤维自组装技术构建的纤维素框架与 SiC 陶瓷气凝胶之间形成了优良的界面结合,有机纤维材料经自组装构建多级碳框架,用于陶瓷气凝胶的支撑骨架, SiC 陶瓷气凝胶均匀包覆碳材料框架,在一定程度上改善了碳材料的高温稳定性差的问题,同时较为有效地改善了气凝胶脆性大、易开裂的缺陷,高温热解后所制备出的陶瓷气凝胶复合材料并未出现开裂的情况,保持了结构的完整性,该方法为制备出结构-功能一体化的高性能材料提供了方案。

4.2.2 热解温度对 PHP 吸波性能的影响

图 4-13 为不同温度热解后 PHP-10 样品的 ε' 、 ε'' 、以及 $\tan\delta$,可以观察到在 700 °C 热解后得到的样品 ε' 值最小(5.5~9.8),随着热解温度从 700 °C 升高到 900 °C, ε' 值逐渐增大(10.8~16.9)。这可能是由于比表面积的增加,导致陶瓷气凝胶复合材料内部的界面数量增加,由此引起界面极化增强。当热解温度升高到 1100 °C 时, ε' 呈下降趋势,这可能是由于高温处理后样品中 PAN 的微观结构被破坏,产生局部缺陷,导致其电导率下降所致。进一步升高热解温度至 1300 °C 时, ε' 值再次升高。结合拉曼光谱数据,这种变化可能是由于陶瓷气凝胶复合材料中碳框架在 1300 °C 时石墨化程度增加,增强了样品的电导率所引起的^[41]。从图 4-13(b)中可以观察到 1000 °C 热解后的样品 ε'' 值最低,这是由于 1100 °C 热解后样品中 PAN 发生脱氮反应,引起碳结构孔洞缺陷的增加,不利于电磁波在碳纤维内部的损耗^[87]。由自由电子理论可知 $\tan\delta$ 与 ε'' 成正比,具有相似的变化趋势。

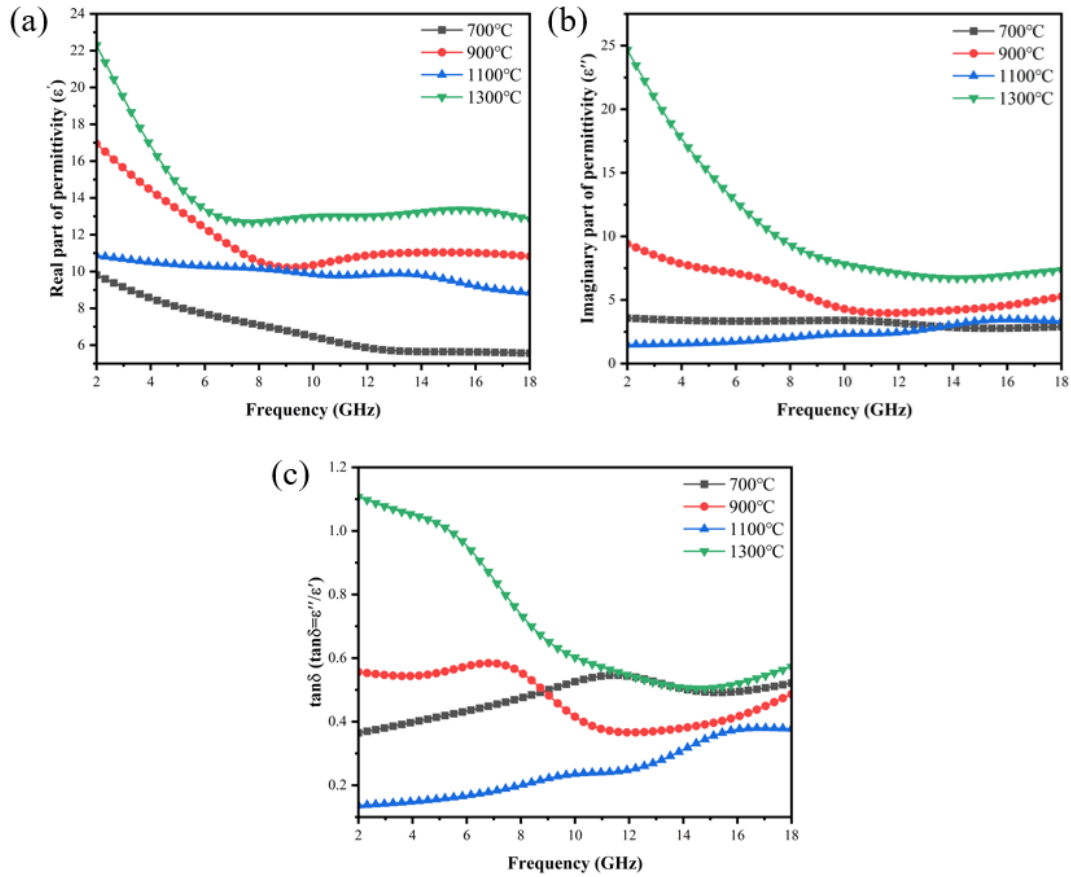


图 4-13 不同热解温度下制备的 PHP-10 的复介电常数: (a)实部、(b)虚部、(c)介电损耗角正切值

图 4-14 为不同温度热解后的 PHP-10 样品于不同厚度下的反射损耗图,可以直观地看出,在 700 °C 热解后获得的样品 (图 4-14(a₁)和(a₂)) 的吸波性能最好。当样品厚度为 2.52 mm 时,在 12.82 GHz 处 $RL_{\min}$ 值达到 -75.19 dB,同时具有 5.52 GHz(10.28~15.8 GHz)的有效吸收带宽。当样品厚度为 2.24 mm 时,其有效吸收带宽达到最大值为 5.9 GHz。陶瓷气凝胶复合材料的吸波性能随着热解温度的升高而逐渐降低,900 °C 和 1100 °C 热解得到的陶瓷气凝胶复合材料的比表面积最高,对于延伸电磁波的传播路径与增加界面极化起到十分重要的作用,但是较高的热解温度会使得材料内部的 PAN 发生脱氮反应,结构遭到破坏,弱化材料对电磁波的电导损耗,导致陶瓷气凝胶复合材料的阻抗匹配特性变差。PHP-10-900 和 PHP-10-1100 的吸波性能分别为 -41.71 dB (EAB = 4.46 GHz) 和 -19.07 dB (EAB = 4.18 GHz)。在 1300 °C 时,碳材料框架与 SiC 陶瓷气凝胶包覆层逐渐分离,脱落,陶瓷气凝胶复合材料的结构遭到破坏。SiC 陶瓷气凝胶在高温热解后,其内部孔隙逐渐坍塌闭合,使得材料比表面积急剧减小,比表面积仅为 13.30 m²/g。此外,在高温热解后,游离碳的石墨化程度增加,陶瓷气凝胶复合材料中的碳缺陷减少,导致偶极子极化减弱。最终使得为 PHP-10-1300 样品的吸波性能急剧衰减,其 $RL_{\min}$ 值仅为 -13.38 dB, EAB 为 3.72 GHz。

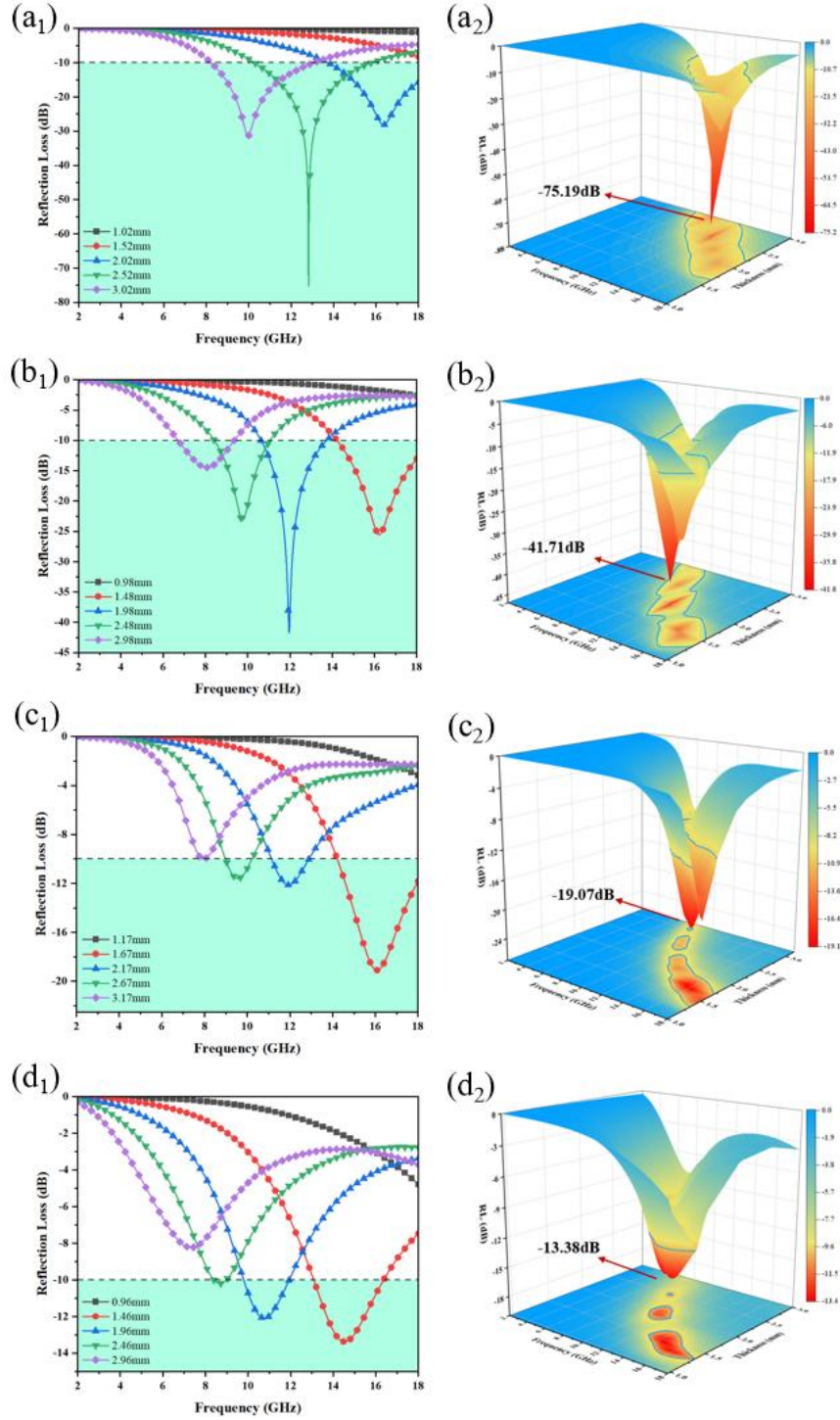


图 4-14 不同热解温度下制备的 PHP-10 的反射损耗图(a₁)700 °C, (b₁)900 °C, (c₁)1100 °C, (d₁)1300 °C及其对应的投影图(a₂~d₂)

图 4-15 为不同热解温度制备的 PHP-10 样品的阻抗匹配以及衰减系数。如图 4-15(a)所示, PHP-10-700 的 $|Z_{in}/Z_0|$ 值约为 1, 表明其阻抗匹配性显著优于其他温度下获得的样品。良好的阻抗匹配可以使电磁波尽可能多地进入到材料内部, 减少电磁波在材料表面的反射, 对提高吸波性能具有重要的意义。而通过图 4-15(b)衰减系数可以观察出 α 值随频率的增加而增大, 说明 PHP-10-1300 样品对高

频电磁波的衰减效果最好。PHP-10-1300 的 α 值最大，但吸波性能最差。说明良好的阻抗匹配是吸收电磁波的重要前提。虽然 PHP-10-1300 的衰减常数较高，但阻抗匹配较差，使得大部分电磁波难以进入陶瓷气凝胶复合材料内部。

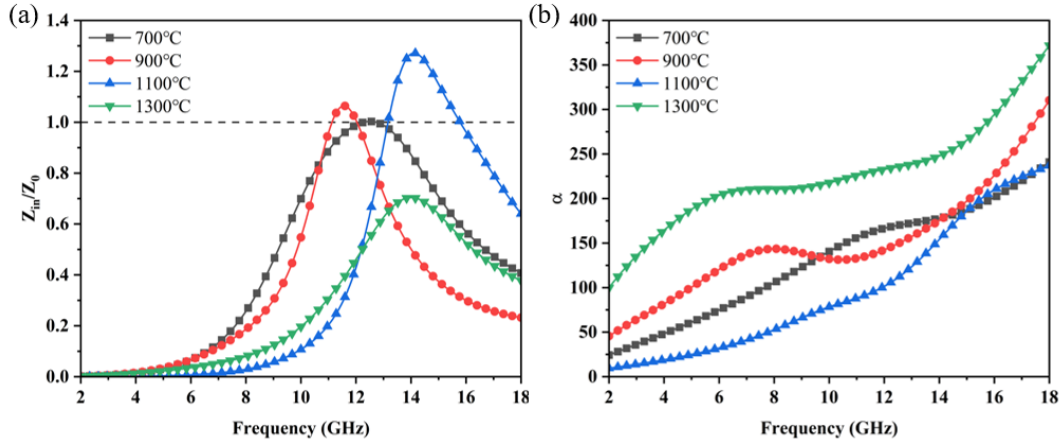


图 4-15 不同热解温度下制备的 PHP-10 的(a)阻抗匹配和(b)衰减系数

图 4-16 为不同热解温度下制备的 PHP-10 的 Cole-Cole 曲线，从图中可以看出，700 °C 热解后制备的 PHP-10 中存在多个 Cole-Cole 半圆，表明其存在多个极化弛豫过程，这是由于该温度热解后制备的陶瓷气凝胶复合材料保持了较好的形貌。700 °C、900 °C、1300 °C 热解后制备的陶瓷气凝胶复合材料的 Cole-Cole 曲线呈现出直线趋势，说明其具有较好的电导损耗，这与复介电常数虚部所呈现出的变化趋势相对应。

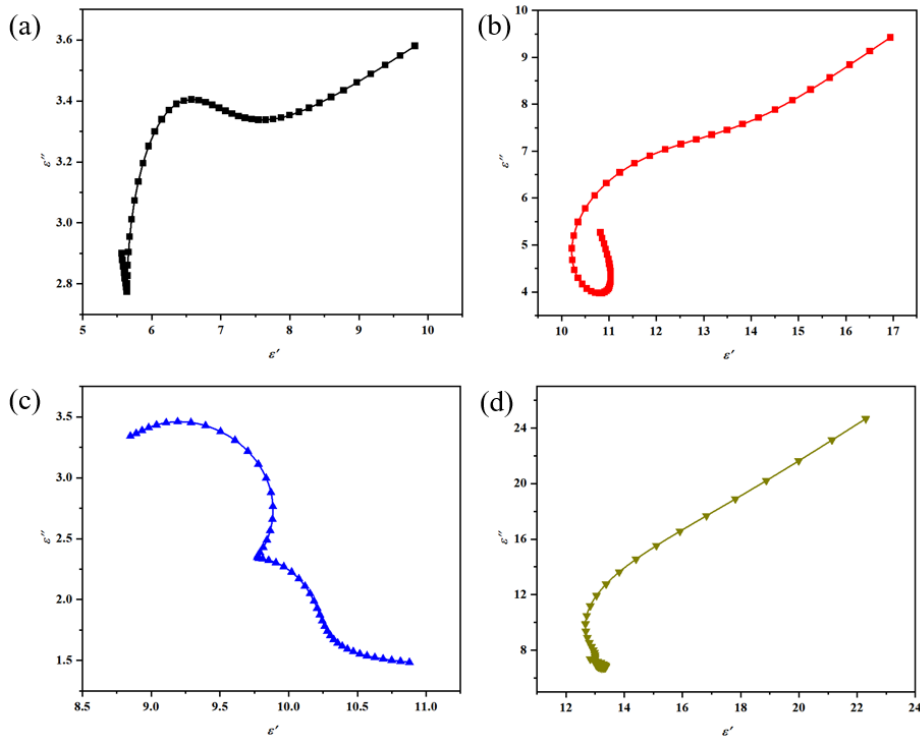


图 4-16 不同热解温度下制备的 PHP-10 的 Cole-Cole 曲线 (a)700 °C, (b)900 °C, (c)1100 °C, (d)1300 °C

除了上述阻抗匹配特性外，PAN/HEC 衍生碳框架在改善吸波性能方面也发挥了重要作用。在热解过程中，PAN 纤维在 700 °C 时转化为石墨化程度较高的碳纤维，可以调节复合材料的导电性^[23,41]。结果表明，所生成的碳纤维增强了陶瓷气凝胶复合材料的电导损耗。碳纤维作为谐振子与电磁波发生谐振，导致电磁波在结构中的传播幅度增强，延伸了电磁波在材料内部的传播路径，使得陶瓷气凝胶复合材料的阻抗匹配性得到改善。同时，HEC 转变为无定形碳，具有丰富的缺陷和空位，可以形成偶极子，有助于电磁波能量的耗散。此外，三维网状结构为陶瓷气凝胶复合材料提供了大量的介孔/大孔和高比表面积，这有利于改善陶瓷气凝胶复合材料的吸波性能。层次化的多孔结构会在电磁波传播时引起多次反射和散射，增加了电磁波被耗散的概率。由于碳框架和 SiC 陶瓷气凝胶颗粒的形成，界面数量显著增加，从而大大增强了界面极化。因此，PHP 陶瓷气凝胶复合材料的吸波性能增强主要归因于三维多孔结构、电导损耗、多界面极化损耗以及良好阻抗匹配的协同作用，其吸波机理如图 4-17 所示。

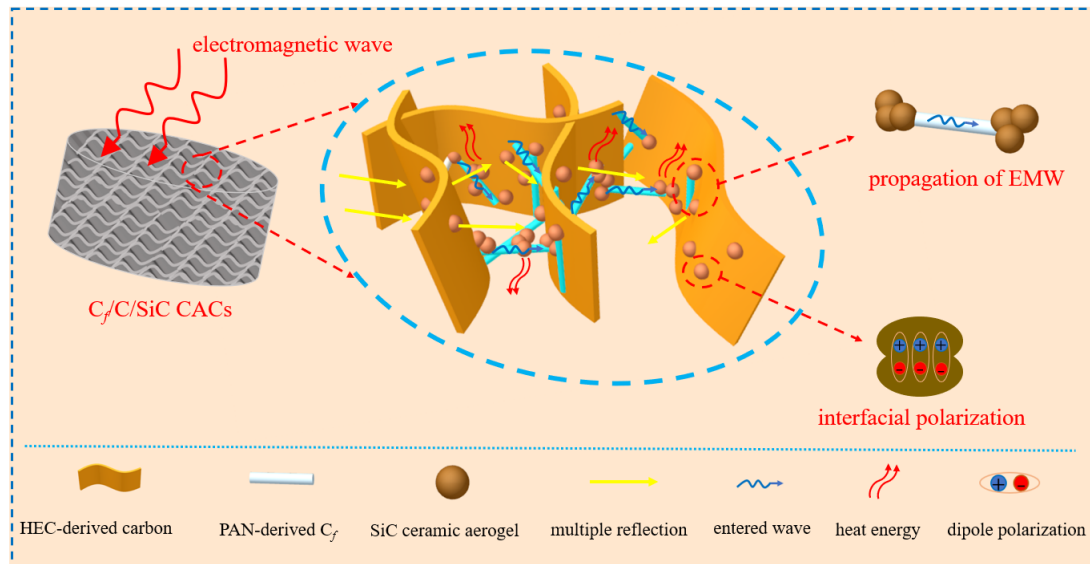


图 4-17 $C_f/C/SiC$ 陶瓷气凝胶复合材料的吸波机理图

4.3 本章小结

本章通过将 PAN/HEC 复合框架和聚合物衍生的陶瓷气凝胶相结合，在相对较低的温度下制备出具有优异吸波性能的 PHP 陶瓷气凝胶复合材料，通过改变 PAN 的添加量和热解温度来调节陶瓷气凝胶复合材料的介电常数和电导率，主要得到以下结论：

(1) PHP-10-700 样品在 2-18 GHz 频率范围内表现出优异的电磁波吸收性能，当样品厚度为 2.52 mm 时，在 12.82 GHz 处具有 $RL_{\min}$ 值为 -75.19 dB，同时 EAB 为 5.52 GHz。当样品厚度为 2.24 mm 时，其 $EAB_{\max}$ 可以达到 5.9 GHz。陶瓷气凝胶复合材料的吸波性能随着热解温度的升高而下降，但 PHP-10-900 样品依然保持了较好的吸波性能，在 11.96 GHz 处具有 $RL_{\min}$ 值达到 -41.71 dB，EAB

为 4.46 GHz($d=1.98$ mm)。

(2) PHP 陶瓷气凝胶复合材料吸波性能增强的机理可以归结为无序/石墨化碳、SiC 气凝胶颗粒和分层多孔微观结构的形成，这些微观结构可以调节陶瓷气凝胶复合材料的电导率，改善材料与空气之间的阻抗匹配，增加界面极化。增强电磁波在材料中的反射和散射。与已报道的陶瓷气凝胶所不同的是，该陶瓷气凝胶复合材料是在较低温度下热解制得，具有十分优异的吸波性能。

第 5 章 PHP-Co 陶瓷气凝胶复合材料的性能研究

在第四章实验中, 引入 PAN 制备纤维增强的 PHP 陶瓷气凝胶复合材料, 通过改变 PAN 的添加量和热解温度来调节陶瓷气凝胶复合材料的吸波性能。该陶瓷气凝胶复合材料在相对较低的温度下热解便已具备十分优异的吸波性能, PHP-10-700 样品在 2-18 GHz 频率范围内表现出优异的电磁波吸收性能, 当测试样品厚度为 2.52 mm 时, 具有 $RL_{\min}$ 值为 -75.19 dB, 同时 EAB 为 5.52 GHz。当测试样品厚度为 2.24 mm 时, 其 $EAB_{\max}$ 可以达到 5.9 GHz。相较于 PHC 陶瓷气凝胶复合材料, PHP 陶瓷气凝胶复合材料的吸波性能有了极大的提升。本章将在 PHP 陶瓷气凝胶复合材料的基础上引入 Co 元素, 设计制备出具有多种成分与多级结构的 PHP-Co 陶瓷气凝胶复合材料, 通过对磁损耗能力进行调控, 以期实现吸波性能的优化。并对材料的力学性能进行了研究。

5.1 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 含量对 PHP-Co 微观结构与性能的影响

5.1.1 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 含量对 PHP-Co 微观结构的影响

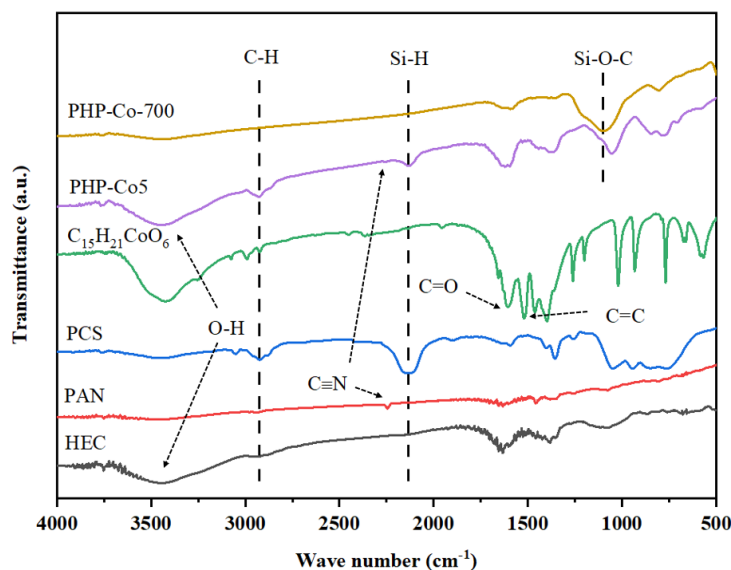


图 5-1 HEC、PAN、PCS、 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 和 PHP-Co5 热解前后的 FT-IR 光谱

图 5-1 为 HEC、PAN、PCS、 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 以及陶瓷气凝胶复合材料热解前后的红外光谱图。在制备的陶瓷气凝胶复合材料中可以清楚地观察到 C-H 键、Si-H 键、C=C、Si-C 键和 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键的伸缩振动峰。其中, 1520 cm^{-1} 处的吸收峰与 1580 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 中 C=C 键和 C=O 的伸缩振动吸收峰^[102,103]。由于 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 的添加量较少, 红外光谱中难以观察到由加入 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 引起的结构变化。700 °C 热解后的陶瓷气凝胶复合材料由于硅氢化交联反应, 环化反应和高温下聚合物分子键断裂, 导致 C-H、C=C、Si-H 和 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的红外吸收峰消失。

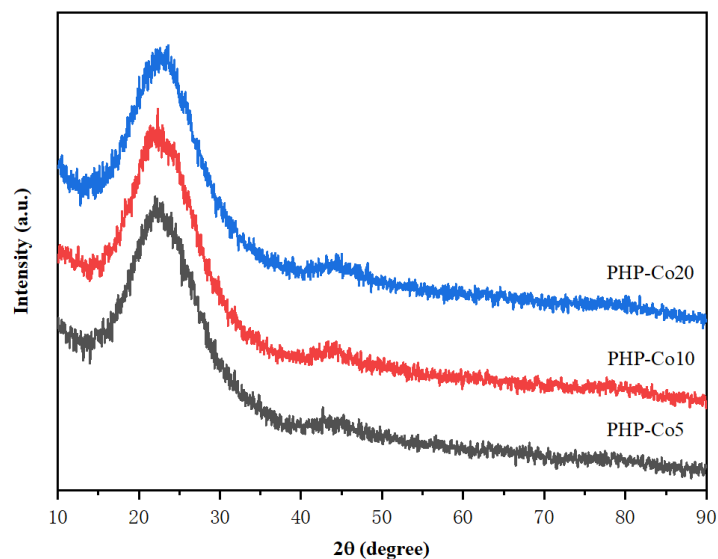


图 5-2 不同 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 含量的 PHP-Co 在 700 °C 热解后的 XRD 图谱

图 5-2 为不同 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 含量制备的 PHP-Co 复合材料在 700 °C 热解后的 XRD 图谱。可以观察到在 2θ 为 20~30° 范围内存在一处宽化的衍射峰，这是由于陶瓷气凝胶复合材料中游离碳的短程有序结构所导致的。由于加入的 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 含量较低，导致在 XRD 图谱中未能观察到其对应的衍射峰。

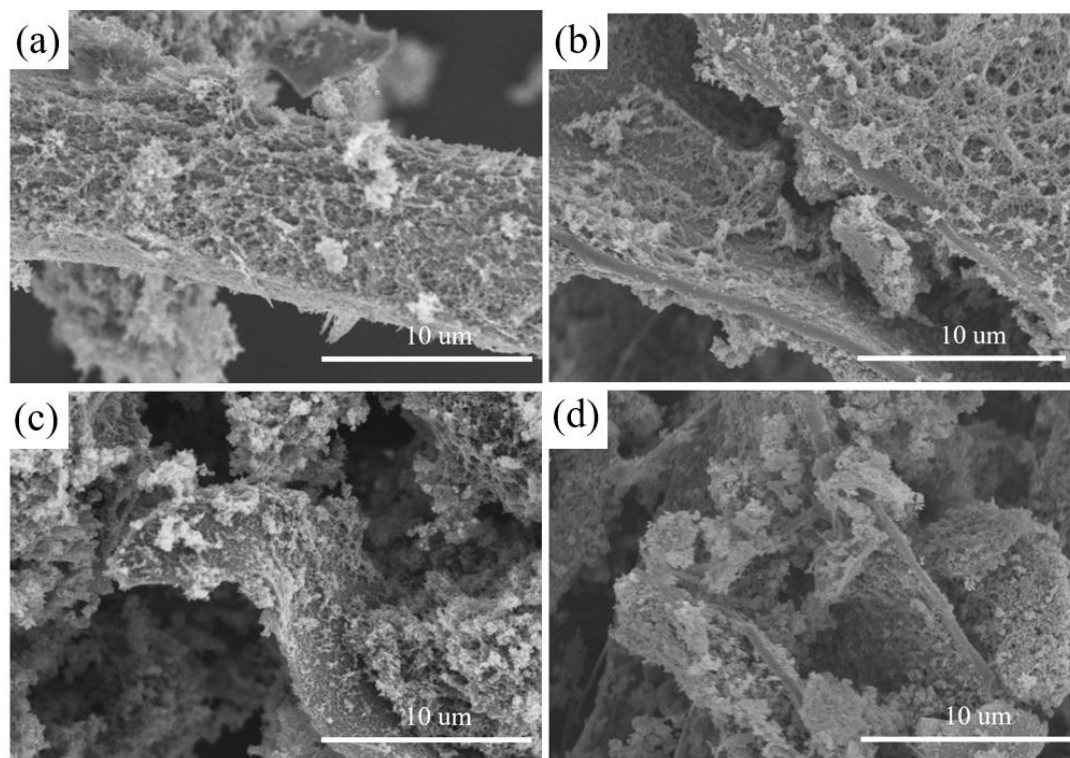


图 5-3 不同 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 含量的 PHP-Co 在 700 °C 热解后的微观形貌：(a)PHP-Co0，(b)PHP-Co5，(c)PHP-Co10，(d)PHP-Co20

图 5-3 为不同 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 添加量的陶瓷气凝胶复合材料在 700 °C 热解后的 SEM 图像。图 5-3(a)为 PHP-Co0 样品的微观形貌，可以观察到 SiC 陶瓷气凝胶颗粒呈现出絮状网络结构，包覆在由 HEC 碳化后形成的片层结构表面。随着

Co(acac)₂ 掺杂量的不断增加, 其交联程度不断增加, 絮状网络结构逐渐消失, SiC 陶瓷气凝胶颗粒开始团聚形成块状结构。

5.1.2 Co(acac)₂ 含量对 PHP-Co 吸波性能的影响

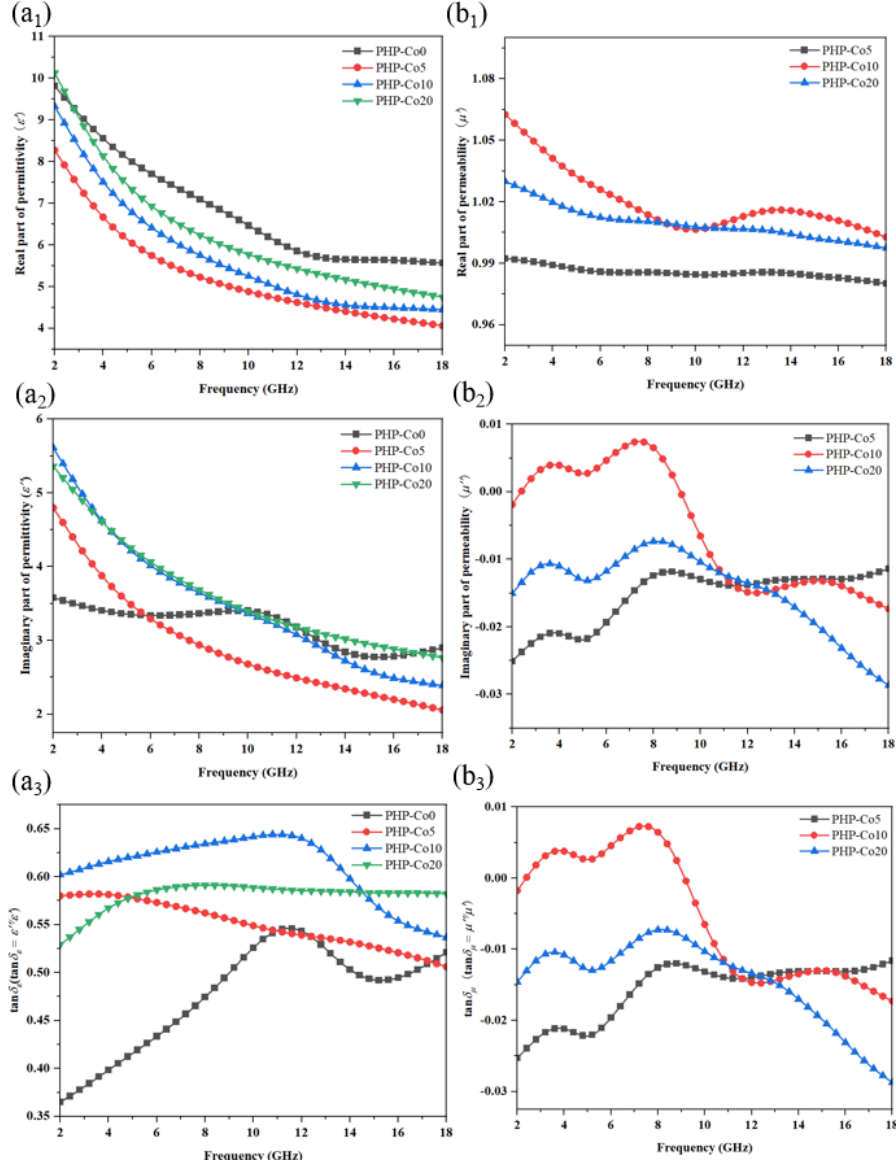


图 5-4 不同 Co(acac)₂ 含量的 PHP-Co 在 700 °C 热解后的复介电常数的(a₁)实部、(a₂)虚部、(a₃)介电损耗角正切值及复磁导率常数(b₁)实部、(b₂)虚部、(b₃)磁损耗角正切值

由于 PHP-Co 样品中含有磁性物质, 具有磁损耗, 需对样品电磁参数 ϵ_r 和 μ_r 进行测试分析。图 5-4(a)为不同 Co(acac)₂ 添加量的陶瓷气凝胶复合材料在 700 °C 热解后所测得的 ϵ' 、 ϵ'' 、以及 $\tan \delta_\epsilon$ 。从图中可以观察到 ϵ' 随着 Co(acac)₂ 掺入量的增加而逐渐增大, 这是由于 Co 元素的引入增强了陶瓷气凝胶复合材料的导电性, 使得样品的 ϵ' 表现出逐渐增加的变化趋势。 ϵ'' 和 $\tan \delta_\epsilon$ 随着 Co(acac)₂ 掺杂量的增加出现先增大后减小的变化趋势, 这是由于 Co 元素的引入在热解过程中促进了交联转化, 所形成的 SiC 陶瓷气凝胶由絮状网络结构逐渐转变为块状结构, 导致其比表面积减小, 极化损耗降低^[76]。

图 5-4(b)为不同 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 添加量的陶瓷气凝胶复合材料在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 热解后所测得的 μ' 、 μ'' 、以及 $\tan\delta_\mu$ 。从图中可以观察到随着 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 添加量的增加，其磁导率实部和虚部均略有提高。而 PHP-Co 的磁导率虚部和磁损耗正切值在多段频率范围内均出现负值的情况，这是由于 PHP-Co 样品在电磁场中形成感应涡流，引起额外电磁场，导致本征磁场的抵消，从而表现为负值^[31]。

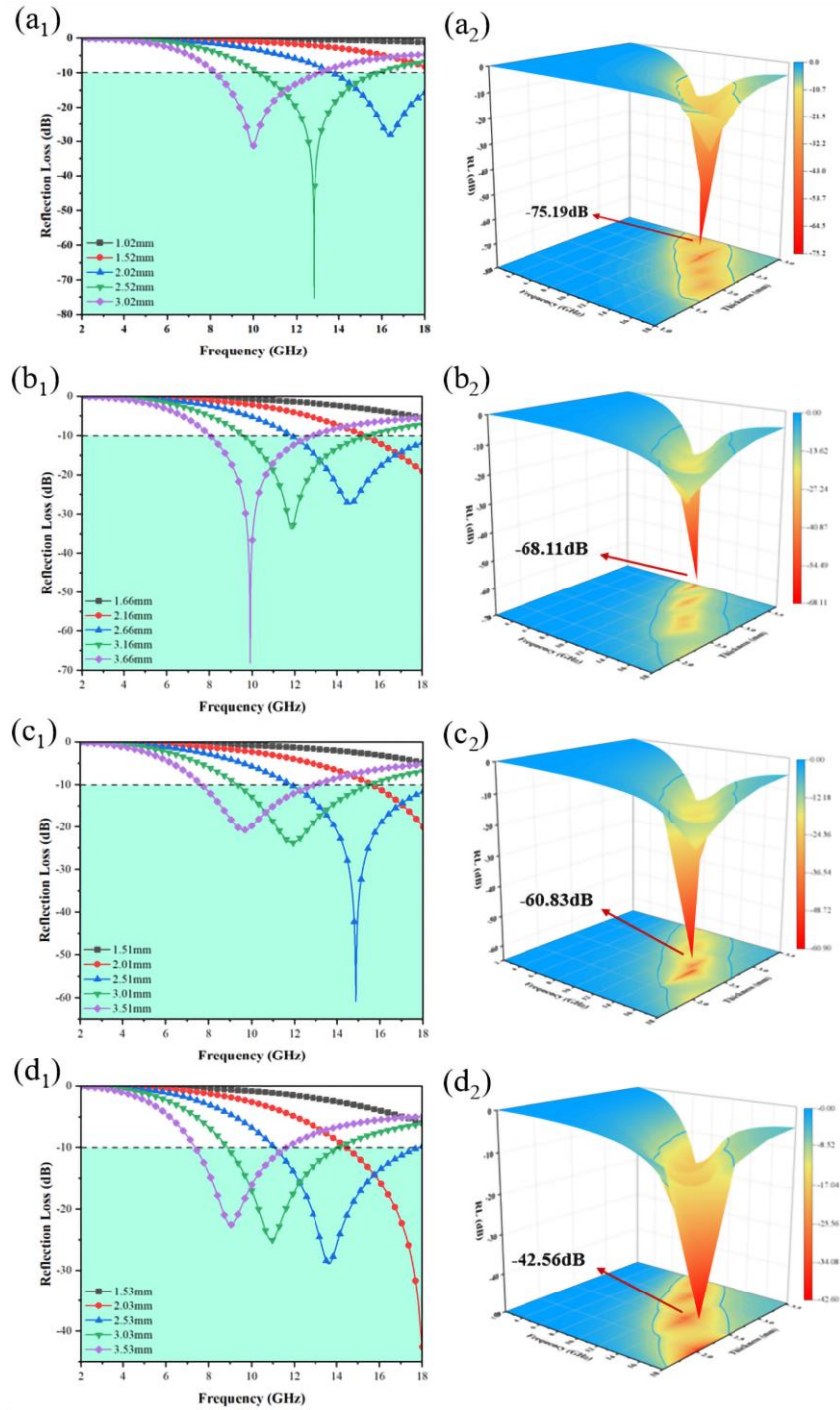


图 5-5 不同 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 含量的 PHP-Co 的反射损耗图(a1)PHP-Co0, (b1)PHP-Co5, (c1)PHP-Co10, (d1)PHP-Co20 及其对应的投影图(a2~d2)

图 5-5 为不同 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 添加量的 PHP-Co 于不同厚度下的反射损耗图。PHP-

Co0、PHP-Co5、PHP-Co10、PHP-Co20 样品对应的 $RL_{\min}$ 值分别为 -75.19 dB、-68.11 dB、-60.83 dB、-42.56 dB，其最大有效吸收带宽分别为 5.9 GHz、6.82 GHz、6.80 GHz、6.82 GHz。随着 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 添加量的增加，其吸波性能逐渐降低。但是相较于未掺入 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 的样品，其最大有效吸收带宽有着十分明显的提升，其中 PHP-Co5 样品在 X 波段表现出较为优异的吸波性能，并且可以通过调节 Co 元素的含量来实现对特定吸波频带的调控。

PHP-Co 的阻抗匹配如图 5-6(a)所示，可以看出三组样品都具有较好的阻抗匹配性，其阻抗匹配曲线逐渐向高频波段方向移动。说明随着 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 添加量的增加，样品的磁性在增强，在高频波段处表现出较好的磁损耗能力。而通过对比样品的衰减系数图 5-6(b)可以发现随着频率的增加， α 值也在逐渐增大，PHP-Co20 样品在高频波段对电磁波的衰减效果最好，这与阻抗匹配曲线的变化趋势相对应。

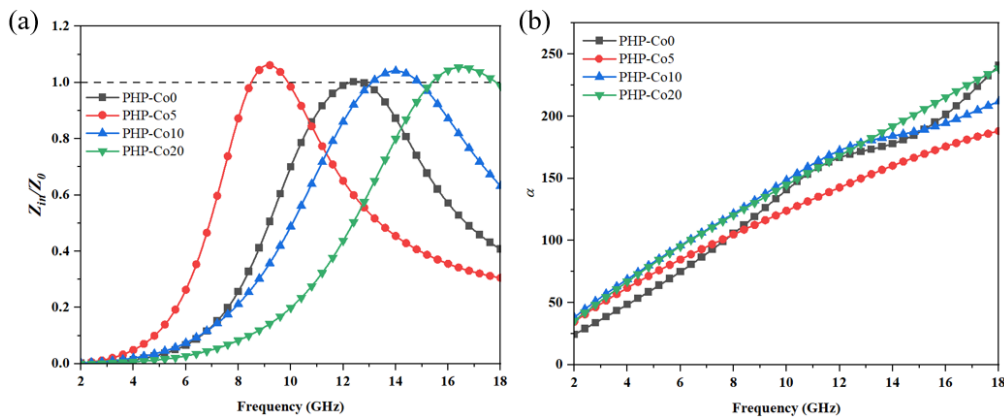


图 5-6 不同 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 含量的 PHP-Co 的(a)阻抗匹配和(b)衰减系数

综上所述， $\text{Co}(\text{acac})_2$ 的掺入有效改善了陶瓷气凝胶复合材料的吸波性能，拓宽了其有效吸收带宽。PHP-10 样品不含 Co 元素，在 700 °C 热解后具有最好的吸波性能，在 12.82 GHz 处 $RL_{\min}$ 值达到 -75.19 dB，同时具有 5.9 GHz 的最大有效吸收带宽。随着 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 添加量的增加，其 $RL_{\min}$ 值与阻抗匹配曲线逐渐从低频向高频波段方向移动，PHP-Co20 样品在 18 GHz 处获得最优吸波性能。而由于实验测试频段为 2-18 GHz，故可以推测出材料会在更高频率范围内获得优异的吸波性能。

5.2 陶瓷气凝胶复合材料的力/热性能研究

在上述实验中，对不同温度下热解所制备出的 PHP-10 的微观结构以及吸波性能进行了详细的测试分析，在 700 °C 热解后所制备出的 PHP-10 样品具有极佳的吸波性能。为此，在 PHP-10 的基础上进一步引入 Co 元素，丰富复合材料的损耗机制，促进 SiC 陶瓷气凝胶的交联程度。将实验中所制备出的不同组分的陶瓷气凝胶复合材料在 700 °C 热解后进行抗压强度测试，图 5-7 为 700 °C 热解后制备出的 SiC 陶瓷气凝胶与 PHP-Co5 在压缩过程中的光学照片，可以观察到未复

合纤维素框架的 SiC 陶瓷气凝胶在受到轴向压力的过程中, 其表面不断有块状气凝胶颗粒脱落, 且随着压力的进一步增大, SiC 陶瓷气凝胶逐渐开裂, 而 PHP-Co 陶瓷气凝胶复合材料在此过程中并未出现开裂的情况。

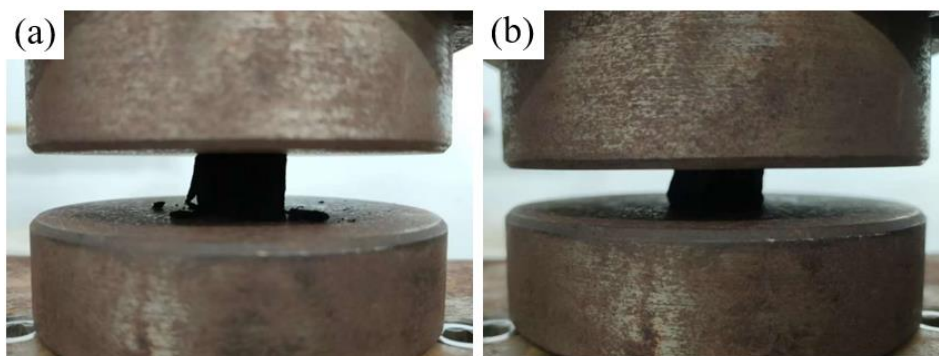


图 5-7 气凝胶压缩过程光学照片(a) PDCA-SiC; (b)PHP-Co5

图 5-8 为 700 °C 热解后所制备出的 SiC 陶瓷气凝胶、PHP-0、PHP-10、PHP-Co5 的应力-应变曲线^[104]。SiC 陶瓷气凝胶具有 3D 连接的微观结构, 主要是由众多的纳米或微米级陶瓷颗粒组成, 通过狭窄的颗粒间隙进行连接, 形成珠串状结构。这种结构往往存在脆性大的缺陷, 严重限制了该新型材料的应用。SiC 陶瓷气凝胶的抗压强度约为 40 KPa, 相较于 SiC 陶瓷气凝胶, 将自组装的有机纤维素框架与聚合物先驱体陶瓷气凝胶相复合经一系列工艺制备出的陶瓷气凝胶复合材料, 其抗压强度有一定的提升。而引入 PAN 制备出的 PHP 陶瓷气凝胶复合材料, 其抗压强度达到 100 KPa, 说明 PAN 碳化后形成的碳纤维增强了碳框架结构的强度, 具有一定韧性的碳纤维从结构上改善了材料的受力情况, 起到了阻碍裂纹蔓延并小幅度增韧的作用。在 PHP 陶瓷气凝胶复合材料的基础上, 进一步引入 Co 元素, 促进了 SiC 陶瓷气凝胶的交联程度, 其抗压强度达到 120 KPa, 相较于 SiC 陶瓷气凝胶, 其抗压强度提升了 300%。

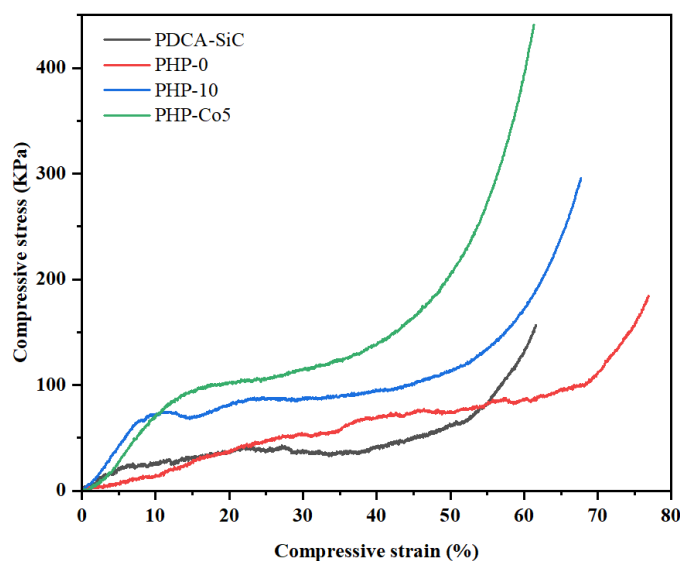


图 5-8 陶瓷气凝胶复合材料的应力-应变曲线

图 5-9 为 700 °C 热解后所制备出的(a)PHP-0, (b)PHP-Co5 陶瓷气凝胶复合材料在 174.2 °C 恒温加热台上加热 12 min 时的热成像图片, 其中样品的高度均为 10 mm。从图 5-10(a)中可以观察到样品靠近加热台部分温度为 166.7 °C, 接近加热台表面温度, 其顶部的温度达到最低值为 108.0 °C。而图 5-10(b)中样品靠近加热台部分温度为 160.1 °C, 且其顶部温度为 103.9 °C。相较于 PHP-0 样品, PHP-Co5 样品表现出较好的隔热性能。这是由于 HEC 碳化后形成的多层片状结构限制了空气的对流传热, PAN 在其内部起到了支撑结构不坍塌的作用, SiC 陶瓷气凝胶所具有的多孔特性延伸了热传导路径, 在多级结构的作用下, 使得陶瓷气凝胶复合材料表现出较好的隔热性能。

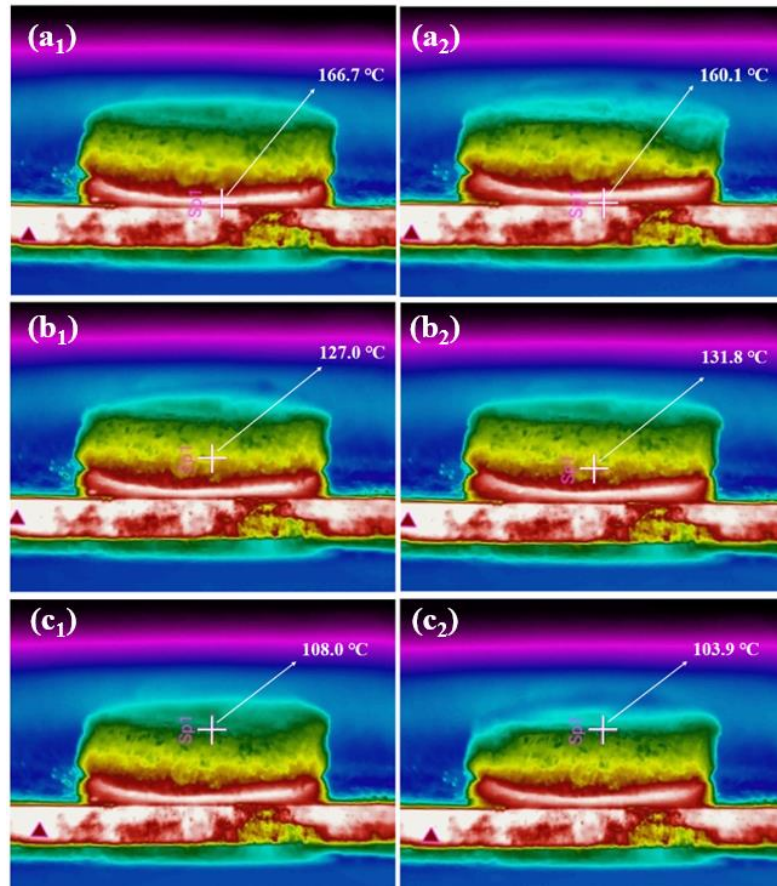


图 5-9 (a₁-c₁)PHP-0, (a₂-c₂)PHP-Co5 在 700 °C 热解后制备出的样品在恒温加热台上加热 12 min 时的热成像图片

5.3 本章小结

本章在 PHP 陶瓷气凝胶复合材料的基础上进一步引入 Co 元素, 研究了磁损耗的引入对陶瓷气凝胶复合材料吸波性能的影响。主要得到以下结论:

(1) 通过改变 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 的添加量实现了对 PHP-Co 吸波性能的调控, 当 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 添加量为 0.005 g 时, PHP-Co5 样品具有最好的吸波性能, 其 $\text{RL}_{\min}$ 值达到 -68.11 dB, 最大有效带宽为 6.82 GHz。Co 元素的引入有效拓宽了陶瓷气凝胶复合材料的有效吸收带宽, 通过控制陶瓷气凝胶复合材料中 Co 元素的含量可

以实现样品吸波频率范围的调节。

(2) 复合碳框架的引入, 有效改善了 SiC 陶瓷气凝胶脆性大, 易开裂的缺陷。相较于 PHP 陶瓷气凝胶复合材料, $\text{Co}(\text{acac})_2$ 的引入促进了 SiC 陶瓷气凝胶的交联程度, 使得 PHP-Co 陶瓷气凝胶复合材料表现出较好的力学性能, 抗压强度达到 120 KPa。相较于 SiC 陶瓷气凝胶, 其抗压强度提升了 300%。所制备出的陶瓷气凝胶复合材料具备一定的隔热性能, 相较于加热台基板的温度, 陶瓷气凝胶复合材料顶部温度有明显降低, 温差达到 70.3 °C。

结论与展望

结论

本课题采用纤维自组装框架与聚合物先驱体陶瓷气凝胶相结合的方法,制备结构功能一体化的多功能复合材料,并对其合成机理、结构演变以及力学、吸波性能展开系统的研究。主要结论如下:

(1) PHC 陶瓷气凝胶复合材料的制备与吸波性能的研究:通过自组装搭建有机纤维素框架,有机纤维素框架与先驱体凝胶复合后共同热解,制备聚合物陶瓷气凝胶复合材料。当 CMC 添加量为 0.01 g,在 900 °C 热解后制得的 PHC 陶瓷气凝胶复合材料具有 $RL_{min}=-60.26$ dB, EAB 为 4.30 GHz。通过将 SiC 陶瓷气凝胶与碳材料复合所制备出的陶瓷气凝胶复合材料有效改善了碳材料高温稳定性较差的问题,在较高温度下热处理后依然保持了较好的吸波性能。

(2) PHP 陶瓷气凝胶复合材料的制备与吸波性能的研究:引入 PAN,制备纤维增强的 PHP 陶瓷气凝胶复合材料。通过改变 PAN 含量以及热解温度两个变量对陶瓷气凝胶复合材料的吸波性能进行调控。结果表明:当 PAN 添加量为 0.1 g,在 700 °C 热解后制得的 C_f/C/SiC 陶瓷气凝胶复合材料在 2-18 GHz 频率范围内表现出优异的电磁波吸收性能,当样品厚度为 2.52 mm 时,在 12.82 GHz 处具有 RL_{min} 值为-75.19 dB, EAB 达到 5.52 GHz。当样品厚度为 2.24 mm 时,其 EAB_{max} 可以达到 5.9 GHz。该陶瓷气凝胶复合材料在 900 °C 热处理后,依然能保持较佳的吸波性能。

(3) PHP-Co 陶瓷气凝胶复合材料的制备与吸波性能的研究:在 PHP 陶瓷气凝胶复合材料的基础上引入 Co 元素,设计制备出具有复杂成分与多级结构的 PHP-Co 陶瓷气凝胶复合材料,通过对 Co(acac)₂ 添加量进行调控,以期实现对其吸波性能的优化。结果表明:Co 元素的引入有效改善了陶瓷气凝胶复合材料的吸波性能。PHP-Co5 样品在 700 °C 热解后具有最佳的吸波性能,其 RL_{min} 值达到 -68.11 dB,最大有效带宽为 6.82 GHz。对材料的力学性能进行研究可知,相较于 SiC 陶瓷气凝胶,PHP-Co 陶瓷气凝胶复合材料的抗压强度提升了 300%,达到 120 KPa。通过隔热性能进行测试可知该陶瓷气凝胶复合材料表现出一定的隔热性能,当样品高度为 10 mm 时,其隔热性能达到 70.3 °C。

本课题通过精确调节聚合物先驱体的交联反应和纤维素框架的成分以及热解条件,优化了材料的成分和微观结构,实现了陶瓷气凝胶复合材料的可控制备,有效提高了陶瓷气凝胶复合材料的吸波性能。机理研究表明,本论文所制备的 SiC 陶瓷气凝胶复合材料的优异吸波性能主要是基于电磁波在多级孔洞中的多次反射、SiC 与碳之间的极化、电导损耗以及良好的阻抗匹配等一系列效应所带

来的协同效果。其次，本课题通过自组装技术构建的纤维素框架与 SiC 陶瓷气凝胶形成优良的界面结合，提升了陶瓷气凝胶的力学性能，有效解决了传统陶瓷气凝胶脆性大的问题。

最后，将上述三种体系的陶瓷气凝胶复合材料与所报道的陶瓷基吸波材料的吸波性能进行了比较，结果如图 6-1 所示^[11,28,37,39,41,47,55,56,63-73,105]。陶瓷基吸波材料往往难以兼顾 RL 与 EAB，而本课题研究的三种陶瓷气凝胶吸波材料尽可能的平衡了 RL 与 EAB，使得其表现出较好的吸波性能，并为制备轻质、高强、高吸波性能的新型吸波材料提供了一种低成本的方法。

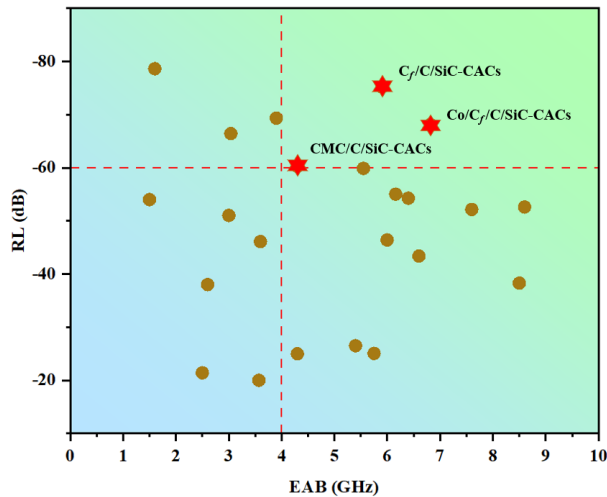


图 6-1 本论文所制备出的吸波材料与其他陶瓷基吸波材料的吸波性能对比图

展望

本论文利用纤维素自组装构建 3D 框架，与聚合物先驱体陶瓷气凝胶相结合，制备出具备多种优异性能的陶瓷气凝胶复合材料，取得了一定的成果。但仍存在着些许不足之处：

(1) PHP 陶瓷气凝胶复合材料具有十分优异的吸波性能，在后续工作中还需探究不同种类纤维、纤维的长度、直径等因素对其吸波性能的影响。

(2) 初步测试表明 PHP-Co 陶瓷气凝胶复合材料在超高频范围内仍具有较好的吸波性能，还需在后续的工作中进行深入研究。

(3) 本课题所研究的陶瓷气凝胶复合材料除了具备优异的吸波性能，后续还需对其高温吸波性能、力学性能、隔热性能等进行研究和优化，以期制备出具有综合性能的吸波材料。

该课题研究为制备结构功能一体化的高性能陶瓷气凝胶提供了新方法和新思路。相信随着研究的深入，有望研发出新型结构功能一体化陶瓷气凝胶复合材料，可作为高性能隔热和吸波材料，有效解决电磁干扰问题，提高电子设备的稳定性。

参考文献

- [1] Sharma S, Parne S R, Panda S S S, et al. Progress in microwave absorbing materials: A critical review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2024, 327: 103143.
- [2] Feng J, Hou Y, Wang Y, et al. Synthesis of Hierarchical $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{RGO}$ Core - Shell Microspheres for Enhanced Electromagnetic Wave Absorption[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(16): 14103-14111.
- [3] Guo K-Y, Chen L, Yang G-J. Boosting electromagnetic wave absorption of Ti_3AlC_2 by improving effective electrical conductivity[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2023, 12(8): 1533-1546.
- [4] Zhao Z, Qing Y, Kong L, et al. Advancements in Microwave Absorption Motivated by Interdisciplinary Research[J]. *Advanced Materials*, 2023, 36(4): 2304182.
- [5] 邢原铭, 杨涛, 王恩会, 等. SiC 复合吸波材料的研究进展[J]. *复合材料学报*, 2023, 40: 4880-4892.
- [6] Jia X, Zhou Z, Guo D, et al. Low-density, large-sized $\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{SiOC}$ composite aerogels with excellent thermal insulation, microwave absorption, and thermostability[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(18): 33315-33324.
- [7] Nie Z, Feng Y, Hu X, et al. In situ-growth ultrathin hexagonal boron nitride /N-doped reduced graphene oxide composite aerogel for high performance of thermal insulation and electromagnetic wave absorption[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(22): 36080-36091.
- [8] Deng W, Zhi D, Li J, et al. Electromagnetic oscillation induced graphene-based aerogel microspheres with dual-chamber achieving high-performance broadband microwave absorption[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2024, 271: 111149.
- [9] 梁军芳. SiCN 先驱体陶瓷气凝胶复合材料的构筑及其吸波性能研究. [D] 郑州: 郑州大学, 2020.
- [10] Xie A, Wu F, Xu Z, et al. In situ preparation of ultralight three-dimensional polypyrrole/nano SiO_2 composite aerogels with enhanced electromagnetic absorption[J]. *Composites Science and Technology*, 2015, 117: 32-38.
- [11] Ye X, Yu H, Zheng K, et al. Synthesis and microwave absorption performance of heat-treated RF/SiO_2 aerogels[J]. *Defence Technology*, 2024, 34: 177-186.
- [12] Xiang Z, Huang C, Song Y, et al. Rational construction of hierarchical accordion-like $\text{Ni}@\text{porous carbon}$ nanocomposites derived from metal-organic frameworks with enhanced microwave absorption[J]. *Carbon*, 2020, 167: 364-377.
- [13] Yu H, Kou X, Zuo X, et al. Optimization of multiple attenuation mechanisms by cation

- p substitution in imidazolic MOFs-derived porous composites for superior broadband electromagnetic wave absorption[J].
- Journal of Materials Science & Technology*
- , 2024, 176: 176-187.
- [14] Xiong Y, Luo H, Nie Y, et al. Synergistic effect of silica coated porous rodlike nickel ferrite and multiwalled carbon nanotube with improved electromagnetic wave absorption performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 802: 364-372.
- [15] Xie X, Wang B, Wang Y, et al. Spinel structured MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Ni, Mn, Zn$) and their composites for microwave absorption: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131160.
- [16] Wang L, Wang Y, Lu J, et al. Electromagnetic Absorption by Magnetic Oxide Nanomaterials: A Review[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(24): 22611-22634.
- [17] Zheng W, Ye W, Yang P, et al. Recent Progress in Iron-Based Microwave Absorbing Composites: A Review and Prospective[J]. *Molecules*, 2022, 27(13): 4117.
- [18] Chang Q, Liang H, Shi B, et al. Microstructure induced dielectric loss in lightweight Fe_3O_4 foam for electromagnetic wave absorption[J]. *iScience*, 2022, 25(3): 103925.
- [19] Zhang Z, Liu X, Wang X, et al. Electromagnetic and microwave absorption properties of $Fe - Sr_{0.8}La_{0.2}Fe_{11.8}Co_{0.2}O_{19}$ shell-core composites[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012, 324(13): 2177-2182.
- [20] Wang Z, Liu X, Zhang G, et al. Hierarchical porous structure for superior microwave absorption in biomass-derived carbon microcoils[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(22): 35885-35897.
- [21] Deng Y, Yang M, Liu Q, et al. Biologically Inspired Nanoporous PAN/PMMA/ β -CD Carbon Fibers for Efficient Microwave Absorption[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7(3): 3199-3209.
- [22] Ni L, Chen S, Jiang X, et al. Anisotropic electromagnetic wave absorption performance of Polyimide/multi-walled carbon nanotubes composite aerogels with aligned slit-like channels structure[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 154: 106781.
- [23] Su X, Wang J, Han M, et al. Broadband electromagnetic wave absorption using pure carbon aerogel by synergistically modulating propagation path and carbonization degree[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 652: 780-788.
- [24] Zhang H, Liu H, Tang J, et al. Ultralight $\alpha - Si_3N_{4w}/SiC$ foam ceramics with superior microwave absorption performance in X- and Ku-bands[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 947: 169599.
- [25] Zhang M, Zheng J, Liang L, et al. Preparation and microwave absorption properties of Ag-doped $BaTiO_3$ nanocomposites[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014, 368:

- 198-201.
- [26] Xu B, He Q, Wang Y, et al. Hollow porous Ni@SiC nanospheres for enhancing electromagnetic wave absorption[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(13): 21335-21345.
- [27] Lin X, Long Z, Jiang L, et al. 3D printed crack-free SiOC(Fe) structures with pyrolysis-induced carbon nanowires for enhanced wave absorption performance[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(20): 33205-33213.
- [28] Liu M, Miao Y, Wang G, et al. Polymer-derived Ni_xSi_y/Graphene/SiCN composite ceramics with enhanced electromagnetic wave absorption performance[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(17): 28233-28245.
- [29] Ge C, Wang W, Liu G, et al. Research Progress on Modulation of Electromagnetic Performance through Micro-nanostructure Design[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, 39(8): 853.
- [30] Qiang C, Xu J, Zhang Z, et al. Magnetic properties and microwave absorption properties of carbon fibers coated by Fe₃O₄ nanoparticles[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 506(1): 93-97.
- [31] Qiao M, Lei X, Ma Y, et al. Dependency of tunable microwave absorption performance on morphology-controlled hierarchical shells for core-shell Fe₃O₄@MnO₂ composite microspheres[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 304: 552-562.
- [32] Hou Y, Cheng L, Zhang Y, et al. SiC Nanofiber Mat: A Broad-Band Microwave Absorber, and the Alignment Effect[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(49): 43072-43080.
- [33] Jian X, Chen X, Zhou Z, et al. Remarkably improvement in microwave absorption by cloaking a micro-scaled tetrapod hollow with helical carbon nanofibers[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(5): 3024-3031.
- [34] Li B, Mao B, Huang H, et al. Synthesis and microwave absorption properties of bamboo-like β -SiC nanowires[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2020, 17(4): 1869-1881.
- [35] Hao Y, Leng Z, Yu C, et al. Ultra-lightweight hollow bowl-like carbon as microwave absorber owning broad band and low filler loading[J]. *Carbon*, 2023, 212: 118156.
- [36] 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.
- [37] Zhang L, Tang Z, Rogers T, et al. Synthesis and electromagnetic wave absorbing properties of a polymer-derived SiBNC ceramic aerogel[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(13): 18984-18990.
- [38] 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(Z1): 1-98.
- [39] Dai D, Lan X, Wu L, et al. Designed fabrication of lightweight SiC/Si₃N₄ aerogels for enhanced electromagnetic wave absorption and thermal insulation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 901: 163651.
 - [40] Wang Z, Zhao H, Dai D, et al. Ultralight, tunable monolithic SiC aerogel for electromagnetic absorption with broad absorption band[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(18): 26416-26424.
 - [41] Dai D, Lan X, Wang Z. Hierarchical carbon fiber reinforced SiC/C aerogels with efficient electromagnetic wave absorption properties[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2023, 248: 110376.
 - [42] Xu G, Hu K, Zhou R, et al. DLP – printable hyperbranched polyborosilazane for microwave absorbing SiBCN(O) ceramic metastructure[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(1): 781-790.
 - [43] Guo P, Su L, Peng K, et al. Additive Manufacturing of Resilient SiC Nanowire Aerogels[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(4): 6625-6633.
 - [44] Wang L, Feng J, Luo Y, et al. Three-Dimensional-Printed Silica Aerogels for Thermal Insulation by Directly Writing Temperature-Induced Solidifiable Inks[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(34): 40964-40975.
 - [45] Hasan M F, Zhang L. Recent Advances in Aerogel Materials from Electrospun Nanofibers: A Review[J]. *Fibers and Polymers*, 2023, 24(5): 1553-1572.
 - [46] Cheng X, Liu Y-T, Si Y, et al. Direct synthesis of highly stretchable ceramic nanofibrous aerogels via 3D reaction electrospinning[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 1-8.
 - [47] An Z, Ye C, Zhang R, et al. Flexible and recoverable SiC nanofiber aerogels for electromagnetic wave absorption[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(17): 22793-22801.
 - [48] Gao L, Jiang D, Wu Z, et al. Emerging fabrication of ceramic nanofiber aerogel with the application in high-temperature thermal insulation, environment, and electromagnetic wave absorption[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2024, 302(8): 1169-1200.
 - [49] Ren B, Liu J, Rong Y, et al. Nanofibrous Aerogel Bulk Assembled by Cross-Linked SiC/SiO_x Core – Shell Nanofibers with Multifunctionality and Temperature-Invariant Hyperelasticity[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(10): 11603-11612.
 - [50] Song L, Fan B, Chen Y, et al. Multifunctional SiC nanofiber aerogel with superior electromagnetic wave absorption[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(17): 25140-25150.
 - [51] Yajima S, Hayashi J, Omori M. Development of a silicon carbide fibre with high tensile strength[J]. *Nature*, 1976, 261(5562): 683-685.
 - [52] Ionescu E, Kleebe H-J, Riedel R. Silicon-containing polymer-derived ceramic nanocomposites (PDC-NCs): preparative approaches and properties[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(15): 5032.

- [53] Ye F, Zhang L, Yin X, et al. Dielectric and EMW absorbing properties of PDCs-SiBCN annealed at different temperatures[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33(8): 1469-1477.
- [54] Li Q, Yin X, Duan W, et al. Improved dielectric properties of PDCs-SiCN by in-situ fabricated nano-structured carbons[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(4): 1243-1251.
- [55] Wang Y, Luo C, Wu Y, 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.
- [56] Han M, Yin X, Duan W, et al. Hierarchical graphene/SiC nanowire networks in polymer-derived ceramics with enhanced electromagnetic wave absorbing capability[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(11): 2695-2703.
- [57] Zera E, Campostrini R, Aravind P R, et al. Novel SiC/C Aerogels Through Pyrolysis of Polycarbosilane Precursors[J]. Advanced Engineering Materials, 2014, 16(6): 814-819.
- [58] Yang H, Li C, Yue X, et al. New BN/SiOC aerogel composites fabricated by the sol-gel method with excellent thermal insulation performance at high temperature[J]. Materials & Design, 2020, 185: 108217.
- [59] Zera E, Brancaccio E, Tognana L, et al. Reactive Atmosphere Synthesis of Polymer - Derived Si - O - C - N Aerogels and Their Cr Adsorption from Aqueous Solutions[J]. Advanced Engineering Materials, 2018, 1701130: 1-9.
- [60] Vakifahmetoglu C, Semerci T, Gurlo A, et al. Polymer derived ceramic aerogels[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2021, 25(4): 100936.
- [61] Jiang J, Yan L, Xue Y, et al. Lightweight and thermally insulating polymer-derived SiBCN/SiC_{nw} ceramic aerogel with enhanced electromagnetic wave absorbing performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 482: 148878.
- [62] Chu P, Liu H, Li Y, et al. Synthesis of SiC - TiO₂ hybrid aerogel via supercritical drying combined PDCs route[J]. Ceramics International, 2016, 42(15): 17053-17058.
- [63] Liu D, Zhou Z, Wang Y, et al. Preparation and characterization of polymer-derived SiC ceramic aerogels toward excellent electromagnetic wave absorption properties[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 19: 507-519.
- [64] Zhao W, Shao G, Jiang M, et al. Ultralight polymer-derived ceramic aerogels with wide bandwidth and effective electromagnetic absorption properties[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(13): 3973-3980.
- [65] Shao G, Liang J, Zhao W, et al. Co decorated polymer-derived SiCN ceramic aerogel composites with ultrabroad microwave absorption performance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 813: 152007.

- [66] Duan W, Yin X, Li Q, et al. Synthesis and microwave absorption properties of SiC nanowires reinforced SiOC ceramic[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34(2): 257-266.
- [67] Zhou C, Li S, Yu Z. Polymer - derived $\text{Fe}_x\text{Si}_y/\text{SiC}@\text{SiOC}$ ceramic nanocomposites with tunable microwave absorption behavior[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2021, 19(2): 813-827.
- [68] Yu Z, Chen T, Du H, et al. Single-source-precursor derived SiOC ceramics with in-situ formed CNTs and core - shell structured $\text{CoSi}@\text{C}$ nanoparticles towards excellent electromagnetic wave absorption properties[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2023, 12(6): 1119-1135.
- [69] Feng Y, Guo X, Gong H, et al. The influence of carbon materials on the absorption performance of polymer-derived SiCN ceramics in X-band[J]. Ceramics International, 2018, 44(13): 15686-15689.
- [70] 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(5): 1635-1644.
- [71] Liu Y, Feng Y, Gong H, et al. Microwave absorbing performance of polymer-derived SiCN (Ni) ceramics prepared from different nickel sources[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 749: 620-627.
- [72] Ren F, Yin X, Mo R, et al. Hierarchical carbon nanowires network modified PDCs-SiCN with improved microwave absorption performance[J]. Ceramics International, 2019, 45(11): 14238-14248.
- [73] Yang J, Wen Q, Feng B, et al. Microstructural evolution and electromagnetic wave absorbing performance of single-source-precursor-synthesized SiCuCN -based ceramic nanocomposites[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2023, 12(7): 1299-1316.
- [74] 刘兴龙. 螺旋碳线圈基吸波材料的设计与性能研究. [D] 芜湖: 安徽工程大学, 2023.
- [75] Zia F, Zia K M, Nazli Z-i-H, et al. Preparation of hydroxyethyl cellulose/halloysite nanotubes graft polylactic acid-based polyurethane bionanocomposites[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 153: 591-599.
- [76] 赵婉瑜. 聚合物先驱体陶瓷气凝胶的吸波性能调控及机理研究. [D] 郑州: 郑州大学, 2018.
- [77] Liang C, Wang Z. Eggplant-derived SiC aerogels with high-performance electromagnetic wave absorption and thermal insulation properties[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 373: 598-605.
- [78] Ge Y, Shah Z H, Lin X-J, et al. Highly Efficient Pt Decorated CoCu Bimetallic Nanoparticles Protected in Silica for Hydrogen Production from Ammonia - Borane[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 5(2): 1675-1684.

-
- [79] Liu J, Wang G, Liu C, et al. Novel lightweight and efficient electromagnetic waves absorbing performance of biomass porous carbon/polymer-derived composite ceramics[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(9): 13742-13751.
 - [80] Xu B, He Q, Wang Y, et al. Novel accordion-like structure of SiC/C composites for enhanced electromagnetic wave absorption[J]. *Carbon*, 2023, 215: 118470.
 - [81] 张露莎. 耐高温 SiBNC 陶瓷气凝胶的制备及其吸波性能研究. [D] 上海: 东华大学, 2021.
 - [82] Hou J, Jiang K, Wei R, et al. Popcorn-Derived Porous Carbon Flakes with an Ultrahigh Specific Surface Area for Superior Performance Supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(36): 30626-30634.
 - [83] Liu D, Shi B, Wang C, et al. Polymer-derived SiC ceramic aerogels with in-situ growth of SiC nanowires[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(7): 9157-9163.
 - [84] Liu L, He P, Zhou K, et al. Microwave absorption properties of carbon fibers with carbon coils of different morphologies (double microcoils and single nanocoils) grown on them[J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49(12): 4379-4386.
 - [85] Hou S, Wang Y, Gao F, et al. A novel approach to electromagnetic wave absorbing material design: Utilizing nano-antenna arrays for efficient electromagnetic wave capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 471: 144779.
 - [86] Wang Y, Man Q, Zhu S, et al. Fe/Co decorated C@CNTs derived from bimetallic metal-organic-framework for microwave absorption with wide bandwidth[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 967: 171645.
 - [87] 刘仁虎, 王雪飞, 张永刚, 等. 聚丙烯腈热稳定化纤维在碳化过程中的结构变化研究[J]. *合成纤维工业*, 2016, 39(4): 9.
 - [88] Luo P, Liu L, Xu W, et al. Preparation and characterization of aminated hyaluronic acid/oxidized hydroxyethyl cellulose hydrogel[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 199: 170-177.
 - [89] Lu Z, Huang J, E S, et al. All cellulose composites prepared by hydroxyethyl cellulose and cellulose nanocrystals through the crosslink of polyisocyanate[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 250: 116919.
 - [90] Ju A, Guang S, Xu H. Effect of comonomer structure on the stabilization and spinnability of polyacrylonitrile copolymers[J]. *Carbon*, 2013, 54: 323-335.
 - [91] Chahal S, Hussain F S J, Kumar A, et al. Fabrication, characterization and in vitro biocompatibility of electrospun hydroxyethyl cellulose/poly (vinyl) alcohol nanofibrous composite biomaterial for bone tissue engineering[J]. *Chemical Engineering Science*, 2016, 144: 17-29.

- [92] Al-Kahtani A A, Sherigara B S. Controlled release of diclofenac sodium through acrylamide grafted hydroxyethyl cellulose and sodium alginate[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 104: 151-157.
- [93] Ju A, Guang S, Xu H. A high performance carbon fiber precursor containing ultra-high molecular weight acrylonitrile copolymer: preparation and properties[J]. Journal of Polymer Research, 2014, 21(10): 569.
- [94] Wang H, Wang W, Wang H, et al. Improving Supercapacitance of Electrospun Carbon Nanofibers through Increasing Micropores and Microporous Surface Area[J]. Advanced Materials Interfaces, 2019, 6(6): 1801900.
- [95] 丁文皓, 于名讯, 朱洪立, 等. 含有短切导电纤维聚氨酯泡沫塑料的吸波性能研究[J]. 工程塑料应用, 2007, 35(11): 20-22.
- [96] 程明, 刘柳, 蒋文良, 等. 碳纤维复合吸波材料研究进展[J]. 化工新材料, 2024, 52(8): 51.
- [97] Yang F, Hu G, He H, et al. Effect of amorphous carbon on the tensile behavior of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fibers[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(11): 8800-8813.
- [98] Du B, Hong C, Wang A, et al. Preparation and structural evolution of SiOC preceramic aerogel during high-temperature treatment[J]. Ceramics International, 2018, 44(1): 563-570.
- [99] Wang Z, Wei R, Gu J, et al. Ultralight, highly compressible and fire-retardant graphene aerogel with self-adjustable electromagnetic wave absorption[J]. Carbon, 2018, 139: 1126-1135.
- [100] Cui J, Cueto C, Bien C, et al. Robust polymer foams from 2-hydroxyethyl cellulose: Fabrication, stability, and chemical functionalization[J]. Polymer, 2022, 256: 125131.
- [101] Du B, Liu Y, Chen Y, et al. Rational design of carbon-rich silicon oxycarbide nanospheres for high-performance microwave absorbers[J]. Carbon, 2023, 202: 213-224.
- [102] 赵大方, 李效东, 郑春满, 等. 采用聚硅碳硅烷与乙酰丙酮铝合成聚铝碳硅烷的机理[J]. 北京科技大学学报, 2007, 29(2): 130-134.
- [103] Vipin Vijay V, Sajeew L B, Anjana S, et al. “String and bead” model of copper modified polycarbosilane: synthesis and applications[J]. Journal of Materials Science, 2022, 57(26): 12393-12404.
- [104] 赵琳娜. 聚合物转化 SiC/C_f气凝胶的制备及其力/热性能研究. [D] 西安: 西安理工大学, 2022.
- [105] Xu B, He Q, Wang Y, et al. Ultralight and efficient microwave absorption of SiC/SiO₂ ceramic aerogels derived from biomass[J]. Ceramics International, 2023, 49(18): 30125-30136.

攻读硕士学位期间研究成果

1. 云飞虎, 周聪, 魏正亚, 方厦, 尹双, 陶锋, 左如忠.CMC/C/SiC 陶瓷气凝胶复合材料的制备及吸波性能调控[J].安徽工程大学学报
2. 周聪, 云飞虎, 魏正亚, 陈贵龙, 刘广奥, 左如忠, 碳/钴/碳化硅陶瓷复合气凝胶吸波材料及其制备方法和应用, 中国发明专利, 实审, 2024 年, 202410671500.1
3. 周聪, 刘广奥, 冯海鹏, 云飞虎, 左如忠, 一种低损耗 X9R 型无铅陶瓷电容器材料制备方法, 中国发明专利, 实审, 2023 年, 202311003767.5

致谢

时光荏苒，转眼间三年研究生生活即将结束。回首过往，思绪万千，有过成功的喜悦，亦有过失败的沮丧，有太多的人和事值得记忆。首先，衷心感谢我的导师周聪副教授在我读研期间的谆谆教诲和悉心关怀。在我学习过程中，从论文选题，实验设计和实验指导，到论文的撰写与修改，每一个环节都无不凝聚着老师的汗水和心血。周老师开拓创新的科学思维、严谨的治学态度、精益求精的工作作风给我留下了深刻的印象，让我受益良多，自己的科研能力有了极大的提升。在此，谨向老师致以衷心的感谢和崇高的敬意。

感谢先进陶瓷研究中心诸位老师给予的指导与帮助，感谢胡如国老师在校外实践方面的指导。感谢冯海鹏、刘广奥、来龙杰等师兄在课题研究初期对我实验操作、数据分析处理等技能的指导。感谢陈贵龙、魏正亚、朱金雨师弟师妹给予的帮助。感谢先进陶瓷研究中心、307 新能源材料实验室、319 碳材料研究室各位同学在实验中给予的帮助。感谢室友戴必胜、吴俊杰、谢国文在生活中的帮助与陪伴。最后，感谢父母及家人在读研期间给予的关爱与支持。