

聚合物先驱体转化陶瓷材料3D打印及其电磁波吸收性能

苏茹月 王文清 陈婧祎 李营 何汝杰

3D printing of precursor derived ceramics and their electromagnetic wave absorption properties

SU Ruyue, WANG Wenqing, CHEN Jingyi, LI Ying, HE Rujie

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20241127.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

聚合物转化SiBN系陶瓷组分对其热稳定性及电磁透波性能的影响

Effect of polymer derived SiBN ceramic components on thermal stability and electromagnetic wave transparency

复合材料学报. 2023, 40(11): 6416–6429 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230706.001>

聚合物基吸波导热复合材料的研究进展

Research progress of polymer-based wave-absorbing and heat-conducting composites

复合材料学报. 2024, 41(12): 6178–6192 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240918.003>

3D打印制备碳纳米管/环氧树脂电磁屏蔽复合材料

3D-printed carbon nanotubes/epoxy composites for efficient electromagnetic interference shielding

复合材料学报. 2019, 36(1): 1–6 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180511.002>

煤气化细灰理化性质及其电磁波吸收性能

Physicochemical properties and electromagnetic wave absorption performance of coal gasification fine ash

复合材料学报. 2024, 41(5): 2559–2574 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231026.001>

二氧化钛陶瓷浆料的制备及其直写成型3D打印

Preparation of titanium dioxide ceramic slurry and its 3D printing for direct-ink-writing

复合材料学报. 2022, 39(7): 3510–3517 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210817.001>

导热吸波一体化材料的研究进展

Research progress of integrated materials for heat conduction and electromagnetic wave absorption

复合材料学报. 2024, 41(5): 2308–2320 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231115.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20241127.002

聚合物先驱体转化陶瓷材料 3D 打印 及其电磁波吸收性能



分享本文

苏茹月, 王文清, 陈婧祎, 李莹, 何汝杰*

(北京理工大学 先进结构技术研究院, 北京 100081)

摘要: 电磁波吸收材料在电磁污染、军事作战领域具有十分重要的意义。近年来, 聚合物先驱体转化陶瓷 (PDC) 由于其温和的制备条件以及优异的电磁波吸收、力学、耐温性、抗氧化性等性能受到研究者的广泛关注。为了实现 PDC 复杂异型结构高精度成型, 先进 3D 打印技术逐渐在该领域得到广泛关注与应用。通过对先驱体聚合物的组成及结构进行设计和制备, 能够得到具有宽频、高吸收或兼具多种功能的 PDC 电磁波吸收材料, 这为新型高性能电磁波吸收材料带来新的发展方向。本文首先对 PDC 的结构特点及制备工艺进行了总结; 之后, 重点对 PDC 的材料挤出 3D 打印及光固化 3D 打印研究进展进行了系统总结。最后, 本文全面综述了 PDC 在电磁波吸收领域的研究现状, 并对未来发展方向提出展望, 为今后 PDC 吸波材料的研究提供了参考。

关键词: 聚合物先驱体; 陶瓷; 3D 打印; 电磁波吸收; 多功能

中图分类号: TB321; TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)07-3573-19

3D printing of precursor derived ceramics and their electromagnetic wave absorption properties

SU Ruyue, WANG Wenqing, CHEN Jingyi, LI Ying, HE Rujie*

(Institute of Advanced Structure Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Electromagnetic wave (EMW) absorbing materials have shown great significance in the fields of electromagnetic pollution and military operations. In recent years, precursor-derived ceramics (PDC) have been widely concerned due to their mild preparation conditions and excellent EMW absorption, mechanics, temperature resistance, and oxidation resistance properties. To achieve high-precision molding of PDC with controlled structures, advanced 3D printing technology has gradually attracted attention and is being applied. PDC EMW absorbing materials that presented wide bandwidth and high absorption properties or multiple functions were obtained by designing their composition and structure. This brings new development directions for novel high-performance EMW absorbing materials. Here, the structural characteristics and preparation process of PDC were reviewed. Afterwards, a systematic summary was conducted on the research progress of PDC material extrusion (ME) 3D printing technology and photopolymerization (VPP) 3D printing technology. Finally, the research progress of PDC EMW absorption materials was comprehensively reviewed and the perspective on future directions was also been discussed. The review is expected to provide reference for future research on PDC EMW absorbing materials.

Keywords: precursor; ceramics; 3D printing; electromagnetic wave absorption; multifunction

收稿日期: 2024-10-23; 修回日期: 2024-11-18; 录用日期: 2024-11-20; 网络首发时间: 2024-11-27 14:38:37

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20241127.002>

基金项目: 国家自然科学基金 (52275310)

National Natural Science Foundation of China (52275310)

通信作者: 何汝杰, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为陶瓷及其复合材料的 3D 打印与应用研究 E-mail: herujie@bit.edu.cn

引用格式: 苏茹月, 王文清, 陈婧祎, 等. 聚合物先驱体转化陶瓷材料 3D 打印及其电磁波吸收性能 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(7): 3573-3591.

SU Ruyue, WANG Wenqing, CHEN Jingyi, et al. 3D printing of precursor derived ceramics and their electromagnetic wave absorption properties[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(7): 3573-3591(in Chinese).

随着无线通信技术和雷达探测技术的发展,电子产品在给人类带来便利的同时,也造成了日益严重的电磁波污染;在军事方面,吸波材料在飞行器隐身等方面发挥了极其重要的作用,需要开发电磁波吸收材料来消耗电磁波,以提高军事作战能力或减缓电磁污染。目前,已开发的吸波材料种类繁多,包括碳基材料^[1-2]、磁性金属^[3-4]、介电陶瓷^[5]等。其中,陶瓷材料可以作为性能优异的电磁波吸收材料,与其他种类吸波材料相比,其耐温性高、且高温下电磁波吸收性能稳定,部分陶瓷材料还表现出优异的抗氧化性能,因此极具应用潜能^[6-7]。

然而,在制备陶瓷材料或结构时,常需要加入烧结助剂,且烧结温度高(>1 600℃),严苛的工艺条件一定程度上限制了陶瓷吸波材料的应用^[8-10]。Yajima 等^[11]首次提出了先驱体转化陶瓷的制备工艺,为陶瓷材料制备方法带来了新的路径。先驱体转化陶瓷(PDC)^[12-14]是通过将液态有机先驱体直接固化裂解,转化为无机陶瓷材料。裂解温度通常较低(800~1 400℃),且制备工艺简单,近年来受到了研究者的广泛关注。

实际应用中,常需要具有一定整体尺寸或特定结构的陶瓷结构。而在热解过程中,先驱体聚合物往往发生较大的体积收缩和质量损失,因此难以得到特定形状或结构的 PDC。传统 PDC 的成型通常是通过热压烧结、等离子体等烧结技术实现,虽能制备出块体陶瓷结构,却难以得到复杂结构的陶瓷^[15]。3D 打印技术能够在较高的精度下实现复杂异型结构一体化成型,为 PDC 成型带来新的技术^[16-18]。

本文首先按陶瓷组成将 PDC 分为二元、三元、四元及多元体系,对 PDC 的结构特点及制备工艺进行了总结,论文概述图如图 1 所示。之后,重

点对 PDC 的挤出式 3D 打印及光固化 3D 打印技术研究进展进行了介绍。最后,本文全面综述了 PDC 在电磁波吸收领域中的研究现状,并对未来发展方向提出展望,旨在为今后 PDC 在电磁波吸收领域的研究方向提供参考或带来新的启发。

1 聚合物先驱体转化陶瓷材料分类

1.1 二元体系聚合物先驱体转化陶瓷

二元体系聚合物先驱体转化陶瓷主要包括 SiC、Si₃N₄、ZrB₂ 等,分别通过热解聚碳硅烷(PCS)、聚氮硅烷(PSN)或聚硼氮烷(PBN)制备,其中研究较多的是 SiC 陶瓷。1976 年,日本东北大学 Yajima 团队^[11]首次以 PCS 为前体,经熔融纺丝和热解过程后得到 SiC 纤维,开辟了 PDC 材料的新领域。在此之后,以 PCS 为先驱体来制备 SiC 陶瓷的方法得到广泛研究与发展,除 SiC 纤维外, SiC 块体及 SiC 复合材料的研究也取得很大的进展^[19]。

PDC-SiC 陶瓷是将 PCS 先驱体在高温下热解后得到。PCS 先驱体是一大类材料,其侧链基团和分子量各不相同,包括聚甲基硅烷、聚乙烯硅烷等,其结构式如图 2(a) 所示。将具有不同化学结构的聚碳硅烷混合也能得到 SiC 先驱体溶液,有研究者^[20]在真空下,将商业化的聚碳硅烷 SMP-10、SMP-877、SMP-730 于 160℃ 或 230℃ 加热,经 250~1 600℃ 热解后制备出 SiC。研究表明^[21],聚合物在热解过程中经历了交联、聚合物降解、陶瓷化、结晶的过程。如图 2(b) 所示,PCS 前体通常在室温~300℃ 发生交联并从液体转变为固体;300~800℃ 聚合物发生降解转化为陶瓷并释放出小分子气体,与此同时发生键断裂和脱氢反应,导致化学键的重新排列,形成新的 Si—C 和 C—C 键,聚合物从有机物转化为无机物;800~1 000℃ 非晶 SiC 逐渐成核,陶瓷转化过程完成。温度>1 000℃ 时,非晶态 SiC 转变为立方结构的 β-SiC 纳米晶,在 1 200℃ 下结晶明显可见。在>1 250℃ 时,随着石墨层的增加 C 簇尺寸增加,此外, SiC 晶粒长大,非晶相减少;与此同时 SiC 晶粒生长受到 C 网络的阻碍,过量 C 的量决定了整个基体的绝缘或半导体性质。当温度≥1 400℃ 时,部分 β-SiC 逐渐转变为 α-SiC。

聚合物在热解过程中的分解反应,造成热解后其体积收缩,陶瓷产率通常较低;通过添加金属离子、金属粉、碳粉等作为活性或被动填料,能够减小 PCS 热解过程中的体积收缩并提高陶瓷

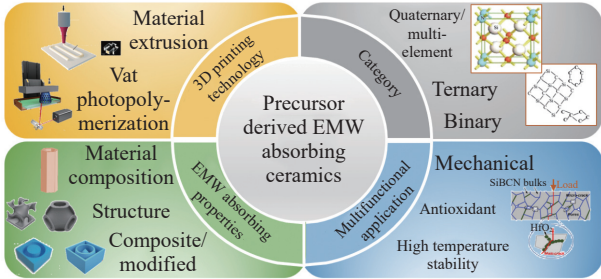
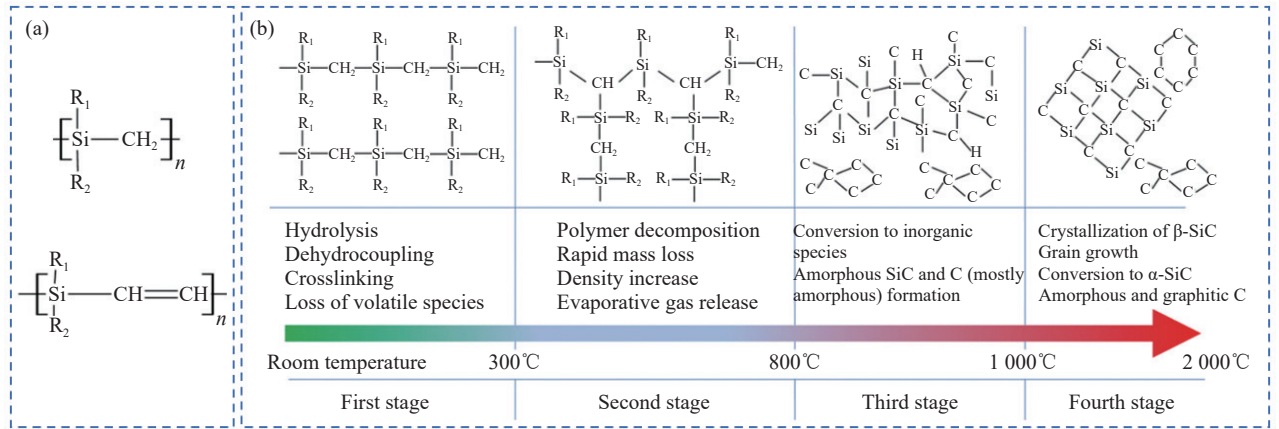


图 1 先驱体转化陶瓷(PDC)电磁吸波(EMW)材料概述

Fig. 1 Overview of precursor-derived ceramics (PDC) electromagnetic wave (EMW) absorbing materials



R₁ and R₂ refer to side chain groups with the same or different structures, such as hydrogen, methyl, vinyl, phenyl, etc.

图2 (a) 聚碳硅烷 (PCS) 的化学结构单元; (b) PCS 先驱体转化为 SiC 的热解过程^[21]

Fig. 2 (a) Chemical structural of polycarbosilane (PCS); (b) Pyrolysis conversion process of PCS precursor to SiC^[21]

产率。中国科学院黄庆等^[22] 在聚合物先驱体中添加 Si 纳米粉, 热解过程中其通过消耗聚碳硅烷中的残余碳, 使得陶瓷产率从 72% 提高至 81.8%, 同时, 也使 C/Si 原子比从 1.14 降低至 0.99, 减小了 SiC 中游离态碳的含量。厦门大学姚荣迁等^[23] 在聚碳硅烷-乙烯基三乙氧基硅氧烷-氧化石墨烯先驱体溶液中, 加入高强度的 SiC(rGO)_p 粉末, 得到的 3D-SiC(rGO)_{px} 陶瓷产量高达 94.5%, 热解收缩率减小至 5%。国防科技大学王小宙等^[24] 将聚氧化钪与聚甲基硅氧烷等混合作为聚合物先驱体, 1 600℃ 热解后得到 HfC-SiC 陶瓷, 陶瓷产率提高至 77.8wt%。

1.2 三元体系先驱体转化陶瓷

三元体系先驱体陶瓷主要包括 SiCN、SiOC、SiBN、SiBC、BCN 等, 典型的几种三元陶瓷晶体结构如图 3(a) 所示^[25]。其中, PDC-SiOC 是以聚硅氧烷 (PSO) 为先驱体, 经固化热解后得到^[26]。SiOC 陶瓷中, Si 原子同时和 C 和 O 原子相连, 其结构如图 3(b) 所示^[15]。特殊的结构使 SiOC 陶瓷具有优异的热稳定性、抗氧化性、抗烧蚀和高温抗蠕变性, 其结构中游离碳含量的降低, 使其抗氧化性提高^[27]。在热解过程中, SiOC 陶瓷在 1 300℃ 左右发生碳热还原反应而造成材料分解; 非晶态 SiOC 陶瓷在热解过程中发生相分离, 转变为 SiO₄、SiC 和富 C 相, 并析出 SiC 晶体; 随着热处理温度的升高, 由于发生相分离和碳热还原反应, 产生更多的 SiC 晶体。

PDC-SiCN 是以聚氮硅烷 (PSZ/PSN) 为先驱体, 交联固化并高温裂解后得到的^[28]。热解温度低于

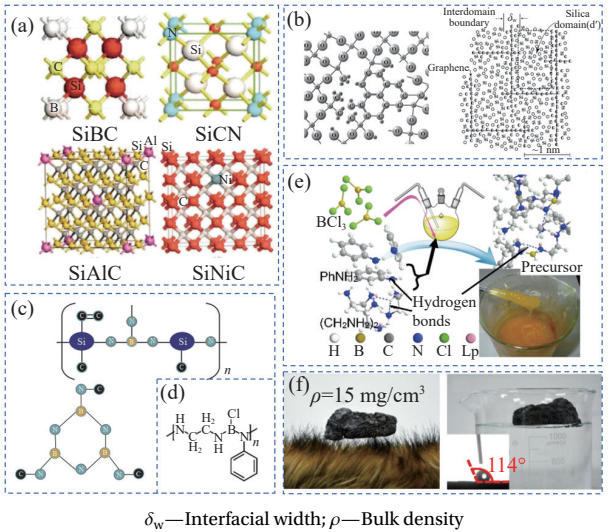


图3 (a) 几种典型三元陶瓷的晶体结构^[25]; (b) SiOC 无序结构示意图及脚手架结构模型^[15]; (c) 文献报道的聚硼氮硅烷先驱体结构式^[29]; 经氯化硼、己二胺和苯胺化学反应得到的 BCN 先驱体 ((d), (e)) 及热解后得到的轻质 PDC-BCN 陶瓷 ((f))^[31]

Fig. 3 (a) Crystal structures of typical ternary ceramics^[25]; (b) Schematic diagram of SiOC disordered structure and scaffold structure model^[15]; (c) Chemical structure of polyboro-nitride silane reported in literature^[29]; BCN precursor obtained by chemical reaction of boron chloride, hexamethylenediamine, and aniline ((d), (e)) and pyrolyzed lightweight PDC-BCN ceramics ((f))^[31]

1 500℃ 时, 主要由非晶态 SiCN 组成, 热解温度升高后, 其结构中开始形成 Si₃N₄ 和 SiC 纳米晶, 自由态碳也发生石墨化。

PDC-SiBN 以聚硼氮硅烷 (PBSZ) 为先驱体得到, 先驱体种类会影响其结构组成, 最终改变其物理性能, 文献报道的 PBSZ 先驱体结构式如图 3(c) 所示。西北工业大学刘诗栋团队^[29] 分别以 PBSZ、三甲胺环硼氮烷 (PBN) 及其混合物为先驱

体，在 NH₃ 氛围下 900~1 500℃ 裂解后得到 PDC-SiBN 陶瓷。结果表明，裂解后的陶瓷中形成了 Si—N—O 结构，并随着热解温度升高分解为 BN。先驱体组分的改变对 PDC-SiBN 元素组成形式及含量造成影响，最终影响其热稳定性及电磁波透波性能。

此外，还有研究者对 PDC-BCN 陶瓷进行了研究。马克斯-普朗克金属研究所的 Bill 等^[30] 使用二氮己环硼烷 (BH₃·C₄H₁₀N₂) 和氨硼烷络合物 (BH₃·C₅H₅N) 作为单元先驱体，制备出 BCN 陶瓷。哈尔滨工业大学黄小萧等^[31] 以氯化硼、己二胺、苯胺为单体，经化学反应后得到先驱体聚合物，如图 3(d)~3(f) 所示，热解后得到密度较低的疏水 h-BCN (15 mg/m³)，能够被用作性能优异的电磁波吸收材料。

1.3 四元及多元体系先驱体转化陶瓷

将不同的碳化物或氮化物先驱体混合并热解，可以得到多元先驱体转化陶瓷材料，如 SiBCN、SiOCB、SiAlCN、SiOCN 等。20 世纪 90 年代，德国达姆施塔特工业大学 Riedel 团队^[32] 以 PBSZ 为先驱体制备出 SiBCN。他们发现将 B 元素引入陶瓷中可以提高其分解温度 (>2 000℃ 以上)。此后，众多研究者开展了含硼多元体系 PDC 的相关研究，其中研究较多的是 PDC-SiBCN 和 SiOCB。哈尔滨工业大学贾德昌团队^[33] 以液态 PBSZ 为先驱体制备 SiBCN，并对其结构演化及晶化行为进行了研究。他们将 PBSZ 于 150℃ 固化并于 1 000~1 700℃ 热解后得到 SiBCN，陶瓷产率 54%。结果表明，1 400℃ 以下热解时，其为无定型结构；此时 Si 原子主要通过 sp³ 杂化以 SiC₄ 和 SiC_{4-x}N_x 的结构形式存在；1 500℃ 以上时，出现 β-SiC 和 BN(C) 结晶；1 700℃ 以上 β-SiC 部分转化为 α-SiC。

SiBCN 陶瓷的组成物相主要包括 Si₃N₄、BN、SiC 和自由碳 (C_{free})，随先驱体合成与转化工艺不同而呈现不同的物相比比例和化学状态。已报道的 SiBCN 的先驱体有硼杂化聚硅氮烷、硅杂化聚硼氮烷、聚硼硅氮烷等。其中，硼杂化聚硅氮烷一般以 Si—N 为单元且 B/Si 原子比小于 1；硅杂化聚硼氮烷一般以 B₃N₃ 六元环为单元且 B/Si 原子比大于 1；聚硼硅氮烷一般以 Si—N—B 为单元，B/Si 原子比约为 1。

黄庆团队^[34] 以含聚乙烯硼的硅氮烷作为交联剂，在空气中与聚硅氮烷反应，得到不同结构的

交联聚硼硅氮烷 (CPBCS)，固化热解后得到具有不同元素组成的 SiBCN(O) 陶瓷 (图 4(a))。他们发现，热解温度在 800~1 400℃ 时 SiBCN(O) 陶瓷保持非晶态结构。此外，B 的存在，能够抑制其发生碳热还原反应。在空气氛围下高温加热时，SiBCN(O) 陶瓷结构中的 BC 或 BN(C) 被氧化成 B₂O₃，高温下 B₂O₃ 液化覆盖在陶瓷表面，阻碍了进一步氧化；此外，B₂O₃ 和玻璃态 SiO₂ 形成稳定的 SiO₂-B₂O₃ 二元熔体和硼硅酸盐玻璃，使其耐温性达到 1 600℃。

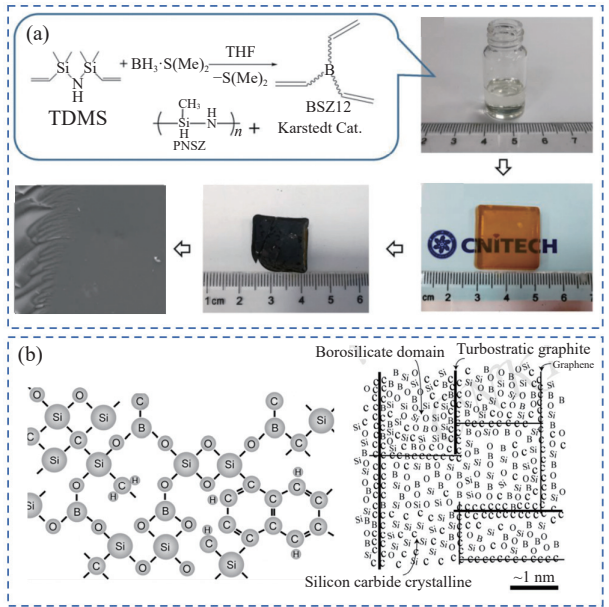


图 4 (a) 利用化学反应得到液态先驱体，固化并热解得到 SiBCN 陶瓷^[34]；
(b) SiOCB 陶瓷分子结构示意图及 SiOCB 陶瓷纳米晶示意图^[35]

Fig. 4 (a) The obtained liquid precursors by chemical reactions, and SiBCN ceramics obtained through curing and pyrolysis process^[34];
(b) Schematic diagram of SiOCB ceramic molecular structure and their nanocrystalline region^[35]

为提高 SiOC 的耐温性，研究者对其结构中掺杂 B 元素进行了大量研究。哈尔滨工业大学白宏伟^[35] 将硼酸加入聚甲基氢硅氧烷 (PMHS) 先驱体中，1 000℃ 裂解后，经分解、重排反应得到非晶态 SiOCB 陶瓷，陶瓷产率 80%~86%。结果表明，B 的引入增加了聚合物先驱体的交联程度。1 000℃ 热解后得到非晶态 SiOCB 陶瓷，其非晶态网络由随机混合的 SiO_xC_{4-x}、C_{free}、B(OSi)₃ 和 BC_xO_{3-x} 组成。热解温度升高后发生化学键重排反应为主的相分离过程，SiO_xC_{4-x} 和 BC_xO_{3-x} 单元减少，转变

为 SiC_4 和 $\text{B}(\text{OSi})_3$ 硼硅玻璃单元, 且伴随着 SiO_2 、 SiC 晶粒和乱层石墨结构的出现。热解后陶瓷的分子结构示意图和纳米晶示意图如图 4(b) 所示。并且热解温度升高有利于乱层石墨结构向着石墨晶体转变, 出现石墨微晶。此外, 有研究表明^[36], SiOCB 耐温性高于 SiOC 的主要原因是结构中形成的 $\text{B}(\text{OSi})_3$ 单元提高了 SiC 的结晶度。

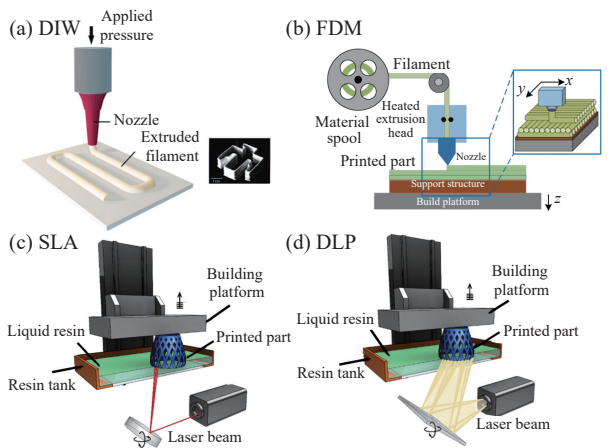
与 SiOC 相比, SiOCN 陶瓷具有更高的高温稳定性。 N 元素的加入提高了碳热还原反应温度。先驱体转化 SiOCN 陶瓷主要通过氧化裂解聚硅氮烷或将 SiOC 先驱体在 NH_3 氛围下裂解得到。白宏伟团队进一步^[35] 将四甲基环四硅氧烷 (D_4H) (含氢硅油) 作为 SiOC 的先驱体, 在其中加入烯丙胺作为 N 交联剂, 交联固化并高温裂解后得到 SiOCN 陶瓷。 $1\,000\,^\circ\text{C}$ 裂解得到的非晶态 SiOCN 陶瓷主要成分是 $\text{SiN}_x\text{O}_{4-x}$ 、 $\text{SiC}_y\text{O}_{4-y}$ 、 SiO_4 、 $\text{C}-\text{N}$ 及 C_{free} 结构单元。热解温度升高后, $\text{SiC}_y\text{O}_{4-y}$ 逐渐转变为 SiC_4 和 SiO_4 结构单元, 此外, 进入硅氧网络中的 N 元素含量不断增多 (SiN_3O 、 SiON_3), SiC 和 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 晶体析出, 而 $\text{C}-\text{N}$ 键逐渐消失。

除掺杂 B 原子外, 在先驱体中引入金属杂原子, 如 Al 、 Zr 、 Hf 、 Ti 等, 也能够提高材料的抗氧化性^[37-38]。东华大学刘勇团队^[39] 采用聚铝氮硅氧烷制备的 SiAlCN 陶瓷, 氧化速率较化学气相沉积 (CVD)- SiC 或 Si_3N_4 降低了一个数量级, 分析表明其中的适量金属 Al 阻碍了氧分子的扩散。此外, 黑龙江大学赵东宇团队^[40] 以聚甲基氢硅氧烷 (PMHS)、硼酸和铅酸正丙酯为先驱体, 制备出了 SiZrBOC 陶瓷, 其抗氧化性受先驱体组成影响, 当 B/Zr 原子比为 $2.5:1$ 时, SiZrBOC 抗氧化温度最高为 $1\,200\,^\circ\text{C}$ 。

2 3D 打印技术在聚合物先驱体转化陶瓷材料制备中的应用

先驱体转化陶瓷的成型, 通常是在聚合物热解后, 将陶瓷粉体经过等离子体烧结、热压烧结、等方式成型, 加工形状和精度仍然很有限。3D 打印技术能够实现复杂结构一体化成型, 根据原料形态不同, 如粉料、片材、带材、膏料、浆料, 可以分为选区激光烧结 (Selected laser sintering, SLS)、选区激光熔化 (Selected laser melting, SLM)、材料挤出 (Material extrusion, ME)、叠层制造 (Laminated object manufacturing, LOM)、光固化 (Vat photopolymerization, VPP) 等技术^[41]。适用

于 PDC 的 3D 打印技术通常包括挤出式 (图 5(a) 和图 5(b))^[42-43] 和光固化 3D 打印技术 (图 5(c) 和图 5(d))^[44], 将先驱体 3D 打印成型后再经高温裂解成陶瓷, 目前是先驱体转化陶瓷成型中的重要研究方向。



DIW—Direct ink writing; FDM—Fused deposition modeling; SLA—Stereolithography apparatus; DLP—Digital light process
图 5 ((a), (b)) 挤出 3D 打印原理示意图^[42-43]; ((c), (d)) 光固化 3D 打印原理示意图^[44]

Fig. 5 ((a), (b)) Schematic diagram of extrusion 3D printing^[42-43]; ((c), (d)) Vat photopolymerization 3D printing^[44]

2.1 材料挤出 3D 打印聚合物先驱体转化陶瓷

ME 打印技术包括墨水直写 (Direct ink writing, DIW)、熔融挤出成型 (Fused deposition modeling, FDM) 等, 打印装置分别如图 5(a) 和图 5(b) 所示, 打印过程通常是将陶瓷浆料或带材经喷头挤出后逐层打印成型, 分辨率在 $100\sim2\,000\,\mu\text{m}$ ^[45]。

在 ME 技术中, DIW 技术可以将先驱体聚合物作为墨水, 在计算机控制下, 打印喷嘴按照控制路径移动, 在压力驱动下将墨水逐层沉积, 得到聚合物坯体后经热解过程得到所需陶瓷结构^[46-47]。DIW 技术无需在喷嘴附加加热装置, 打印速度快, 且成型尺寸大, 装置简单。然而, 该技术对墨水流变性能要求较高, 控制墨水黏度, 以实现较好的成型性能仍是目前研究中的重要挑战。此外, 受喷嘴直径影响, 该技术的打印精度有限, 通常在几百微米, 打印结构表面光洁度差, 存在明显阶梯效应, 导致成型结构几何形状和力学性能存在各向异性。

中南大学张斗团队^[48] 将 SiC 粉末和 SiC 晶须作为填料加入聚碳硅烷 (PCS) 浆料中, 加入正己烷作为溶剂, 将混合后的墨水 3D 打印并热解后

得到了 SiC 陶瓷复合材料，如图 6(a) 所示。通过控制填料加入量，使聚合物热解过程中的收缩从 18.2% 降低至 10.6%，此外，其弯曲强度也从 3.1 MPa 提高至 21.3 MPa。厦门大学孙道恒团队^[49]以聚氮硅烷为先驱体，以二甲苯作为溶剂，在其中加入 In_2O_3 和 ITO 粉末后作为先驱体墨水，经 DIW 和 1 250℃ 热解后，制备出 PDC-SiN 基复合陶瓷，可用作高温热电偶。

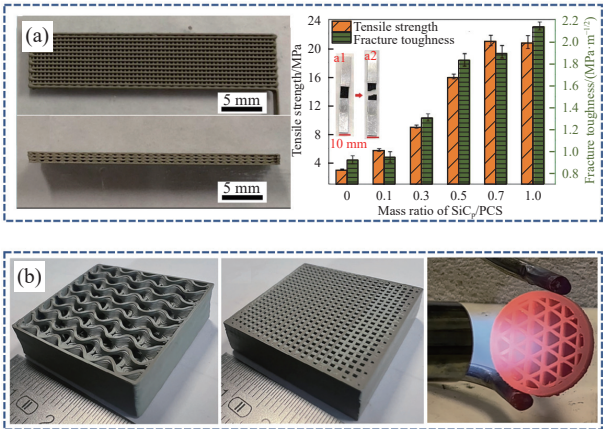


图 6 (a) 采用 DIW 技术制备出的 PDC-SiC 陶瓷^[48]; (b) 采用 FDM 技术制备出的 PDC-SiC 陶瓷^[53]

Fig. 6 (a) PDC-SiC ceramics fabricated by DIW^[48]; (b) PDC-SiC ceramics fabricated by FDM^[53]

FDM 技术是将先驱体聚合物膏料或热塑性长丝，通过加热喷嘴将聚合物沉积到平台上，由于平台温度较低，聚合物能够在平台上逐层成型，热解后得到陶瓷结构^[50-51]。与 DIW 技术类似，FDM 的打印精度较低，且存在阶梯效应。此外，由于打印过程中涉及加热过程，如何控制加热温度，以避免相邻层与层间的过度加热，使材料保持其几何形状仍是目前存在的技术难点^[52]。

法国利摩日大学 Cheype 团队^[53]采用 FDM 3D 打印技术，将 PCS、Si 及 SiC 填料混合成高黏度膏料，在 90℃ 下经挤出打印并热解后得到 SiC 陶瓷结构件，其结构如图 6(b) 所示，打印出的结构杆径或壁厚尺寸 <400 μm。此外，FDM 技术适用于制备碳纤维 (C_f) 增强陶瓷基复合物，研究者利用柔性水热碳涂层连续碳纤维，通过 FDM 和先驱体浸渍热解 (PIP) 技术制备出 $\text{C}_f/\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 复合材料。他们将预浸渍 ZrB_2 陶瓷浆料后的 C_f/ZrB_2 -聚己内酯 (PCL) 丝束，经 FDM 打印后得到 $\text{C}_f/\text{ZrB}_2\text{-PCL}$ 生坯，进一步浸渍 SiC 先驱体并热解后得到致密度复合陶瓷，弯曲强度达 (218.1 ± 21.3) MPa。

2.2 光固化 3D 打印聚合物先驱体转化陶瓷

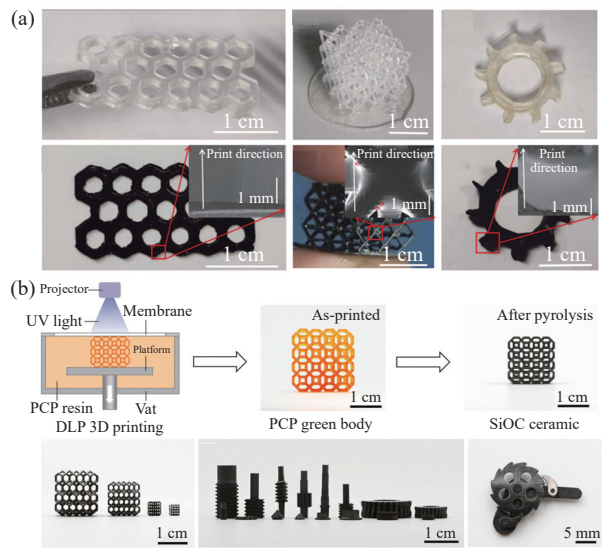
VPP 3D 打印技术是利用紫外光曝光光敏树脂使其固化成型的一种技术，其成型原理如图 5(c) 和图 5(d) 所示。成型过程如下，设计出三维模型并用切片软件处理后，利用精确控制的激光扫描器将激光按照设计的路径照射到光敏树脂表面，使特定区域的树脂固化在可升降成型台上，逐层固化后得到 3D 构件^[44]。该技术可以分为以点曝光为特征的立体光刻技术 (Stereolithography apparatus, SLA) 和以面曝光为主的数字光处理 (Digital light process, DLP) 3D 打印技术^[54-55]。其中，SLA 技术采用特定波长的激光束 (一般为 355 nm) 由点到线、由线到面的照射在光敏树脂表面，曝光特定时间后树脂在成型台上固化，成型台再移动一个片层的厚度，再次进行固化，由此往复，层层固化后得到 3D 结构。与 SLA 不同，DLP 技术采用特定波长的激光 (一般为 405 nm)，通过数字微镜元件 (DMD) 将图形数字光处理后，将二维图形面投影至光敏树脂表面，层层固化后得到 3D 结构。

通常，SLA 技术的成型精度较高，且成型尺寸较大，但对工艺系统的成熟度要求较高，需要激光装置与机械装置的良好配合。DLP 技术的成型速度更快，工艺难度低，但受激光投影面积的影响成型尺寸较小。总的来说，相比其他技术，光固化 3D 打印具有最高的打印精度 (10 nm~50 μm)，能实现从纳米尺度到微米尺度构件的精密制造，适用于聚合物、金属、陶瓷等多种材料 3D 制造，成型速度快。但其受浆料体系黏度、组成的影响较大，且系统造价昂贵。

光固化 3D 打印技术在陶瓷材料 3D 制造中应用广泛，传统陶瓷材料光固化 3D 打印技术是将陶瓷粉末与光敏树脂混合后再进行光固化，经高温烧结 (1 600℃ 以上) 后得到陶瓷构件，制备工艺存在众多限制。光固化时受陶瓷粉末粒径、粉末颜色的影响较大，且打印过程中陶瓷颗粒容易发生沉降造成结构组成不均匀。此外，在浆料体系中，通常需要加入烧结助剂，且烧结温度较高。

先驱体转化陶瓷在陶瓷材料光固化 3D 打印中极具优势，该技术是通过直接将聚合物先驱体光固化后，经热裂解得到陶瓷材料，受浆料体系的影响小，且能够均匀成型，热解温度低 (1 000~1 400℃)，制备工艺简单，适用于 SiC、SiCN、SiOC

等多种陶瓷的成型 (图 7)^[56-57]。在固化时通常需要加入光引发剂和光吸收剂对聚合物树脂的光固化性能进行调控,以达到适宜的固化厚度。适用于 SLA 及 DLP 光固化 3D 打印的常用光引发剂及其特征吸收波长如表 1 所示^[58]。



PCP—Preceramic polymer; DLP—Digital light process
图 7 经光固化 3D 打印及热解制备出的 PDC-SiCN (a)^[56] 及 PDC-SiOC 陶瓷构件 (b)^[57]

Fig. 7 PDC-SiCN (a)^[56] and PDC-SiOC (b)^[57] components obtained through vat photopolymerization (VPP) 3D printing and pyrolysis

表 1 常用光引发剂及特征吸收波长^[58]

Photoinitiator	Wavelength/nm
Benzoin dimethyl ether (DMPA)	197-301
Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl) phenyl phosphine oxide (819)	200-340
2,4,6-trimethylbenzoyl diphenyl phosphine oxide (TPO)	200-320

目前,可用于光固化 3D 打印的聚合物先驱体体系能够被分为 5 类^[59]:

(1) 巯基/乙烯基点击反应体系。有研究者利用巯基-乙烯基点击反应进行紫外光光固化,从而实现 3D 打印。美国休斯研究实验室 (HRL) Schaedler 团队^[17]将硫丙基-甲基硅氧烷和乙烯基-甲基硅氧烷混合,加入光引发剂和光吸收剂后进行光固化打印,经 1 000℃ 热解得到 SiOC 陶瓷;热解后结构件发生 42% 质量损失和 30% 体积收缩;

(2) 光敏基团改性聚合物先驱体。为实现聚合物的光固化,有研究者通过化学反应在聚合物链上接枝可光固化的丙烯酸基团^[60]。意大利帕多瓦

大学 Colombo 团队^[61]将 3-(三甲氧基硅烷)丙基丙烯酸酯 (TPSPM) 与甲基倍半硅氧烷 (MK) 粉末混合后,反应得到接枝丙烯酸酯光敏基团的硅氧烷陶瓷先驱体,加入光引发剂和光吸收剂后 3D 打印得到先驱体聚合物,1 000℃ 热解后得到 SiOC 陶瓷结构。南方科技大学葛琦团队^[57]采用 3-(三甲氧基硅烷)甲基丙烯酸丙酯 (TMSPM) 对聚硅氧烷树脂 (Silres 604、610 或 MK) 进行改性,以丙烯酸丁酯 (BA) 为稀释剂和单体,通过 DLP 光固化 3D 打印及热解制备 SiOC 陶瓷,陶瓷产率为 56.9%。BA 的加入有效降低了树脂体系黏度,使得光固化尺度低至 5 μm。此外,固化后树脂的弯曲强度也提高至 5 MPa;

(3) 可光固化聚合物先驱体和增强体体系。有研究者^[62]将 γ-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷 (KH-570) 先驱体在酸性条件下水解缩聚后,加入葡萄糖和光引发剂 819,经光固化打印并在 1 600℃ 高温烧结后得到孔隙率高的 SiC 陶瓷;

(4) 聚合物先驱体和光敏树脂体系。将聚合物先驱体直接与光敏树脂混合后,可直接进行光固化 3D 打印。Colombo 团队^[63]将陶瓷产率高的 Silres 601 和 H44 硅树脂与可光固化聚硅氧烷树脂 RC711 混合,之后加入光引发剂 Irgacure 819 和光吸收剂 E133,光固化并热解后得到 SiOC 陶瓷,线收缩率 42.4%~70.15%;

(5) 混合体系。国防科技大学胡海峰研究员^[58]采用陶瓷产率高的巯基-乙烯基硅氧烷树脂和丙烯酸酯光敏树脂为先驱体,研究了光引发剂、光吸收剂、光稳定剂对树脂固化性能的影响,优化了光固化工艺及热解工艺,最终得到了陶瓷产量约 30%,形状保留率约 62.8% 的 3D 打印 SiOC 陶瓷构件。

值得一提的是,先驱体陶瓷固化热解后常伴随着较大的体积收缩,造成结构尺寸与设计尺寸有较大偏差,有时甚至会形成大量的内部空隙和裂纹,影响陶瓷构件的力学性能。在先驱体溶液中引入填料能有效解决这一问题。中国科学院赵吉宾团队^[64]将化学性质稳定的纳米 SiC 粉末加入双官能团丙烯酸硅树脂中,光固化成型并高温裂解后得到 PDC-SiOC 陶瓷。加入质量分数为 3wt% 的 SiC 粉末时,得到表面光滑的样品,说明其在填充了裂解过程中聚合物产生的裂纹及孔隙,使得体积收缩从 85.42% 减小至 74.47%,同时使陶瓷产率提高至 26.42%。

3 聚合物先驱体转化陶瓷材料电磁波吸收性能

在军事领域,提高武器装备军事隐身能力是未来作战时面临的重要问题。采用吸波能力强、吸波频带宽、密度低、高温稳定性好,满足“薄、轻、宽、强”的吸波材料能够提升军事装备隐身能力。此外,电子设备在工作时产生的电磁辐射,不利于电磁设备与器件的稳定运行,在电磁污染达到一定程度时,甚至对人体健康和动植物带来威胁。电磁波吸收材料的开发与应用对提高我国军事作战能力及电磁污染治理十分重要。目前,我国及美国等多个国家在 WIFI 网络、蓝牙、军事雷达、卫星通讯的电磁波应用频段主要在 2~18 GHz,目前对吸波材料的研究也大都集中在此频率范围。本章节主要对聚合物先驱体转化陶瓷电磁波吸收材料在此波段内的研究进展进行总结。

3.1 聚合物先驱体转化陶瓷吸波性能

电磁波吸收材料具有良好的吸波性能需要满足衰减特性和阻抗匹配特性,使其能够有效吸收入射电磁波,并将电磁能转化为热能或其他形式的能量消耗,材料表面对电磁波几乎不发生反射作用。根据吸收机制,吸波材料可以分为电阻型、电介质型及磁介质型 3 种。常见的石墨、碳纳米管等碳基材料以及导电聚合物都属于电阻损耗型吸波材料,主要是通过在外界电磁场作用下,材料内部产生感应电流引发的与外界电磁波相反的电磁场,与外界电磁场相互作用后将电磁波能量转化为热能发生损耗;羟基铁、金属粉、铁氧体等属于磁损耗吸波材料,主要通过磁滞损耗、涡流损耗、铁磁共振损耗等机制衰减电磁波;而以碳化硅为代表的硅基陶瓷材料是典型的电介质型吸波材料。聚合物先驱体转化陶瓷材料也是典型的电介质型吸波材料,通过材料内部在高频电场下产生的电子极化、分子极化、界面极化、缺陷极化等,由于极化过程滞后于电磁波频率变化时产生极化弛豫损耗电磁波。能被用于电磁波吸收的 PDC 有 SiC、SiCN、SiOC、SiBCN 等,而 BN、Si₃N₄、SiBON 等常被用于透波材料。PDC 的电磁波吸收性能可以通过设计其材料组成或进行结构设计进行调控。

(1) 通过设计材料组成调控材料吸波性能

材料电磁参数主要指以下几个方面,代表材料极化能力的复介电常数实部(ϵ')、代表材料磁化能力复磁导率实部(μ'),与材料导电性、共振

及极化弛豫产生的介电损耗和能量耗散有关复介电常数虚部(ϵ'')和复磁导率虚部(μ'')。通过设计材料组成可优化材料电磁参数,从而提高其电磁波吸收性能,主要有以下几种方式。

通过改变先驱体聚合物组成提高含碳量是一种简单有效的方式^[65]。首先,从聚合物结构角度出发,通过引入苯基侧链能够提高陶瓷产物碳含量^[66]。西北工业大学孔杰等^[67]以含有苯基侧链的超支化聚硼硅氮烷为先驱体制备得到富碳 SiBCN 陶瓷,最小反射系数(RC_{min})低至-30.79 dB,最大有效吸波带宽(EAB_{max})为 4.07 dB。

此外,引入富碳先驱体,如二乙烯苯(DVB)^[68]、KH-570^[69]、生物质碳源^[70]等,能够提高陶瓷中的含碳量。山东大学王延相团队^[68]采用含氢聚硅氧烷(H-PSO),利用 DVB 或四甲基四乙烯基环四硅氧烷(D₄)调整先驱体组分。DVB 和 D₄ 的加入使其高温热解后 Si、C、O 元素组成和晶体结构发生变化,1 300℃热解后陶瓷介电常数也发生变化。所得 SiOC 陶瓷的 RC_{min} 为-15.29 dB, EAB_{max} 为 4 GHz。厦门大学刘安华等^[71]以烯丙基羟基聚碳硅烷(AHPCS)和 DVB 为先驱体制备富碳 SiC。DVB 能够作为碳源提高含碳量,使得 1 600℃热解后其自由态碳含量从 6.62% 提高至 44.67%。热解过程中形成 SiC 纳米晶和涡轮层碳网络,碳含量及结构有序度的提高能够提高其介电性能和电磁波吸收性能。厚度为 1.5 mm 时, RC_{min} 在 15.2 GHz 处低至-56.8 dB, EAB_{max} 为 4.43 GHz。华南理工大学税安泽团队^[72]以葡萄糖为碳源,将其与先驱体聚合物混合并热解后制备出富碳 PDC-SiOC,表现出优异的电磁波性能,1 400℃热解后得到的 3 mol/L 葡萄糖-SiOC 陶瓷,在厚度为 1.5 mm 时, RC_{min} 在 13.8 GHz 下为-27.6 dB;在 Ku 波段, EAB_{max} 达到 3.5 GHz。

通过改变热解条件,调控材料组成成分和微结构,从而改变其电磁波吸收性能。西北工业大学殷小玮团队^[28]将 SiCN 制备过程中的热解温度从 1 300℃升高至 1 600℃后,电导率从 9.4×10⁻⁶ S/m 升高至 0.33 S/m,介电常数实部和虚部从 4.5 和 0.25 升高至 14.3 和 7.0。得到的 SiCN 以极化损耗为主,其结构中的 Si₃N₄ 和非晶态 SiCN 造成材料导电能力下降,相比 SiC 导电损耗更低。西北工业大学范晓孟等^[73]研究了热解温度对 ZrSiOCN 陶瓷吸波性能的影响。他们通过引入低介电性能的

SiCN 陶瓷来调节 ZrOC 陶瓷的相对复介电常数，将聚氧化锆 (PZC) 和聚硅氮烷 (PSN) 先驱体混合后固化并热解，制备出含 Zr 化合物和含 Si 非晶陶瓷组成的 ZrSiOCN 陶瓷，其表现出了优异的阻抗匹配性。此外，随着热解温度的升高，其结构中出现 $t\text{-ZrO}_2$ 、乱层碳和 $\text{ZrC}_{0.347}\text{N}_{0.653}$ 晶粒，使得该材料介电常数的实部和虚部逐渐增加。他们的研究表明，随着热解温度从 900°C 升高至 1500°C ，其电磁波吸收能力变强；主要是由于在该温度下， $\text{ZrC}_{0.347}\text{N}_{0.653}$ 和 C_{free} 形成典型核壳结构，增强了陶瓷的界面极化能力。制备出的样品厚度为 2 mm 时，在 12.02 GHz 下 RC_{min} 为 -22.7 dB ， EAB_{max} 为 1.65 GHz。

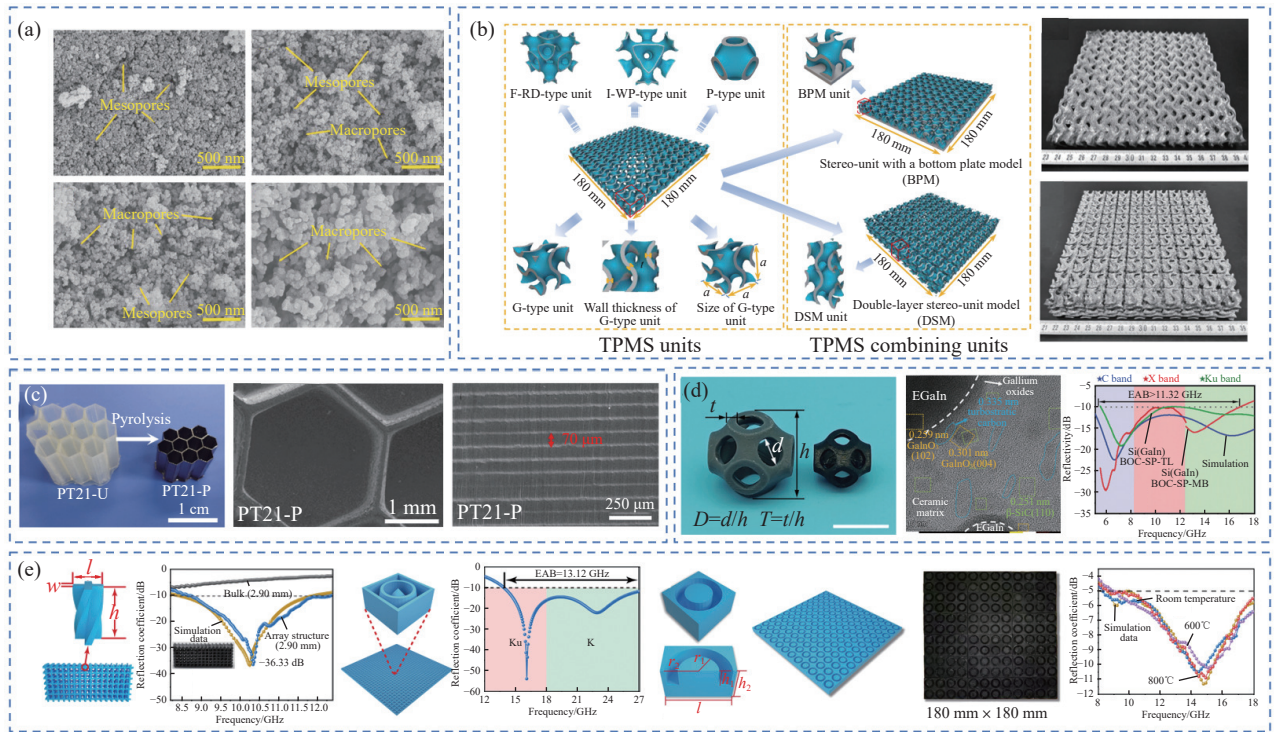
此外，多元陶瓷中的元素组成对材料吸波性能也会造成影响。有研究表明^[74]，BCN 陶瓷的介电常数实部和虚部随着 B、N 元素比例的升高而下降。

(2) 通过结构设计提高材料对电磁波的吸收

除对材料组成进行设计外，对陶瓷微观、宏

观结构进行设计是提高其电磁波吸收性能的有效方式，目前已报道的吸波结构主要有气凝胶或泡沫结构、蜂窝结构、角锥结构、超结构等，结构形式如图 8 所示。

目前，已报道的气凝胶吸波结构包括 SiOC、SiCN、SiBCN 等，通常是将先驱体经交联剂交联、冷冻干燥、热解后得到。南京工业大学杨建团队^[70]通过热解 DVB 改性 PSO 制备纳米涡轮层碳修饰的 SiOC 陶瓷气凝胶，如图 8(a) 所示，通过调节 DVB 的含量，其吸波性能可控。在 2.45 mm 厚度下，SiOC 陶瓷气凝胶的反射系数和 EAB 分别为 -65.6 dB 和 6 GHz，而在 40 mm 处，EAB 扩大到 11.2 GHz。非晶 SiOC 陶瓷基体中的纳米碳会产生大量异质界面，能够增强界面极化。此外，纳米涡轮层碳含有大量的悬空键和晶格畸变，这些固有缺陷能够捕获电子。在交变电磁场的影响下，这些缺陷周围的电荷形成缺陷偶极子，导致缺陷偶极子极化。郑州大学邵刚团队^[75]以 PSN 为先驱



F-RD—F-rhombic dodecahedra; I-WP—I-wrapped package; a —Unit size; PT21-U—UV cured precursor with polysilazane and trimethylolpropane triacrylate ratio of 2:1; PT21-P—Pyrolyzed sample of PT21-U; t —Wall thickness; d —Hole diameter; h —Unit height; D —Dimensionless form of hole diameter; T —Dimensionless form of wall thickness; Si(GaIn)BOC-SP—SiBOC metastructure with EGaIn nanoparticles based on Schwarz P minimal surface; MB—Metal backplate method; TL—Transmission line theory; w —Wall thickness of metastructure; l —Unit length of metastructure; EAB—Effective absorption bandwidth; r_1 , r_2 —Inner and outer radius of metastructure; h_1 , h_2 —Height of the inner and outer part of metastructure

图 8 (a) SiOC 气凝胶结构^[70]; (b) SiC/Si₃N₄ 极小曲面 (TPMS) 结构^[78]; (c) SiCN 蜂窝结构^[77]; (d) Si(GaIn)BOC 液态金属/陶瓷极小曲面结构^[79]; (e) SiOC 超结构^[80]

Fig. 8 (a) SiOC aerogel^[70]; (b) SiC/Si₃N₄ triple period minimal surface (TPMS) structure^[78]; (c) SiCN honeycomb structure^[77]; (d) Si(GaIn)BOC liquid metal/ceramic TPMS structure^[79]; (e) SiOC metastructures^[80]

体, DVB 为交联剂, 环己烷为溶剂, 经溶胶-凝胶反应、冷冻干燥并热解后制备了先驱体转化 SiCN 气凝胶, $RC_{\min}$ 值低至 -54.35 dB, 对应有效吸波带宽为 4.16 GHz。刘勇等^[76]以 PBSZ 为前体, DVB 为交联剂, 环己烷或二甲苯为溶剂制备出 SiBNC 陶瓷气凝胶, 其厚度为 3 mm 时, $RC_{\min}$ 最小 -25.05 dB, EAB 为 5.75 GHz。该气凝胶较高的孔隙率和比表面积延长了电磁波的传输路径, 对电磁波发生更多的散射、吸收及多次反射, 使其对电磁波的衰减能力变强。

除具有较小尺寸的气凝胶结构外, 研究者对孔尺寸更大的蜂窝吸波结构进行了设计和研究。中国科学院徐彩虹等^[77]通过光固化 3D 打印技术将聚硅氮烷和丙烯酸酯组成的先驱体溶液固化, 优化丙烯酸酯的含量后, 得到致密度较高的 SiCN 蜂窝结构陶瓷, 如图 8(c) 所示; 其压缩强度达 333.3 MPa/g·cm³。此外, 特殊的蜂窝结构使其在质量较低的同时能够保持优异的电磁波吸收性能, 厚度 12.2 mm 时, $RC_{\min}$ 值 -49 dB。

多孔结构的设计往往造成材料力学强度下降, 有研究者采用经拓扑优化后的极小曲面 (TPMS) 作为吸波结构, 该结构在保持较高力学强度的同时表现出优异的电磁波吸收性能。汕头大学曾涛团队^[78]设计并 3D 打印出具有 TPMS 结构的 PDC-SiC/Si₃N₄ 复合材料, 如图 8(b) 所示。制备出的复合结构改善了该材料在宽频范围内的阻抗不匹配, 实现了对电磁波的宽频吸收。在未进行结构设计时, 复合材料厚度为 3.3 mm 时, $EAB_{\max}$ 为 3.25 GHz; 而具有双层立体单元结构 (DSM) 的复合材料, 由于表面诱发了更多电磁波共振和干扰消除, EAB 提高至 11.12 GHz。

西北工业大学孔杰团队^[79]创造性地将液态金属 (EGaIn 纳米粒子) 与 SiBCN 先驱体物理混合并热解后制备 Si(GaIn)BOC 陶瓷, 如图 8(d) 所示。结果表明, 陶瓷结构中的液态金属有助于缓解热解过程中的应力集中效应, 从而提高陶瓷产品的力学强度。此外, 陶瓷和金属之间独特半导体/导体异质界面使得其介电性能能够被调控。之后, 他们通过 DLP 3D 打印出具有 Schwarz P (SP) 极小曲面结构的超结构, 抗压强度达 158.77 MPa。Si(GaIn)BOC-SP 通过复杂的电磁波 (EMW) 干扰消除机制实现了对介电常数的有效控制, 将 EAB 扩展到 11.36 GHz ($5.4\sim 18.0$ GHz 范围内)。得益于极

小曲面的几何特性, 与基材相比, 该结构对电磁波入射角 (高达 $\pm 40^\circ$) 表现出很高的适应性。此外, 表面孔的存在有助于 EMW 传播到结构中, 促进电磁波在空隙内的二次反射, 使得表面电磁波能量损耗变得更强。

除以上结构外, 孔杰团队设计出了多种具有周期性结构的吸波超结构, 如图 8(e) 所示。他们经光固化 3D 打印出了具有周期性交叉螺旋结构的 PDC-SiOC 陶瓷^[80], 在高温下表现出较低的反射系数和宽有效带宽。在 X 波段, 厚度为 2.90 mm 时, $RC_{\min}$ 低至 -36.33 dB (99.9% 吸收), EAB 为 3.76 GHz。通过调整单元结构参数, 该结构的应用可以扩展到 Ku、K、Ka 和其他波段。

除以上提到的结构外, 通过静电纺丝制备导电性更好的纤维状陶瓷结构也是一个重要研究方向, 已被研究的 PDC 转化陶瓷纤维结构有 SiC^[81]、SiCN^[82]、SiBCN^[83] 纤维等。西北工业大学成来飞团队^[84]以 PCS 为 SiC 的先驱体, 用聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 为添加剂, 采用静电纺丝技术, 热解后得到 SiC 纳米纤维, $RC_{\min}$ 低至 -57.8 dB, $EAB_{\max}$ 为 5.5 GHz。

前面已经提到, 表层材料与空气阻抗匹配的材料能减少电磁波在材料表面的反射, 使电磁波最大限度进入材料内部。在实际设计中, 常使表层介质的阻抗尽量与空气接近, 以实现阻抗匹配来减小材料表面对电磁波的反射, 使电磁波能基本进入材料内部, 最大限度的发挥吸波剂的功能。采用阻抗渐变吸波材料进行多层结构设计, 通过优化设计材料电磁参数和层厚, 也是提升吸波效果的一种方式。

3.2 改性/复合聚合物先驱体转化陶瓷吸波性能

单一材料吸波能力仍然有限, 通过在陶瓷基体中加入第二相或多相组成复相陶瓷, 利用多种材料间的协同效应, 通过不同损耗机制或材料在不同频段内的吸收, 能够实现对电磁波的宽频高吸收^[25, 85]。表 2 对单相或多相先驱体转化陶瓷吸波性能进行了总结^[28, 30, 35, 65, 70-72, 75, 84, 86-90]。

研究表明, 通过添加掺杂相能够提高先驱体转化陶瓷材料的电导率和介电性能, 如 ZrB₂、SiC 纳米线、碳纳米纤维、碳纳米管、氧化石墨烯等。殷小玮团队^[86]将 SiC 粉体分散到 PSO 先驱体中, 得到的 SiC/SiOC 陶瓷在 8.6 GHz 的 $RC_{\min}$ 低至 -61 dB, 在 X 波段 EAB 为 3.5 GHz。

表 2 先驱体转化陶瓷材料 2~18 GHz 电磁性能

Table 2 Electromagnetic properties of precursor derived ceramics in 2-18 GHz

Material	Temperature/℃	Conductivity/(S·m ⁻¹)	Dielectric constant	tanσ	RC _{min} /dB	EAB/GHz	h'/mm	Ref.
SiC	1 100-1 600	2.2×10 ⁻⁴ -1.4	ε′=3.6-8.5 ε″=0.2-10.2	0.06-0.13	-8	—	3	[28]
SiC	1 100-1 500	2.2×10 ⁻⁶ -1.4×10 ⁻²	ε′=3.6-8.49 ε″=0.17-10.01	0.05-1.18	-11	—	—	[88]
SiC	900-1 600	—	ε′=3.93-13.76 ε″=0.78-8.46	0.14-0.62	-56.8	4.43	1.5	[71]
SiC _{nf}	1 300	—	ε′=5-12 ε″=1.5-3.8	0.15-0.45	-57.8	5.5	1.9	[84]
SiCN	1 350-1 600	9.4×10 ⁻⁶ -0.33	ε′=4.5-14.3 ε″=0.25-7	0.01-0.5	-21	—	2.4	[28]
SiCN aerogel	1 000	—	ε′=3.5-8.7 ε″=2-8	0.35-1	-54.35	4.16	—	[75]
CNF/ SiCN	1 100	0.1-1.3	ε′=4.5-14.3 ε″=0.25-7	0.01-0.5	-36.3	3.0	1.9	[87]
BCN	1 000	—	ε′=5-18 ε″=1-60	0.1-3.8	-60.36	—	3	[35]
h-BCN	1 000	—	ε′=6-12.5 ε″=2-6	0.3-0.7	-52.7	2	5	[30]
SiBCN	1 150-1 400	—	ε′=2.3-17.5 ε″=0.4-6.8	0.01-0.6	-64.18	4.1	1.4	[65]
SiBCN(O)	1 100-1 400	—	ε′=4.1-8.3 ε″=1.0-23.5	0.25-2.5	-36.68	1	3.7	[89]
Y ₂ O ₃ /SiBCN	1 400	1.2×10 ⁻⁴ -1.9×10 ⁻⁴	ε′=5.6-10.2 ε″=0.95-5.22	0.15-0.6	-42.22	4.72	—	[90]
SiC/ SiOC	900-1 450	—	ε′=5.1-13.0 ε″=0.84-10.9	0.16-0.78	-61	3.5	3.14	[86]
SiOC	1 300-1 400	—	ε′=3.1-16.5 ε″=0.1-7.9	0.06-0.68	-27.6	3.5	1.5	[72]
SiOC	1 200	—	ε′=7.24-6.75 ε″=3.95-3.23	0.45-0.53	-36.33	3.76	2.9	[80]
C/SiOC aerogel	800	7.8×10 ⁻⁴ -2.5×10 ⁻²	ε′=2.3-8.5 ε″=0.2-3.5	0.1-0.6	-65.6	6	2.45	[70]

Notes: tanσ refers to the loss tangent value of the dielectric constant; RC_{min} refers to the minimum reflection coefficient of the sample; h' refers to the thickness of the sample; CNF refers to carbon nanofiber; SiC_{nf} refers to SiC nanofibers.

郑州大学邵刚团队^[75]在高压条件下将液态 SiCN 先驱体浸渍到阻抗匹配性好的莫来石纤维毡，通过高温热解形成先驱体转化 SiCN 陶瓷气凝胶复合材料，该材料实现了 SiCN 的结构功能一体化制备。通过调控浸渍次数，得到的 SiCN/莫来石复合材料有效吸波带宽几乎能覆盖整个 X 波段。莫来石纤维的引入，形成了典型的导体-半导体-绝缘体三者结合的结构，提高了复合材料的界面极化能力；此外，材料内大量孔形成的三维网络结构引起了电磁波的多重反射和散射，增加了电磁波损耗。

德国达姆施塔特 Weidenkaf 团队^[87]将羧基官能化纳米纤维素与聚硅氮烷 (HTT 1800) 反应作为单一先驱体来源，热解后得到碳纳米纤维 (CNF)-

SiCN 纳米复合物，如图 9(a) 所示，富含缺陷的 CNF 的引入使得交变电磁场下电子运动滞后引起的极化弛豫及材料的电导率提高。根据德拜理论，计算出极化损耗占介电损耗的 52.1%。其 RC_{min} 为 -36.3 dB，EAB 为 3.0 GHz。厦门大学余兆菊团队^[91]以 PSO 和乙酰丙酮镍为先驱体，原位生长碳纳米线 (CNWs) 后制备了具有 Ni₂Si@C 及 SiC@C 核壳结构的 CNWs/ Ni₂Si/SiOC 纳米复合陶瓷，该材料中的复相结构优化了其电磁波吸收性能。1 300℃ 热解后，厚度为 4.1 mm 时，RC_{min} 为 -43.5 dB，EAB_{max} 为 2.08 GHz。

哈尔滨理工大学何秀兰团队^[92]通过在 1 200℃ 下混合并热解 PBSZ 和蔗糖制出石墨烯/ SiBCN 复合材料，与 SiBCN 相比，RC_{min} 从 -1.36 降低至

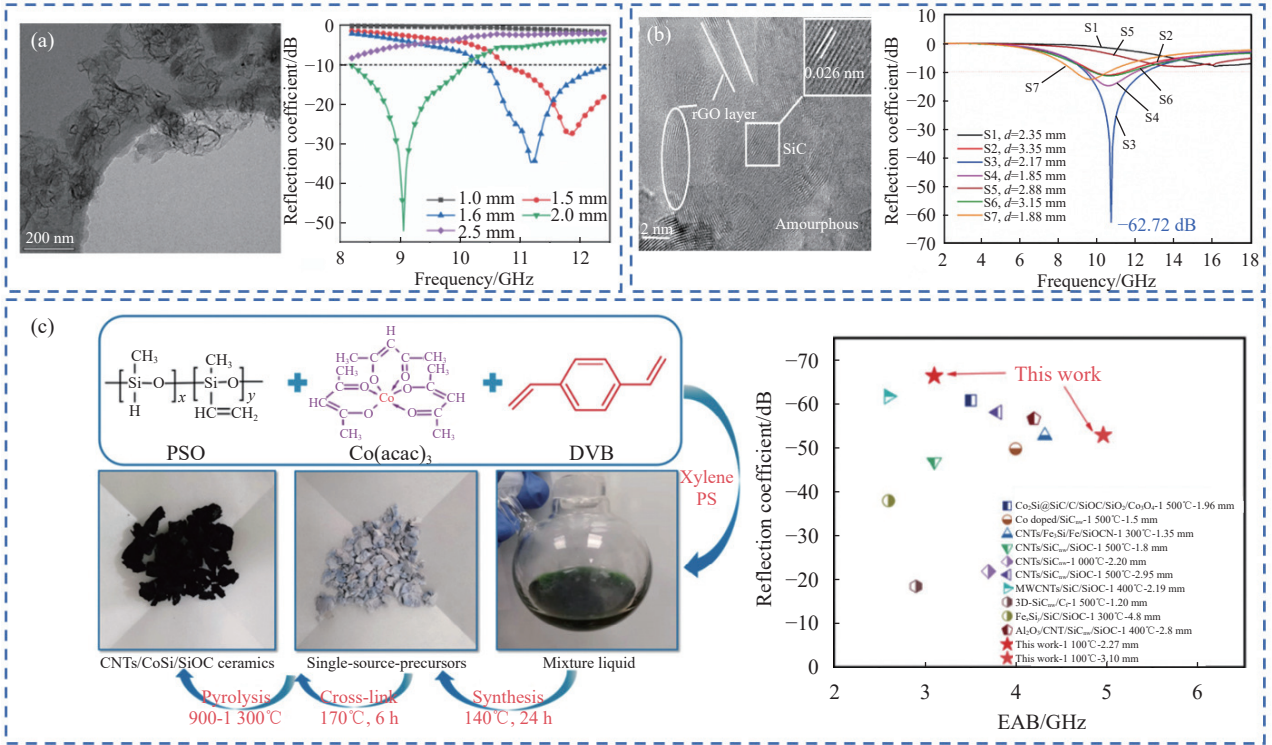


图 9 (a) 碳纳米纤维 (CNF)-SiCN 陶瓷及其吸波性能^[87]; (b) 还原氧化石墨烯 (rGO)-SiBCN 陶瓷及其吸波性能^[93]; (c) 碳纳米管 (CNT)/CoSi/SiOC 陶瓷复合材料的制备及吸波性能^[98]

Fig. 9 (a) Carbon nanofiber (CNF)-SiCN ceramics and their EMW absorption properties^[87]; (b) Reduced graphene oxide (rGO)-SiBCN ceramics and their EMW absorption properties^[93]; (c) Preparation of carbon nanotube (CNT)/CoSi/SiOC composites and their EMW absorption properties^[98]

-24.24 dB, EAB 从 0 增加至 5.2 GHz。哈尔滨工业大学贾德昌团队^[93]通过先驱体转化的工艺制备还原氧化石墨烯 (rGO)-SiBCN 复合材料, 如图 9(b) 所示。rGO 的加入, 使其电磁参数得到优化, 介电损耗角正切从 0.24 提高至 0.53。非晶 SiBCN 基体、rGO 和 SiC 纳米晶体间的协同效应, 使其表现出优异的吸波性能, 厚度为 2.17 mm 时, RC_{min} 为 -62.71 dB。余兆菊团队^[94]以 HTT 1800 为先驱体, 1 000℃ 热解后制备出 rGO/碳纳米管 (CNTs)-SiCN 陶瓷纳米复合材料。rGO/CNTs 的引入使 SiCN 的电导率从 10⁻⁷ S/cm 提高至 5.7 S/cm, 其极化弛豫也得到增强。掺杂 15.0wt% 氧化石墨烯 (GO)/CNTs, 且厚度 2 mm 时, RC_{min} 低至 -67.2 dB。

活性填料可以与先驱体中的自由态碳发生化学反应, 如 Al、Fe、Ti、Cr、Mo 等, 可利用这一思路调控复合材料的性能^[95]。西北工业大学罗发团队^[96]采用金属 Al 粉末作为填料, 将其加入 PCS/SiC_f 中, 热解得到 PDC-SiC 复合材料; 结果表明 Al 添加量为 5wt% 时, 产生的 β-SiC 和 Al₄C₃ 相使其吸波性能提高, RC_{min} 从 -7 dB 降低至

-56 dB, EAB 为 3.4 GHz。此外, 金属 Al 的加入使其力学性能得到提高, 弯曲强度从 170 MPa 提高至 317 MPa。Jiang 等^[97]将 Ti 原子引入 SiOC 制备出 PDC-SiTiOC 陶瓷, 其中形成高导电 TiC 网络, 同时增加了陶瓷的导电性和热稳定性。此外, 在 TiC 和自由态碳的协同作用下, 该材料的介电损耗和弛豫现象得到增强, 表现出优异的电磁屏蔽性能。余兆菊团队^[98]在 PDC-SiOC 中引入 Co 纳米粒子, 制备出 CNT/CoSi/SiOC 陶瓷纳米复合材料, 如图 9(c) 所示。结果表明 Co 的加入能增加其介电损耗, 而对磁性能影响较小, 使其最小反射系数从 -27 dB 减小至 -66.4 dB。

有研究者将磁性金属离子或颗粒, 加入聚合物先驱体中, 构建介电/磁异质结构, 通过提高磁性损耗增强材料电磁波吸收性能^[60, 70, 99]。山东大学龚红宇团队^[100]以 PSZ 为先驱体, 过氧化二异丙苯为交联剂, 600℃ 高温交联固化后, 加入纳米 Fe₂O₃ 粉末, 1 100℃ 高温热解后得到 SiCN(Fe) 陶瓷。由于 SiCN 对 Fe₂O₃ 的还原作用, 出现 α-Fe 和 γ-Fe, 提高了材料导电率, 同时使材料介电损

耗和磁损耗同时增加,吸波性能得到改善。余兆菊团队^[101]同时将导电填料 CNTs 和磁性填料 Fe 引入陶瓷材料中,制备出 PDC-CNTs/Fe₃Si/Fe/SiOCN;复合材料中 CNT 形成的导电网络通过导电损耗、偶极极化和界面极化提高了材料介电损耗能力,此外,Fe₃Si 和 Fe 粒子通过涡流效应和自然共振提高了磁损耗能力,使其在厚度为 1.6 mm 时,有效吸波带宽能达到 6 GHz,最小反射系数-65.3 dB。殷小玮团队^[102]在聚硅氧烷中加入 1,1-双(二甲基乙烯基甲硅烷基)二茂铁(VF)作为 Fe 源,制备出含 Fe 的 SiOC 陶瓷,陶瓷产率 83%,较 PSO 提高了 8%。此外,其最小反射系数-46 dB,吸波带宽 3.5 GHz。然而,由于磁性粒子的居里温度通常低于 780℃,在高温环境下其磁性会逐渐褪去丧失吸波性能。

此外,先驱体溶液能够作为第二相用于调控材料吸波及其他物理性能,将基体材料浸渍先驱体溶液并裂解后(PIP)得到复合材料^[103]。殷小玮团队^[104]将通过溶胶-凝胶及无压烧结得到的 Sc₂Si₂O₇ 陶瓷浸渍聚碳硅烷,经 PIP 后得到 SiC-Sc₂Si₂O₇ 陶瓷。随着浸渍次数增加,其开孔隙率从 30%降低至 16%,碳含量增加至 25.3%。其在 8.2~12.5 GHz 的最小反射系数减小至-51.3 dB,EBA 为 3.6 GHz。

3.3 聚合物先驱体转化陶瓷多功能应用

随着飞行器飞行速度的提高,飞行器表面尤其是飞行器鼻锥、机翼面临超高温环境。材料除满足吸波性能外,还需兼具耐高温、隔热、导热、力学等多种功能。多功能吸波材料的开发对进一步提高我国军事国防、信息安全和综合国力具有重要价值。

研究者对同时具有优异吸波性能与力学性能的结构功能一体化 SiCN 陶瓷进行了研究。郑州大学邵刚团队^[75]采用 SiCN 气凝胶先驱体溶液浸渍力学性能好的多孔氮化硅,得到 SiCN/Si₃N₄ 复合材料,同时表现出优异的吸波性能和力学性能,实现了 PDC-SiCN 的结构功能一体化制备;其有效吸波频率可在 6.06~14.79 GHz 范围内实现有效调控。

吸波材料在使用时往往面临有氧环境,因此其抗氧化性能对于实际应用十分重要,具有优异抗氧化性能、力学性能及电磁波吸收性能的多功能材料是目前的研究重点。鲁尔克拉国家技术学

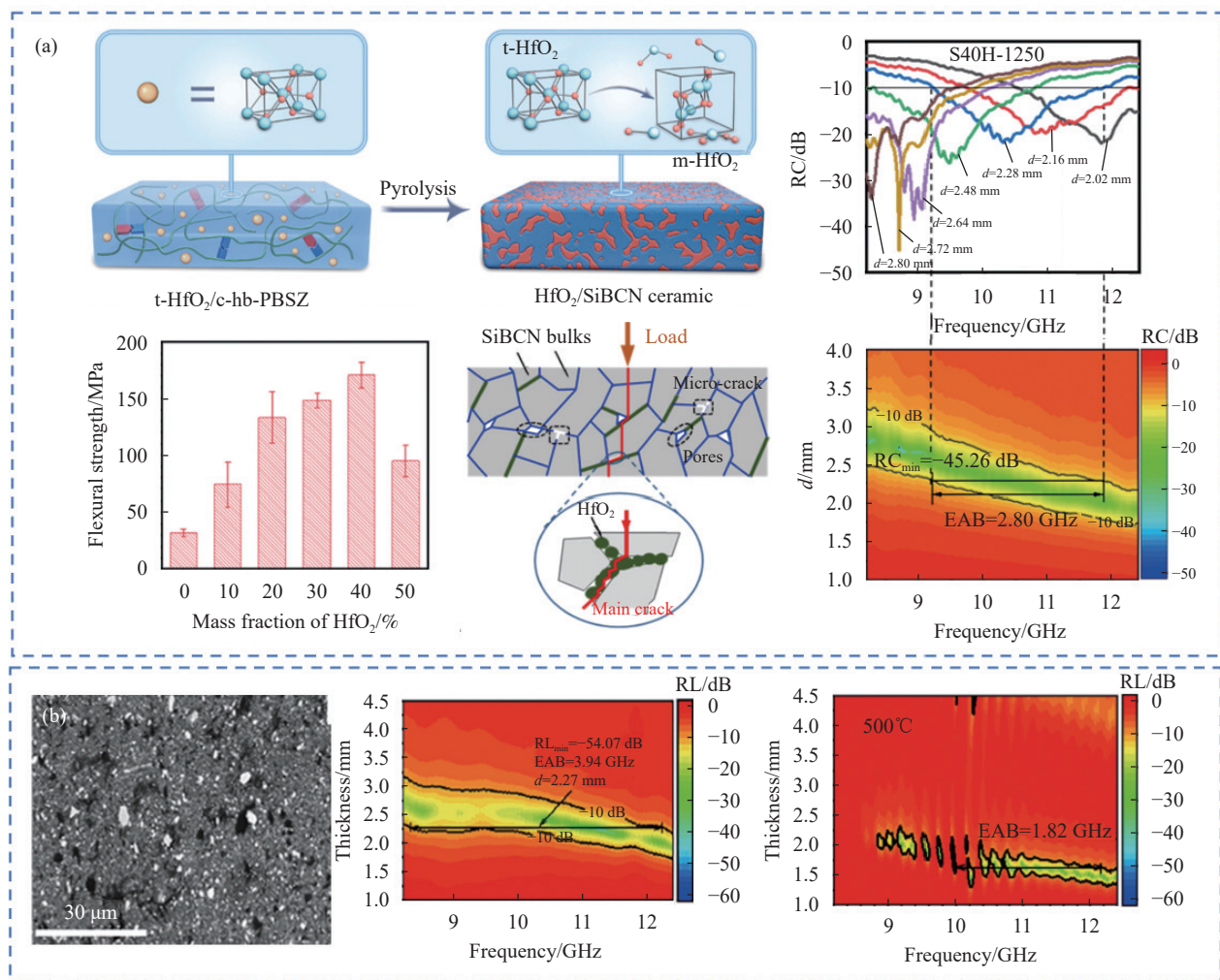
院 Behera 团队^[105]在聚乙烯硅氮烷聚合物中加入 Ti 源,1 000℃ 热解后得到 SiCN-TiO₂,热解过程中形成不均匀分布的锐钛矿 TiO₂ 纳米晶能够增强其抗氧化性,抗氧化温度 1 400℃。

此外,弗吉尼亚理工大学 Anand 等^[106]的研究表明,在 SiCN 中引入 HfO₂ 能够提高其抗氧化性。在高温下,SiHfCNO 陶瓷发生相分离及晶化反应。在 SiOC 中的 C_{free}、SiO₄、SiC₄ 单元以及 SiCN 中的 C_{free}、SiC₄ 和 SiN₄ 单元发生结晶。而 C_{free} 在陶瓷氧化过程中发挥主要作用,掺杂 Hf 的晶相不能完全保护乱层碳,在富氧环境下,C_{free} 相仍会被氧化分解,这一过程中形成的孔洞加速了 SiCN 的结晶和氧扩散。然而,SiHfCNO 中形成的 SiO₄ 单元和 t-HfO₂ 相能够延缓 O 在陶瓷基体中的扩散,Hf 同时也保护了 SiO₄ 单元免受活性氧化并延缓了 C_{free} 和 Si₃N₄ 相的相分离和结晶,从而增加了其抗氧化性。

西北工业大学孔杰团队^[107]对含 Hf 的 PDC-SiBCN 吸波材料进行了研究,他们制备的 SiBCNHf 陶瓷,同时表现出优异的高温抗氧化性(1 400℃)和吸波性能(厚度 2.5 mm 时,RC_{min} 为-56.71 dB,EAB=3.4 GHz)。他们的实验结果表明,引入 Hf 后,能够提高阻抗匹配性并且增强电磁波损耗。Xu 等^[108]对 SiHfBCN 表现出优异耐温性机制进行了深入分析,他们指出 SiHfBCN 在高温下形成的 HfC_xN_{1-x} 固溶体能够抑制 SiN_x 的形成,并且能够避免 SiN_x 的还原与分解;此外,高温下产生的晶相被 BCN 相包围,限制了 SiHfBCN 的分解。

进一步地,孔杰团队^[109]通过在 PDC-SiBCN 中添加相变材料 HfO₂,减少了其在热解中的体积收缩,同时增加其被破坏中发生的塑性变形,电磁波吸收性能也得到提高。制备的 HfO₂/SiBCN 陶瓷力学强度与 SiBCN 相比,提高了 430.1%。厚度为 2.28 mm 时,其 RC_{min} 为-45.26 dB,EAB 为 2.8 GHz。主要是由于在 1 100℃ 高温热解过程中,HfO₂ 从四方晶系变为单斜晶系,发生的相变造成体积膨胀,减小了热解过程中的体积收缩,增强了界面结合,如图 10(a) 所示。此外,掺杂相的引入,增加了电导率和极化能力,使其电磁波吸收能力提高。

该团队^[110]还对 Ni-Fe-C/HfO₂/SiCN 复合陶瓷材料进行了研究,他们将 Ni-Fe 金属有机框架纳米粒子和 HfO₂ 纳米粒子同时加入陶瓷先驱体中,



t- HfO_2 —Tetragonal hafnium dioxide; m- HfO_2 —Monoclinic hafnium dioxide; c-hb-PBSZ—Crosslinked and highly branched polyborosilazane; S40H-1250— $\text{HfO}_2/\text{SiBCN}$ ceramics with 30wt% t- HfO_2 after annealing at 1 250°C; $\text{RL}_{\min}$ —Minimum reflection loss

图 10 (a) $\text{HfO}_2/\text{SiBCN}$ 陶瓷热解过程示意图及力学、电磁波吸收性能^[109]; (b) $\text{Ni-Fe-C}/\text{HfO}_2/\text{SiCN}$ 复合陶瓷及其常温、高温吸波性能^[110]

Fig. 10 (a) Schematic diagram of pyrolysis process of $\text{HfO}_2/\text{SiBCN}$ and their mechanical and EMW absorption properties^[109]; (b) $\text{Ni-Fe-C}/\text{HfO}_2/\text{SiCN}$ composite and their EMW absorption properties under room temperature and high temperature^[110]

热解后得到所需陶瓷产物, 如图 10(b) 所示, 其力学强度 (弯曲强度 101.1 MPa) 和高温吸波性能同时得到提高。在 25°C 下, 厚度为 2.27 mm 时最小反射系数和 EAB 分别为 -54.07 dB 和 3.95 GHz, 覆盖了 X 波段的 94%。在 500°C 下, 厚度仅为 1.65 mm 时, $\text{RC}_{\min}$ 和 EAB 分别为 -33.72 dB 和 1.82 GHz, 仍然覆盖了 X 频段的 43%。

4 总结与展望

聚合物先驱体转化陶瓷 (PDC) 在电磁波吸收领域的应用已得到广泛研究, 通过对先驱体组分、材料结构进行设计, 可以对其吸波性能进行有效调控。目前, PDC 的 3D 打印技术, 主要包括挤出式和光固化 3D 打印技术, 为 PDC 复杂异性结

构成型带来新的方法。此外, 对 PDC 的多功能设计仍是目前的主要研究方向。虽然 PDC 电磁波吸收材料的研究已取得了一定的进展, 但未来研究中仍存在以下几个方面的挑战:

(1) PDC 热解过程中的变形问题仍需解决。聚合物先驱体在热解过程中大量分解, 造成陶瓷转化率低, 热解过程中容易收缩变形, 现有工艺主要通过洗涤、浸渍、掺杂等工艺提高陶瓷产率或减小变形, 仍需对提高热解过程中陶瓷成型能力的工艺进行研究;

(2) PDC 3D 打印技术存在众多挑战。挤出式 3D 打印技术得到的结构表面质量较差, 为实现 PDC 高精度 3D 打印, 常采用光固化技术成型。然而, 现有技术打印精度与成型尺寸往往存在矛

盾,对高精度、大尺寸 PDC 结构成型的 3D 打印技术仍有待开发;

(3) 仍需对新型 PDC 电磁波吸收材料与结构进行设计。与金属相比, PDC 的吸波能力仍然有限,这主要归因于其较低的电磁参数,仍需对其材料组成进行设计,以提高其吸波能力。此外,多孔结构的设计能有效提高 PDC 吸波性能,然而,这种结构往往造成其力学强度的下降,如何平衡力学与电磁波吸收性能,仍是电磁波结构设计中面临的重要挑战。

参考文献:

[1] LI Q, ZHANG Z, QI L, et al. Toward the application of high frequency electromagnetic wave absorption by carbon nanostructures[J]. *Advanced Science*, 2019, 6(8): 1801057.

[2] XIA Y, GAO W, GAO C. A review on graphene-based electromagnetic functional materials: Electromagnetic wave shielding and absorption[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(42): 2204591.

[3] ZHANG S, CHENG B, GAO Z, et al. Two-dimensional nanomaterials for high-efficiency electromagnetic wave absorption: An overview of recent advances and prospects[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 893: 162343.

[4] ZHAO B, DENG J, ZHANG R, et al. Recent advances on the electromagnetic wave absorption properties of Ni based materials[J]. *Engineered Science*, 2018, 3: 5-40.

[5] LI W, YU Z, WEN Q, et al. Ceramic-based electromagnetic wave absorbing materials and concepts towards lightweight, flexibility and thermal resistance[J]. *International Materials Reviews*, 2023, 68(5): 487-520.

[6] LUO C, JIAO T, TANG Y, et al. Excellent electromagnetic wave absorption of iron-containing SiBCN ceramics at 1158 K high-temperature[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2018, 20(6): 1701168.

[7] KONG L, YIN X, LI Q, et al. High-temperature electromagnetic wave absorption properties of ZnO/ZrSiO₄ composite ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(7): 2211-2217.

[8] WANG C, PING W, BAI Q, et al. A general method to synthesize and sinter bulk ceramics in seconds[J]. *Science*, 2020, 368(6490): 521-526.

[9] SAPARUDDIN D I, HISHAM N A N, AZIZ S A, et al. Effect of sintering temperature on the crystal growth, microstructure and mechanical strength of foam glass-ceramic from waste materials[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(3): 5640-5647.

[10] ZHANG K, HE R, DING G, et al. Effects of fine grains and sintering additives on stereolithography additive manufactured Al₂O₃ ceramic[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(2): 2303-2310.

[11] YAJIMA S, HAYASHI J, OMORI M, et al. Development of a silicon carbide fibre with high tensile strength[J]. *Nature*, 1976, 261(5562): 683-685.

[12] BARRIOS E, ZHAI L. A review of the evolution of the nanostructure of SiCN and SiOC polymer derived ceramics and the impact on mechanical properties[J]. *Molecular Systems Design & Engineering*, 2020, 5(10): 1606-1641.

[13] FU S, ZHU M, ZHU Y. Organosilicon polymer-derived ceramics: An overview[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2019, 8(4): 457-478.

[14] OMASTA M R, STONKEVITCH E, PORTER K A, et al. Additive manufacturing of polymer-derived ceramic matrix composites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, 103(12): 6712-6723.

[15] 周诗桐. 致密 SiOC 基陶瓷的制备及热力性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.

ZHOU Shitong. Study on fabrication, mechanical and thermal properties of dense silicon oxycarbide-based ceramics[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018(in Chinese).

[16] XIONG S, LIU J, CAO J, et al. 3D printing of crack-free dense polymer-derived ceramic monoliths and lattice skeletons with improved thickness and mechanical performance[J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 57: 102964.

[17] ECKEL Z C, ZHOU C, MARTIN J H, et al. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics[J]. *Science*, 2016, 351(6268): 58-62.

[18] HUANG K, ELSAYED H, FRANCHIN G, et al. 3D printing of polymer-derived SiOC with hierarchical and tunable porosity[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 36: 101549.

[19] 邵长伟, 王驰原, 龙鑫, 等. 先驱体转化 SiBCN 陶瓷的制备、性能与应用 [J]. *航空制造技术*, 2024, 67(Z1): 40-65.

SHAO Changwei, WANG Chiyuan, LONG Xin, et al. Preparation, properties and application of polymer-derived SiBCN ceramics[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2024, 67(Z1): 40-65(in Chinese).

[20] HACKBARTH H G, KEY T S, ACKLEY B J, et al. Uncovering atomic-scale polymer-to-ceramic transformations in SiC polymer derived ceramics from polycarbosilanes[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, 44(4): 1932-1945.

[21] ZHOU Y, LU K. Polymer-derived high-temperature nonoxide materials: A review[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2023, 25(9): 2200967.

[22] WANG Y, MA L, PEI X, et al. Residual carbon trapping

- effect of nano Si for stoichiometric SiC derived from polycarbosilane and its application in SiC_f/SiC composites with largely improved thermal conductivity[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, 44(13): 7482-7489.
- [23] ZHUANG K, LIN S, HUANG W, et al. Realizing high ceramic yield and low shrinkage of in-situ formed lightweight 3D-SiC(rGO)_{px} polymer-derived ceramics with excellent fracture toughness[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(17): 27426-27436.
- [24] WANG X, ZHANG L, WANG Y. Preparation of HfC-SiC ultra-high-temperature ceramics by the copolycondensation of HfC and SiC precursors[J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(7): 4467-4480.
- [25] 姚沛. MAX 相陶瓷及其与 SiC 复合材料的微波吸收与屏蔽性能研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2022.
- YAO Pei. Microwave absorption and shielding properties of MAX phase ceramics and their composites with SiC[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2022(in Chinese).
- [26] WANG Y, ZUJOVIC Z, WU J, et al. Robust and ultrafine silicon oxycarbide fiber mats prepared by a spinning-aid-free electrospinning/sol-gel method[J]. *Materials Letters*, 2021, 283: 128696.
- [27] SOUNDARAJ P V, SEMBULINGAM S S, THIYAGARAJAN G B, et al. Microstructure dependent ablation behaviour of precursor derived SiOC ceramic foam for high temperature applications[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(3): 877-889.
- [28] 李权. PDCs-SiC(N) 陶瓷及其复合材料的电磁吸波特性及优化 [D]. 西安: 西北工业大学, 2015.
- LI Quan. Electromagnetic absorbing properties and its optimization of PDCs-SiC(N) ceramics and composites[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2015(in Chinese).
- [29] 崔雪峰, 王俊珩, 张聪琳, 等. 聚合物转化 SiBN 系陶瓷组分对其热稳定性及电磁透波性能的影响 [J]. *复合材料学报*, 2023, 40(11): 6416-6429.
- CUI Xuefeng, WANG Junheng, ZHANG Conglin, et al. Effect of polymer derived SiBN ceramic components on thermal stability and electromagnetic wave transparency[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(11): 6416-6429(in Chinese).
- [30] BILL J, RIEDEL R, PASSING G. Amin-borane als precursoren für borcarbidnitrid[J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1992, 610(4): 83-90.
- [31] ZHANG T, ZHANG J, WEN G, et al. Ultra-light h-BCN architectures derived from new organic monomers with tunable electromagnetic wave absorption[J]. *Carbon*, 2018, 136: 345-358.
- [32] RIEDEL R, KIENZLE A, DRESSLER W, et al. A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2 000 °C [J]. *Nature*, 1996, 382(6594): 796-798.
- [33] NIU Z, LI D, JIA D, et al. Comparative study on the microstructure evolution and crystallization behavior of precursor-derived and mechanical alloying derived SiBCN[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, 44(2): 668-678.
- [34] WANG B, SONG Y, ZHANG X, et al. Polymer derived SiBCN(O) ceramics with tunable element content[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(7): 10280-10287.
- [35] 白宏伟. B、N 改性 SiOC 基陶瓷的制备及性能 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- BAI Hongwei. Preparation and properties of B or N modified SiOC base ceramic[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011(in Chinese).
- [36] ZHANG Z, XU S, HUANG J, et al. Straightforward synthesis and molecular structure optimization of novel SiZrBOC ceramic precursor via sol-gel and solvothermal approach[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(3): 3866-3874.
- [37] DU B, HUANG X, WANG A, et al. Structure evolutions of the polymer derived medium-/high-entropy metal carbides[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 939: 168737.
- [38] WANG Y, AN L, FAN Y, et al. Oxidation of polymer-derived SiAlCN ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(11): 3075-3080.
- [39] TANG Z, WANG S, TUSIIME R, et al. Synthesis of SiBNC-Al ceramics with different aluminum contents via polymer-derived method[J]. *Journal of American Ceramic Society*, 2022, 105(4): 2914-2924.
- [40] ZHANG W, WU S, SONG K, et al. Molecular design for thermally stable SiZrBOC structure from single source precursor with high ceramic yield[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(4): 1332-1340.
- [41] 梁栋, 何汝杰, 方岱宁. 陶瓷材料与结构增材制造技术研究现状 [J]. *现代技术陶瓷*, 2017, 38(4): 231-247.
- LIANG Dong, HE Rujie, FANG Daining. Development of additive manufacturing of ceramics[J]. *Advanced Ceramics*, 2017, 38(4): 231-247(in Chinese).
- [42] SAADI M A S R, MAGUIRE A, POTTACKAL N T, et al. Direct ink writing: A 3D printing technology for diverse materials[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(28): 2108855.
- [43] TAMIR T S, XIONG G, FANF Q, et al. A feedback-based print quality improving strategy for FDM 3D printing: An optimal design approach[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2022, 120(3): 2777-

- 2791.
- [44] PAGAC M, HAJNYS J, MA Q P, et al. A review of vat photopolymerization technology: Materials, applications, challenges, and future trends of 3D printing[J]. *Polymers*, 2021, 13(4): 598.
- [45] SU R, CHEN J, ZHANG X, et al. 3D-printed micro/nano-scaled mechanical metamaterials: Fundamentals, technologies, progress, applications, and challenges[J]. *Small*, 2023, 19(29): 2206391.
- [46] KEMP J W, HMEIDAT N S, COMPTON B G. Boron nitride-reinforced polysilazane-derived ceramic composites via direct-ink writing[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, 103(8): 4043-4050.
- [47] CHEN G, ZENG Y, ZHAO F, et al. Conformal fabrication of functional polymer-derived ceramics thin films[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2023, 464: 129536.
- [48] XIONG H, CHEN H, ZHAO L, et al. SiCw/SiCp reinforced 3D-SiC ceramics using direct ink writing of polycarbosilane-based solution: Microstructure, composition and mechanical properties[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(8): 2648-2657.
- [49] CHEN Q, ZHANG P, LIU K, et al. Polymer-derived ceramic thin-film thermocouples for high temperature measurements[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(19): 31248-31254.
- [50] KULKARNI A, PEARCE J, YANG Y, et al. SiOC(N) cellular structures with dense struts by integrating fused filament fabrication 3D printing with polymer-derived ceramics[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2021, 23(12): 2100535.
- [51] KULKARNI A, SORARU G D, PEARCE J M. Polymer-derived SiOC replica of material extrusion-based 3D printed plastics[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 32: 100988.
- [52] CHAUDHARY R P, PARAMESWARAN C, IDREES M, et al. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics: Materials, technologies, properties and potential applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2022, 128: 100969.
- [53] CHEYPE M, PATELOUP V, BERNARD S. Straightforward design strategy toward 3D near-net-shape stoichiometric SiC parts[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(11): 2307554.
- [54] ZHANG F, ZHU L, LI Z, et al. The recent development of vat photopolymerization: A review[J]. *Additive Manufacturing*, 2021, 48: 102423.
- [55] AL RASHID A, AHMED W, KHALID M Y, et al. Vat photopolymerization of polymers and polymer composites: Processes and applications[J]. *Additive Manufacturing*, 2021, 47: 102279.
- [56] WANG L, WANG N, SHI S, et al. Polysilazane-derived SiCN ceramics-based layerless printing[J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 55: 102845.
- [57] HE X, WANG R, QI S, et al. Vat photopolymerization 3D printing of polymer-derived SiOC ceramics with high precision and high strength[J]. *Additive Manufacturing*, 2023, 78: 103889.
- [58] 林文强. 聚硅氧烷/丙烯酸酯树脂光固化 3D 打印制备陶瓷技术研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2018.
- LIN Wenqiang. Research on the fabrication of ceramic materials through stereolithography from siloxane/acrylate resin systems[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2018(in Chinese).
- [59] 贺丽娟, 孔德隆, 徐彩虹, 等. 聚合物先驱体 3D 打印制备高性能陶瓷[J]. 化学进展, 2020, 32(12): 1978-1989.
- HE Lijuan, KONG Delong, XU Caihong, et al. 3D printing of polymer precursor derived high performance ceramics[J]. *Progress in Chemistry*, 2020, 32(12): 1978-1989(in Chinese).
- [60] DU B, QIAN J, HU P, et al. Enhanced electromagnetic wave absorption of Fe-doped silicon oxycarbide nanocomposites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, 103(3): 1732-1743.
- [61] ZANCHETTA E, CATTALDO M, FRANCHIN G, et al. Stereolithography of SiOC ceramic microcomponents[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(2): 370-376.
- [62] 王欣宇. 基于有机先驱体 3D 打印 SiC 陶瓷的研究[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2023.
- WANG Xinyu. Research on 3D printed SiC ceramics based on organic precursors[D]. Shenyang: Liaoning University, 2023(in Chinese).
- [63] SCHMIDT J, COLOMBO P. Digital light processing of ceramic components from polysiloxanes[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(1): 57-66.
- [64] 王志永, 赵宇辉, 赵吉宾, 等. 纳米 SiC 粉末对先驱体陶瓷增材性能的影响[J]. 东北大学学报, 2021, 42(5): 639-645.
- WANG Zhiyong, ZHAO Yuhui, ZHAO Jibing, et al. Effect of nano-sized SiC powder filler on additive manufactured properties of precursor-derived ceramics[J]. *Journal of Northeastern University*, 2021, 42(5): 639-645(in Chinese).
- [65] SONG Y, LIU P, ZHOU R, et al. SiBNCx ceramics derived from single source polymeric precursor with controllable carbon structures for highly efficient electromagnetic wave absorption at high temperature[J]. *Carbon*, 2022, 188: 12-24.
- [66] MUJIB S B, RIBOT F, GERVAIS C, et al. Self-supporting carbon-rich SiOC ceramic electrodes for lithium-ion batteries and aqueous supercapacitors[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(56): 35440-35454.
- [67] LUO C, TANG Y, JIAO T, et al. High-temperature stable

- and metal-free electromagnetic wave-absorbing SiBCN ceramics derived from carbon-rich hyperbranched polyborosilazanes[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2018, 10(33): 28051-28061.
- [68] 牛芳旭. 碳化硅及其复合材料的制备与电磁波吸收性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2019.
- NIU Fangxu. Preparation and electromagnetic wave absorption properties of silicon carbide and its composites[D]. Jinan: Shandong University, 2019(in Chinese).
- [69] ZHU N, HOU Y, YANG W, et al. Preparation of complex SiOC ceramics by a novel photocurable precursor with liquid crystal display (LCD) 3D printing technology[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(7): 3204-3212.
- [70] ZHANG J, ZOU J, LI Q, et al. Nano-turbostratic carbon-decorated SiOC ceramic aerogels with ultra-broadband electromagnetic wave absorption properties[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2024, 624: 122725.
- [71] YU Z, LYU X, MAO K, et al. Role of in-situ formed free carbon on electromagnetic absorption properties of polymer-derived SiC ceramics[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2020, 9(5): 617-628.
- [72] DU B, HE C, QIAN J, et al. Electromagnetic wave absorbing properties of glucose-derived carbon-rich SiOC ceramics annealed at different temperatures[J]. *Journal of American Ceramic Society*, 2019, 102(11): 7015-7025.
- [73] TANG S, FAN X, JIA Z, et al. Effect of annealing temperature on the microstructure, dielectric, and microwave absorption performance of precursor blends derived ZrSiOCN ceramics[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(1): 2211-2220.
- [74] 孙尚. BCN 三元陶瓷设计制备与吸波性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- SUN Shang. BCN ternary ceramic design and preparation and research on its absorbing properties[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020(in Chinese).
- [75] 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.
- LIANG Junfang. Construction and electromagnetic wave absorption performance of SiCN precursor ceramic aerogel composites[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2020(in Chinese).
- [76] LUSHA Z, ZICHENG T, TUSHIIME R, et al. Synthesis and electromagnetic wave absorbing properties of a polymer-derived SiBNC ceramic aerogel[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(13): 18984-18990.
- [77] PAN Z, WANG D, GUO X, et al. High strength and microwave-absorbing polymer-derived SiCN honeycomb ceramic prepared by 3D printing[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(4): 1322-1331.
- [78] YU S, WANG C, CHEN Z, et al. Additive manufacturing of broadband electromagnetic wave absorbing materials: Polymer-derived SiC/Si₃N₄ composites with triply periodic minimal surface meta-structure[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 483: 149185.
- [79] XING R, XU G, QU N, et al. 3D printing of liquid-metal-in-ceramic metamaterials for high-efficient microwave absorption[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(31): 2307499.
- [80] ZHOU R, WANG Y, LIU Z, et al. Digital light processing 3D-printed ceramic metamaterials for electromagnetic wave absorption[J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14(1): 122.
- [81] CHEN S, DONG X, YAO X, et al. Fabrication, microstructural evolution and excellent EMW absorbing properties of SiC fibers with high iron content[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(38): 13509-13519.
- [82] LI Z, YE F, CHENG L, et al. Synthesis of Si-C-N aligned nanofibers with preeminent electromagnetic wave absorption in ultra-broad band[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(47): 16966-16977.
- [83] CHEN Q, LI D, LIAO X, et al. Polymer-derived lightweight SiBCN ceramic nanofibers with high microwave absorption performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(29): 34889-34898.
- [84] WANG P, CHENG L, ZHANG Y, et al. Synthesis of SiC nanofibers with superior electromagnetic wave absorption performance by electrospinning[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 716: 306-320.
- [85] ZHANG Q, GOU Y, WANG J, et al. Preparation and characterization of polymer-derived Zr/Si/C multiphase ceramics and microspheres with electromagnetic wave absorbing capabilities[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(5): 1909-1916.
- [86] 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(25): 5962-5969.
- [87] LIU X, LI M, LIU H, et al. Nanocellulose-polysilazane single-source-precursor derived defect-rich carbon nanofibers/SiCN nanocomposites with excellent electromagnetic absorption performance[J]. *Carbon*, 2022, 188: 349-359.
- [88] LI Q, YIN X, DUAN W, et al. Electrical, dielectric and microwave-absorption properties of polymer derived SiC ceramics in X band[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 565: 66-72.
- [89] XU G, HU K, ZHOU R, et al. DLP-printable hyperbranched polyborosilazane for microwave absorbing SiBCN(O) ceramic metastructure[J]. *Ceramics International*

- tional, 2024, 50(1): 781-790.
- [90] WANG C, CHEN P, LI X, et al. Enhanced electromagnetic wave absorption for Y_2O_3 -doped SiBCN ceramics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(46): 55440-55453.
- [91] CHEN T, DU H, RIEDEL R, et al. Electromagnetic wave absorption properties of single-source-precursor derived CNWs/ Ni_2Si /SiOC nanocomposites[J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2024, 650(9-10): e202300236.
- [92] ZHANG W, HE X, DU Y. EMW absorption properties of in-situ growth seamless SiBCN-graphene hybrid material[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(1): 659-664.
- [93] CHEN Q, LI D, YANG Z, et al. SiBCN-reduced graphene oxide (rGO) ceramic composites derived from single-source-precursor with enhanced and tunable microwave absorption performance[J]. *Carbon*, 2021, 179: 180-189.
- [94] LIU X, YU Z, ISHIKAWA R, et al. Single-source-precursor derived RGO/CNTs-SiCN ceramic nanocomposite with ultra-high electromagnetic shielding effectiveness[J]. *Acta Materialia*, 2017, 130: 83-93.
- [95] ZHAO Y, GUO L, MA Q. Influence of Ni on the structural evolution of polymer-derived SiOC ceramics[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 20: 4515-4524.
- [96] DUAN S, ZHU D, DONG J, et al. Enhanced mechanical and microwave absorption properties of SiC_f/SiC composite using aluminum powder as active filler[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 790: 58-69.
- [97] CAO Q, JIANG W, QIAN H, et al. A distinct structure of TiC for electromagnetic interference shielding and thermal stability of SiTiOC ceramic nanocomposites[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(16): 27352-27361.
- [98] YU Z, CHEN T, DU H, et al. Single-source-precursor derived SiOC ceramics with in-situ formed CNTs and core-shell structured $\text{CoSi}@C$ nanoparticles towards excellent electromagnetic wave absorption properties[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2023, 12(6): 1119-1135.
- [99] ZHOU Y, SANG G, YU M, et al. Electrical and magnetic network design for improving electromagnetic interference shielding performance of waterborne polyurethane fabrics[J]. *Materials Letters*, 2022, 314: 131862.
- [100] WANG Y, GUO X, FENG Y, et al. Wave absorbing performance of polymer-derived SiCN(Fe) ceramics[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(17): 15551-15555.
- [101] YU Z, ZHU Q, LI F, et al. Single-source-precursor derived multicomponent CNTs/ $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Fe}/\text{SiOCN}$ ceramic nanocomposites: Microstructural evolution and excellent electromagnetic wave absorbing properties[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(16): 6252-6262.
- [102] DUAN W, YIN X, LUO C, et al. Microwave-absorption properties of SiOC ceramics derived from novel hyper-branched ferrocene-containing polysiloxane[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(5): 2021-2030.
- [103] YOUNG J C, BRINCKMANN S A, FOX A, et al. On enhancing the manufacturability and conversion of additively manufactured polymer-derived ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, 44(14): 116691.
- [104] WEI H, YIN X, HOU Z, et al. A novel SiC-based microwave absorption ceramic with $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ as transparent matrix[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(12): 4189-4197.
- [105] ANAND R, NAYAK B B, BEHERA S K. Phase, nanostructure, and oxidation of precursor derived SiCN-TiO₂ ceramic nanocomposites[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(19): 27822-27832.
- [106] ANAND R, LU K, NAYAK B B, et al. Structural evolution and oxidation resistance of polysilazane-derived SiCN-HfO₂ ceramics[J]. *Journal of American Ceramic Society*, 2024, 107(3): 1657-1668.
- [107] SONG Y, LIU Z, ZHANG X, et al. Single source precursor derived SiBCNHf ceramic with enhanced high-temperature microwave absorption and antioxidation[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 126: 215-227.
- [108] XU Y, HU J, CHEN Z, et al. Precursor-derived SiHfBCN ceramics with ultrahigh temperature stability: Facile preparation, phase evolution behavior, and mechanism of ultrahigh temperature thermal stability[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(3): 4350-4358.
- [109] SONG Y, ZHU R, LIU Z, et al. Phase-transformation nanoparticles synchronously boosting mechanical and electromagnetic performance of SiBCN ceramics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(3): 4234-4245.
- [110] ZHU R, JIN S, XING R, et al. Nanoparticles-doped polymer-derived SiCN ceramic with enhanced mechanical properties and electromagnetic wave absorption[J]. *Journal of American Ceramic Society*, 2024, 107(6): 4155-4169.