

掺杂纳米 Ti 对 SiBCN 陶瓷结构和电磁性能的影响

陈平安^{1,2}, 宗文丹^{1,2}, 朱颖丽^{1,2}, 陈 浮^{2,3}, 乔梦珂^{1,2}, 吴 江^{1,2}, 李享成^{1,2}

(1. 武汉科技大学先进耐火材料全国重点实验室, 武汉 430081; 2. 武汉科技大学, 高温电磁材料与结构教育部重点实验室, 武汉 430081; 3. 武汉科技大学信息科学与工程学院, 武汉 430081)

摘 要: 硅硼碳氮陶瓷(SiBCN)具有优异的抗氧化性能, 在高温吸波材料领域具有广泛的应用前景。然而, 纯 SiBCN 陶瓷中介电损耗相较少, 导致其对电磁波的衰减能力较弱。为使 SiBCN 陶瓷能够在低温热处理后具有较好的电磁波吸收性能, 本工作提出了一种简单的方法调控 SiBCN 的物相和显微结构以增强陶瓷对电磁波的吸收性能。实验结果表明, 通过在 SiBCN 前驱体中掺杂纳米 Ti 粉, 使 SiBCN 陶瓷在 1000 °C 热处理后形成多孔结构并生成 TiC、碳纳米管和晶体碳等介电损耗相, 提高了陶瓷对电磁波的衰减能力。当掺杂质量分数为 10% 纳米 Ti 时, SiBCN 陶瓷在频率为 6.24 GHz 时实现了最低反射损耗为 -44.5 dB, 有效衰减带宽达到了 3.43 GHz。这项研究为低温制备 SiBCN 陶瓷电磁波吸收材料提供了一种简便可行的方法。

关键词: 硅硼碳氮陶瓷; 纳米钛掺杂; 低温结晶; 介电性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)04-1177-13

网络出版时间: 2026-01-28



聚合物转化陶瓷是一种由小分子单体聚合形成前驱体, 再经高温裂解后得到的一种陶瓷。和传统的陶瓷相比, 聚合物转化陶瓷在前驱体阶段可以调控分子结构、元素组成, 并借助热处理工艺等手段调控陶瓷内部微观结构和晶相组成来增强聚合物转化陶瓷的性能。聚合物转化陶瓷已经被广泛用于制备各种陶瓷纤维^[1, 2]、传感器元件^[3-5], 电磁波吸收和电磁波屏蔽材料^[6-8], 以及应用于 3D 打印^[9-12], 热障涂层等^[13-15]。

聚合物转化陶瓷具有优异的高温抗氧化性能, 且可在其中生成大量微波损耗相, 在电磁波吸收领域受到广泛关注。SiBCN 陶瓷具有灵活的分子结构可设计性, 能形成 SiC/BN/石墨碳等多元相的原位协同损耗, 以及独特的抗氧化机制, 在聚合物转化陶瓷中脱颖而出。然而, SiBCN 陶瓷在低温下主要以非晶相存在, 难以对电磁波产生衰减, 目前主要是通过添加电介质、磁性物质、过渡族金属催化剂和提高热处理温度等方法来改善。Zhang 等^[16]制备了含 Hf 的 SiBCN 陶瓷, 通过优化氧化工艺增强界

面极化能力, 使其最低反射损耗(RL_{\min})随着热解温度升高而减小, 在 1500 °C 氧化后能吸收 X 波段全频波。Song 等^[7]通过改变 SiBNC_x 陶瓷中的碳含量和热处理温度调控其对电磁波的衰减性能, 当 SiBNC_x 陶瓷不含碳或含碳量低时, 其对电磁波几乎没有衰减效果; 当 SiBNC_x 陶瓷中富碳时, $\tan\delta$ 显著增大, 对电磁波有明显的损耗, RL_{\min} 达到 -64.75 dB, 室温 X 波段的有效吸收带宽(EAB)为 3.8 GHz。Yang 等^[17]通过在前驱体中添加 Sm 作为催化剂, 使 SiBCN 陶瓷在 3.6 GHz、匹配厚度为 2.22 mm 时实现了 -59.13 dB 的最小反射损耗, 有效吸收带宽达到 6.87 GHz。Li 等^[18]制备了具有多异质界面的含铁的硅硼碳氮(SiBCN)陶瓷, 在非晶 SiBCN 基体退火后, 原位生成石墨、带状氮化硅(Si_3N_4)和碳化硅(SiC)晶须等晶体相使陶瓷的 RL_{\min} 为 -34.28 dB 和 EAB 为 3.76 GHz。Wang 等^[19]研究了 PDC-SiBCN(Polymer Derived Ceramics-SiBCN, 聚合物衍生陶瓷-SiBCN)经过不同热解温度(1400~1600 °C)后对电磁波吸收性能的影响, 其中 1500 °C 具有最优异的性能, 在匹

收稿日期: 2025-06-10。 修订日期: 2025-09-29。

基金项目: 国家重点研发计划项目(2024YFB3714600), 国家自然科学基金项目(U2541259, 52304410)、湖北省重大项目(功能性涂层材料, 2023BAA003)和湖北省创新研究群体项目(JCZRQT202600033)。

第一作者: 陈平安(1986—), 男, 博士, 教授。

通信作者: 李享成(1978—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-06-10. Revised date: 2025-09-29.

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

E-mail: pinganchen@wust.edu.cn

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

E-mail: lixiangcheng@wust.edu.cn

配厚度为 4.7 mm 时 RL_{\min} 为 -26.6 dB, 而 1600 °C 时因为严重的氮化反应改变了样品表面的物相组成, 减少了对电磁波的吸收和损耗。尽管过高的温度不利于 SiBCN 陶瓷对电磁波的衰减, 但是多数优异的性能依然要在高于 1000 °C 条件下才能得到。

SiBCN 陶瓷在低温(1400 °C)以下难以生成介电损耗相, 限制了其应用领域。为此, 通过引入过渡金属、添加纳米粉体等方式, 研究低温热处理后 SiBCN 陶瓷的物相组成、显微结构和电磁参数的变化规律成为重要方向之一。Wei 等^[20]采用 Ti 改性 PCS(聚碳硅烷), 通过聚合物裂解转化(PDC)法成功合成了 SiCTi 陶瓷, 在 8.9 GHz 下 RL_{\min} 为 -16 dB, 在 1.7~2.4 mm 的厚度范围内 EAB 为 4.2 GHz。通过加入纳米粉体如 100~500 nm 粒径的 SiC 粉体制备碳化硅陶瓷基复合材料, 在内部设计引入透波相和 SiBCN 吸波相, 提升了衰减效率, 使电磁波衰减最高达到 30 dB^[21]。在众多研究中, 要获得良好的介电性能依然是在较高的热处理温度下完成的。

因此, 本工作通过添加纳米 Ti 粉, 在陶瓷化过程中催化生成纳米电介质晶体 SiC、TiC、晶体石墨和 Si₃N₄ 等提高 SiBCN 陶瓷的介电虚部, 增强对电磁波的衰减性能。结果表明, 通过引入纳米 Ti 粉体, 经 1000 °C 热处理后, SiBCN 陶瓷体系中成功实现了 TiC 与晶体石墨的协同低温共生长; 该掺杂陶瓷在 6.24 GHz 时实现了最低反射损耗 -44.5 dB, 并且在厚度为 5.2 mm 的情况下, 有效衰减带宽达到了 3.43 GHz。本工作为低温下提高 SiBCN 陶瓷对电磁波吸收提供了一种有效可行的方法策略。

1 实验

1.1 原料

四氢呋喃(THF)(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、甲基二氯硅烷(DCMS)(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、甲基乙基二氯硅烷(DCMVS)(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、硼烷二甲基硫醚络合物(2.0 mol/L solution in THF)(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、六甲基二硅氮烷(HMDZ)(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、N-N 二甲基甲酰胺(DMF)(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、纳米 Ti 粉(山东科源生化有限公司)。

1.2 聚硼硅氮烷的合成过程

首先在“Schlenk”装置的基础上制造冰浴环境, 将 20 mL 四氢呋喃(THF)用注射器注射进三颈烧瓶, 打开磁力搅拌器调节合适的转速; 接着依次将 21 g 甲基乙基二氯硅烷和 24 mL 硼烷二甲基硫醚络合

物也注射进三颈烧瓶中, 在氩气气氛下进行 24 h 初步反应。24 h 后二次投料, 依次加入 11 g 甲基二氯硅烷和 72 g 六甲基二硅氮烷, 在常温下继续搅拌反应 24 h; 然后将水浴锅换成油浴锅, 先从室温升温至 110 °C, 去除四氢呋喃、三氯甲基硅烷等副产物, 最后加热至 170 °C 进行氨解共聚反应, 保温 3 h 后, 在 170 °C 进行减压蒸馏, 经过 3 次循环过滤得到淡黄色聚硼硅氮烷(PBSZ)。合成流程图如图 1 所示。

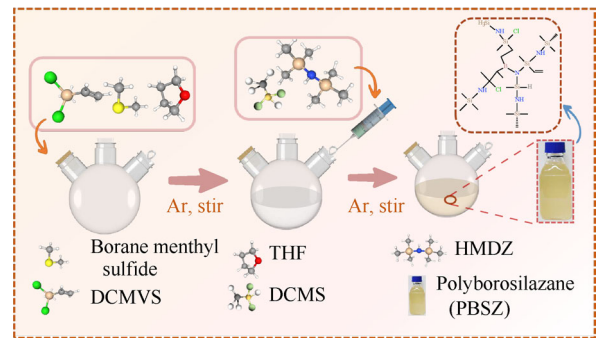


图 1 聚硼硅氮烷合成流程图

Fig. 1 Flow chart for the synthesis of poly(borosilazane)

1.3 SiBCN 陶瓷化

首先将 SiBCN 陶瓷前驱体放入管式炉(天津中环电炉股份有限公司)中, 在 Ar 气氛下, 以 2 °C/min 的速率升温至 180 °C 继而保温 1 h。然后继续以 2 °C/min 的速率升至 280 °C 再保温 2 h, 使前驱体完全固化。将固化后的样品放入真空球磨罐中球磨, 得到的球磨粉和纳米 Ti 粉末混合再次球磨, 球磨后的混合粉末压制成 $\phi 20$ mm 的圆片。分别将未加入纳米 Ti 和加入纳米 Ti 5%、10%、15%(质量分数)的样品命名为样品 PT0、样品 PT5、样品 PT10、样品 PT15。将圆片放入立式管式炉中(洛阳市谱瑞慷达耐热测试设备有限公司), 为了确保裂解充分, 先升温至 800 °C, 保温 1 h。继续升温至 1000 °C 并保温 2 h, 确保分子扩散充分生成 TiC 晶体, 得到 SiBCN 陶瓷。

1.4 表征手段

采用 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert MPD Pro, 荷兰)对热处理后得到的陶瓷进行物相分析, 观察陶瓷中的物相组成, XRD 的测试扫描范围为 7°~90°, 步长为 0.03°, 步进为 15 s; 采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, AXIS SUPRA+, Shimadzu Kratos, 日本)对热处理后的陶瓷进行元素和价键分析; 采用激光显微共聚焦拉曼光谱仪(Raman, Renishaw, 532 nm, 英国)对样品的物质组成和自由碳分布状况进行分析。

通过场发射扫描电子显微镜(FESEM, Nano SEM 400, 美国)对陶瓷进行断面形貌分析, 观察陶

瓷中的形貌变化: 通过场发射透射电子显微镜(TEM, JEM-F200, 日本)观察样品的内部结构和显微界面; 通过热综合分析仪(Integrated thermal analyzer, STA449, 德国)对固化后的陶瓷进行差式扫描量热分析(1400 °C, 空气, 10 °C/min), 以分析陶瓷热处理过程中质量和热量变化; 采用同轴传输线法(vector network analyzer, Keysight E5071C, 马来西亚)常温下对样品进行电磁参数表征, 并通过公式计算出材料的反射损耗和反射率。具体测试范围为 2~18 GHz, 将陶瓷粉末和石蜡以 7:3 的质量比混合并压制成为外径为 7.00 mm、内径为 3.00 mm、厚度为 2.5~3.5 mm 的同轴环。

2 结果与讨论

2.1 掺杂纳米 Ti 对 SiBCN 陶瓷物相组成的影响

图 2 为 1000 °C 热处理后掺杂不同含量纳米 Ti 的 SiBCN 陶瓷的 XRD 谱。由图 2 可见, 1000 °C 下纯 SiBCN 陶瓷中没有出现明显衍射峰, 这说明 SiBCN 陶瓷处于非晶态。相同的热处理条件下, 掺杂 5% 纳米 Ti 的样品在 $2\theta=35.7^\circ$ 和 41.9° 的位置开始出现微弱的衍射峰; 随着纳米 Ti 掺入量由 5% 增加到 15%, 衍射峰的峰强增强, $2\theta=35.7^\circ$ 的衍射峰对应 TiC(111), $2\theta=41.9^\circ$ 的衍射峰对应 TiC(200), $2\theta=60.5^\circ$ 的衍射峰则对应 TiC(220)。TiC 生成式为:



SiBCN 在升温过程中热分解会产生游离碳, 而氩气气氛保护 Ti 避免过度氧化, 最终游离碳和 Ti 发生反应生成了 TiC。XRD 结果表明, SiBCN 陶瓷在 1000 °C 热处理后为无定形状态, 而添加纳米 Ti 可以促进陶瓷中生成 TiC 晶体。

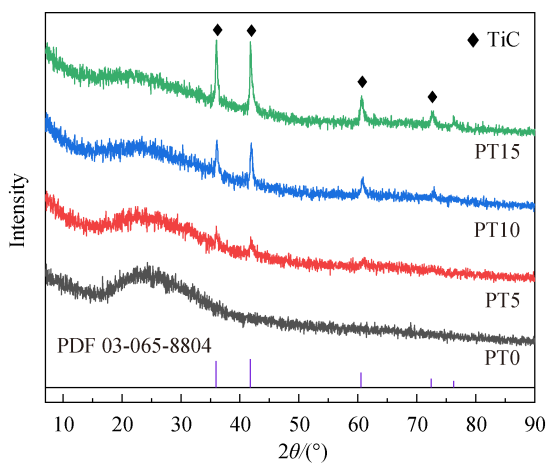


图 2 掺杂不同含量 Ti 的 SiBCN 陶瓷的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of SiBCN ceramics with different doping amounts of Ti

通过 XPS 光谱可以对样品中元素的种类进行分析, 并得到化学键的键合状态。图 3 为掺杂不同含量纳米 Ti 的 SiBCN 陶瓷经 1000 °C 热处理的 XPS 谱。由图 3a 可见, 全光谱证实了陶瓷中存在的元素有 Si、C、B、N。由图 3b~图 3f 中的精细光谱可以获得更多的键合信息。如图 3b 所示, C 1s 峰可以分解成 4 个峰, 分别是 C—C 键(结合能 $E_{\text{BE}}=284.8 \text{ eV}$), C—Si 键($E_{\text{BE}}=282.8 \text{ eV}$)和 C—O 键($E_{\text{BE}}=286.5 \text{ eV}$)和 C—O 键($E_{\text{BE}}=288.9 \text{ eV}$)。C—Si 键的峰值强度随纳米 Ti 掺杂量增加而变小, 这表明随着纳米 Ti 的加入量增加, 碳和硅的结合变少。图 3c 为 Ti 的精细图谱。由图 3c 可见, 存在 Ti—C 和 Ti—O 键以及 Ti—N 键, Ti—C [$E_{\text{BE}}(\text{Ti } 2p_{3/2})=455.7 \text{ eV}$], Ti—C [$E_{\text{BE}}(\text{Ti } 2p_{1/2})=461.8 \text{ eV}$], Ti—O [$E_{\text{BE}}(\text{Ti } 2p_{3/2})=459.2 \text{ eV}$], Ti—O [$E_{\text{BE}}(\text{Ti } 2p_{1/2})=465.2 \text{ eV}$], Ti—N ($E_{\text{BE}}=457.5 \text{ eV}$)。从表 1 可知, 随着纳米 Ti 掺杂量的增加, Ti—C 的结合能开始逐渐向低能级移动并且峰强也随之减小, 这说明了 Ti 与氧元素发生了电子交换作用。图 3d 为 Si 2p 的精细谱, 图中拟合出 3 个峰, 分别是位于 100.9 eV(Si—C)、102.1 eV(Si—N)和 103.1 eV(Si—O)的峰, 随着纳米 Ti 加入量增加, Si—C 化学键的峰值强度不断减小, 而 Si—N 的峰强不断增大。图 3e 为 B 1s 的精细谱。由图 3e 可见, B 元素主要和 N 元素结合形成 BN, B—N 键的强度随着纳米 Ti 加入量的增加先减小后增大, 而 B—O 键的强度有所增加, BN 相的生成有助于提高陶瓷的微波衰减能力。图 3f 为 N 1s 的精细图谱。由图 3f 可见, 随着纳米 Ti 掺杂量的增加, N—B 和 N—Si 键的面积变化不大。根据上述化学键分析, 通过控制纳米 Ti 的加入量可以对热处理后陶瓷中的化学键类型和含量进行调控, 从而实现对 SiBCN 陶瓷物相种类的控制。

表 1 Ti—C/Ti—O 键和 Si—C/Si—N 键的面积比
Table 1 Area ratios of the Ti—C/Ti—O bonds and Si—C/Si—N bonds

Sample	Area ratio	
	Ti—C/Ti—O	Si—C/Si—N
PT0-1000		1.43
PT5-1000	0.997	1.21
PT10-1000	0.990	1.23

图 4a~图 4d 为掺杂不同含量纳米 Ti 的 SiBCN 陶瓷的拉曼光谱。测试拉曼光谱是为了分析 Ti 对材料中碳结晶性的影响, 这是由于碳是聚合物衍生陶瓷中主要物相, 它的结晶度和缺陷直接影响陶瓷对电磁波的衰减能力。从图 4a 中可以看出, 分出的 2 个峰分别为 D 峰和 G 峰。D 峰位于约 1340 cm^{-1} 处,

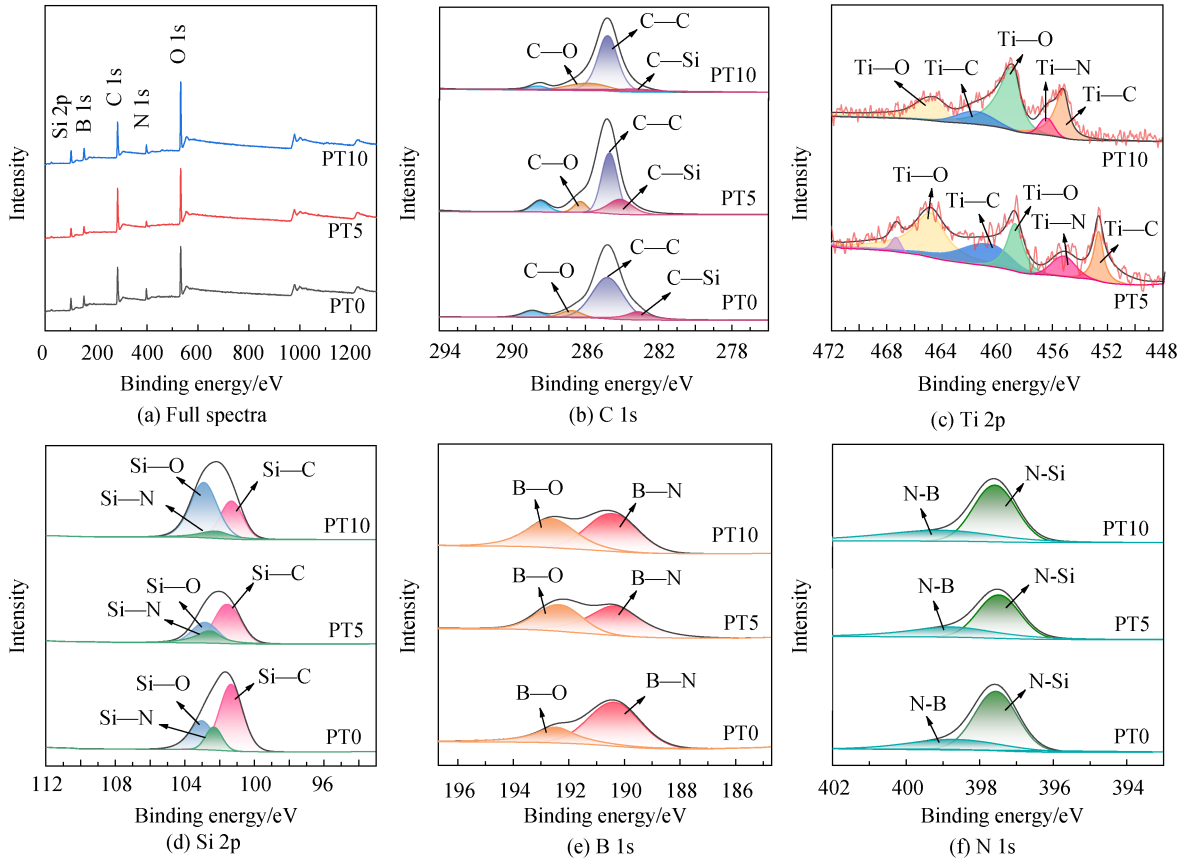


图 3 掺杂不同含量 Ti 的 SiBCN 陶瓷的 XPS 谱
Fig. 3 XPS of SiBCN ceramics with different doping amounts of Ti

与碳材料中的缺陷、无序和边缘结构有关；G 峰位于约 1580 cm^{-1} 处，与碳材料中的石墨化程度和晶体结构有关。随着纳米 Ti 掺杂量的增加，D 峰向低波数偏移而 G 峰的位置逐渐向高波数偏移，表明石墨化程度也随之增加。由图 4c 可见，随纳米 Ti 加入量增加 I_D/I_G 值变大，其中未添加的时候 I_D/I_G 最小为 1.254，10% 的样品比另外 2 个组分的 I_D/I_G 值要小，说明 10% 纳米 Ti 的样品中的缺陷更少，有序性增加，碳的长程有序度增加有利于陶瓷中电子传导，增强对电磁波的损耗能力。因此调节纳米 Ti 的掺入量可以调控陶瓷中碳的缺陷和石墨化程度，提高陶瓷对电磁波的衰减能力。图 4d 为缺陷密度(n_d)相邻缺陷的平均距离(L_d)，可以分别通过式(2)和式(3)计算^[22]：

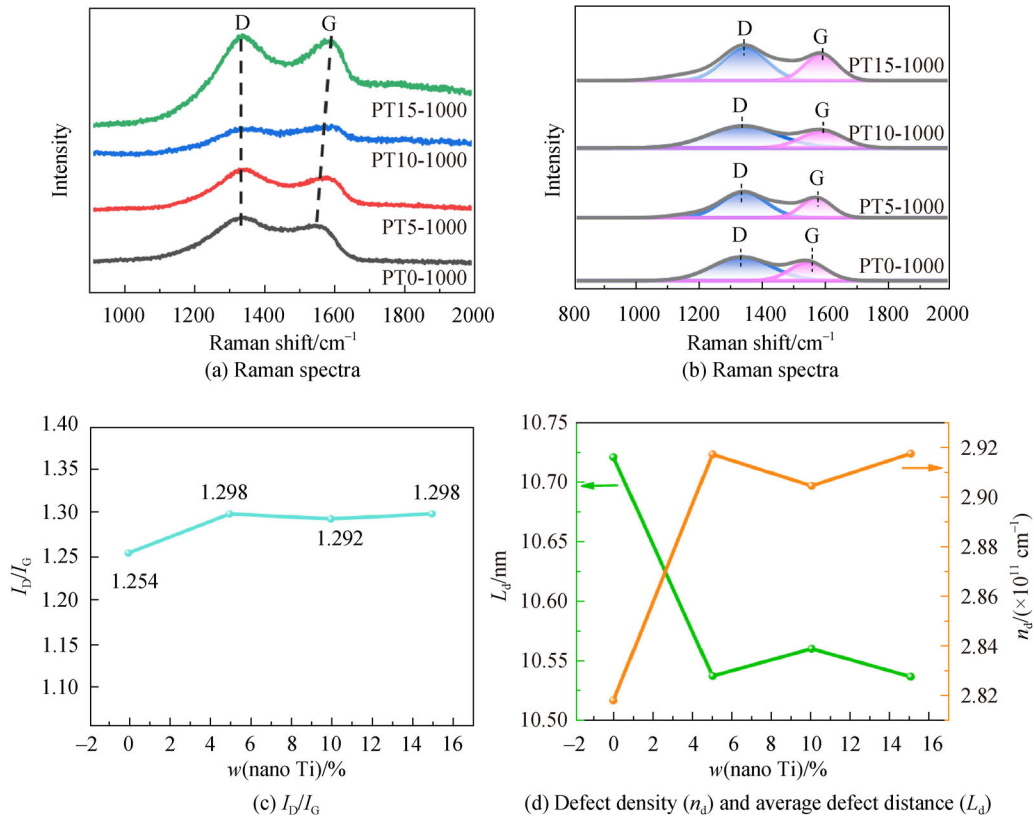
$$n_d (\text{cm}^{-2}) = \frac{(1.8 \pm 0.5) \times 10^{22}}{\lambda_L^4} \left(\frac{I_D}{I_G} \right) \quad (2)$$

$$L_d (\text{nm}) = \sqrt{(1.8 \pm 0.5) \times 10^{-9} \lambda_L^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1}} \quad (3)$$

式中： λ_L 为拉曼光谱仪中激发光波长(532 nm)。由

图 4d 可见，SiBCN 陶瓷的 L_d 值由 10.73 nm 减小到 10.53 nm，但 n_d 值则有完全相反的趋势，从 $2.81 \times 10^{11}\text{ cm}^{-2}$ 增加到 $2.91 \times 10^{11}\text{ cm}^{-2}$ 。而 3 个含有纳米 Ti 的组分变化是一致的， n_d 曲线的变化说明缺陷密度随着纳米 Ti 的加入先降低然后趋于稳定，这是由于生成了更多 TiC 化合物造成的。

图 5 为掺杂不同含量纳米 Ti 的 SiBCN 陶瓷 1000 °C 热处理的 SEM 照片。由图 5 可见，纯 SiBCN(图 5a)是结合紧密的非晶状态，以大面积的 SiBCN 非晶体和孔洞为主；相比之下，掺杂 5% 纳米 Ti(图 5c)的 SiBCN 出现了多孔的形貌特征，孔洞多而密集，大小不一，而且在多孔的孔壁上有一些小颗粒生成；掺杂 10% 纳米 Ti(图 5e)的 SiBCN 和 5% 的一样是多孔形态，孔隙均匀伴有纳米颗粒；掺杂 15% 纳米 Ti(图 5g)的 SiBCN 中出现管状晶体，同时多孔的孔壁上有大小不一的晶体颗粒生成。结合样品的 XRD(图 2)测试结果可以推测，SiBCN 陶瓷中的颗粒状物质为 TiC。因此，通过改变纳米 Ti 的掺杂含量可以改变 SiBCN 陶瓷的微观形貌，促进 SiBCN 陶瓷中 TiC 和碳纳米管等晶体的生长。



w is mass fraction

图 4 掺杂不同含量 Ti 的 SiBCN 陶瓷的拉曼光谱
Fig. 4 Raman of SiBCN ceramics with different doping amounts of Ti

采用 TEM 可观察样品的微观形貌，内部结构以及微观界面。图 6 为掺杂不同含量 Ti 的 SiBCN 陶瓷经过 1000 °C 热处理后的 TEM 照片，图 6a~图 6c 为纯 SiBCN 陶瓷样品。由图 6a~图 6b 可见，整个样品没有出现任何晶体，高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)中也没有发现晶体衍射条纹；除此之外，从选区电子衍射(SAED)可以看出，没有明显的衍射斑点或者衍射环，而是表现出漫散射的光晕，这表明经过 1000 °C 处理的 SiBCN 处于非晶状态。

纳米 Ti 掺杂量为 15% 时，从图 6c 中可以清晰地看到 SiBCN 基体中出现了很多纳米晶粒，晶粒尺寸大小不一。图 6d 为对样品 PT15 的能谱分析结果，由图 6d 可见，样品中 C(黄色)，N(蓝色)和 Si(绿色)元素分布得比较均匀；而 Ti 元素(红色)主要集中在出现纳米晶粒的地方，图 6e~图 6f 中的晶格条纹和晶面间距的测量结果以及图 6h 衍射斑点都证实了 TiC 晶体的存在。图 6g 为 15% 纳米 Ti 掺杂的 SiBCN 陶瓷 1000 °C 热处理后的另一部分 TEM 照片，从图 6g 中可以看出 SiBCN 陶瓷中生成了一些管状物质，通过计算晶格条纹间距可知是碳(002)晶面。碳纳米管的产生推测是 SiBCN 陶瓷在升温过程

中分解出 CH₄、CO 等气相碳氢化合物分子，这些分子会在纳米 Ti 上吸附，随着热处理温度升高最终在纳米 Ti 上析出碳纳米管。结合 SEM(图 5)的分析结果得出结论，随着掺杂纳米 Ti 含量的增加，石墨碳的生成量也增加，掺杂 15% 是最为明显。图 6h 为掺杂 15% 纳米 Ti 的 SiBCN 陶瓷的 SAED 图，图中可以清晰地看到部分衍射斑点。TiC 纳米颗粒中存在一些原子缺陷和晶界缺陷，一部分纳米颗粒被包覆在非晶基体中，这导致非晶基体与晶体之间形成界面，这些界面存在电荷集会消耗电磁波。因此，添加纳米 Ti 可以促进 SiBCN 陶瓷中生成介电损耗相，利用介电相本身的极化损耗及其产生的界面极化、缺陷极化、电导损耗等提高陶瓷对电磁波的衰减能力。

2.2 掺杂纳米 Ti 对 SiBCN 陶瓷抗氧化性能的影响

图 7 为不同掺杂含量纳米 Ti 的 SiBCN 陶瓷 1000 °C 热处理后的样品在空气中的 TG 曲线。由图 7 可见，随着温度升高，纯 SiBCN 在室温~1400 °C 的质量损失仅有 0.56%，这表明在空气气氛下，纯 SiBCN 具有良好的耐高温性能，这是由于硼的存在会降低碳和氮的自扩散系数，从而提高了 SiBCN 陶

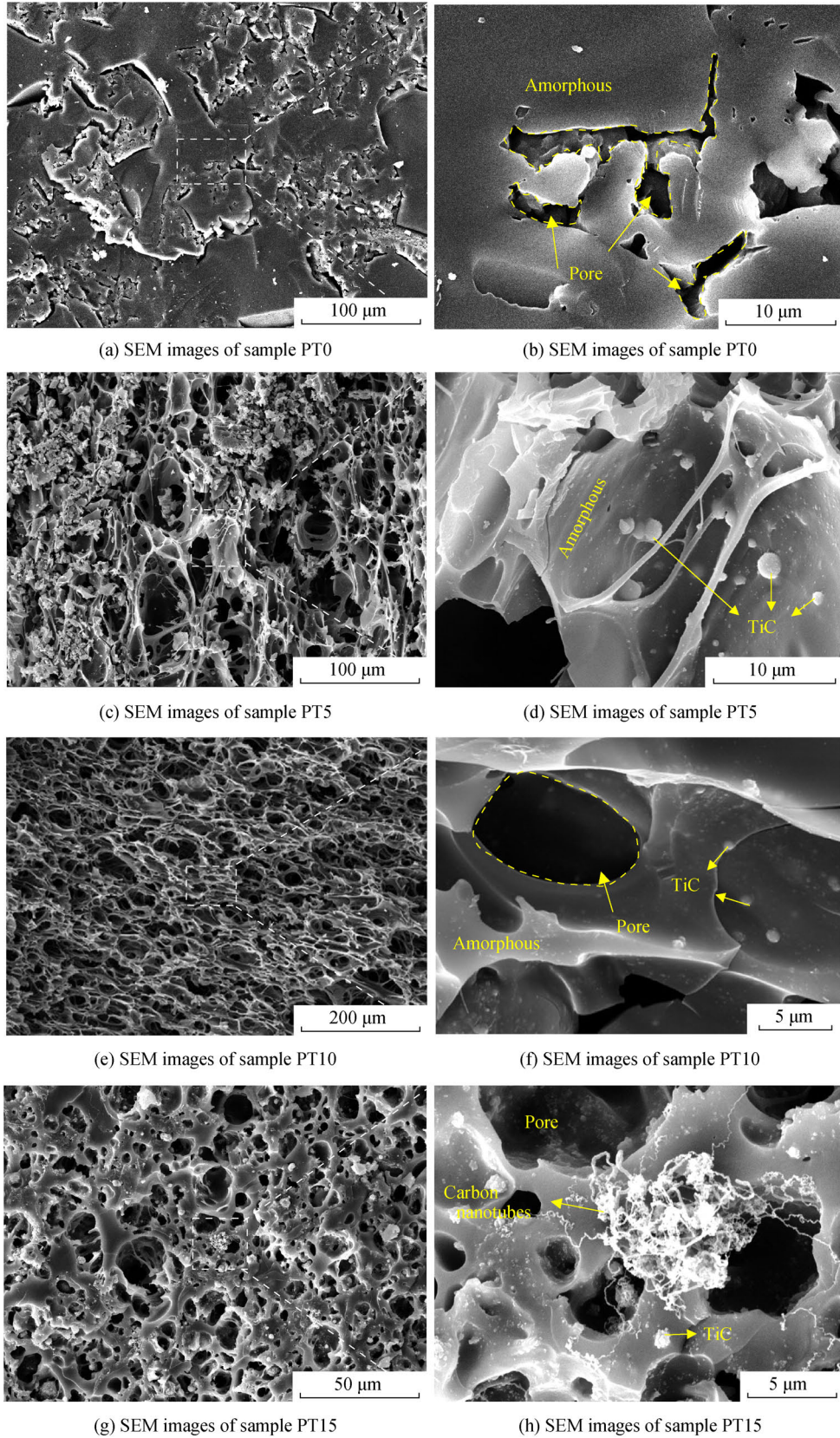


图5 掺杂不同含量 Ti 的 SiBCN 陶瓷的 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of SiBCN ceramics with different doping amounts of Ti

瓷的耐高温性能^[23-27]。而添加有纳米 Ti 的组分都表现为质量增加,这是由于添加纳米 Ti 后和陶瓷中生

成的 TiC 与空气发生氧化反应造成的。结合 SEM 和 TEM 的分析结果,随着纳米 Ti 含量的增加以及

SiBCN 陶瓷从非晶结构转变为多相结构，陶瓷结构更有利于氧化扩散。因为 SiBCN 陶瓷的抗氧化性不

再完全取决于单个原子单元或相的氧化活性，还取决于非晶或多相结构氧化层的生长^[28]。

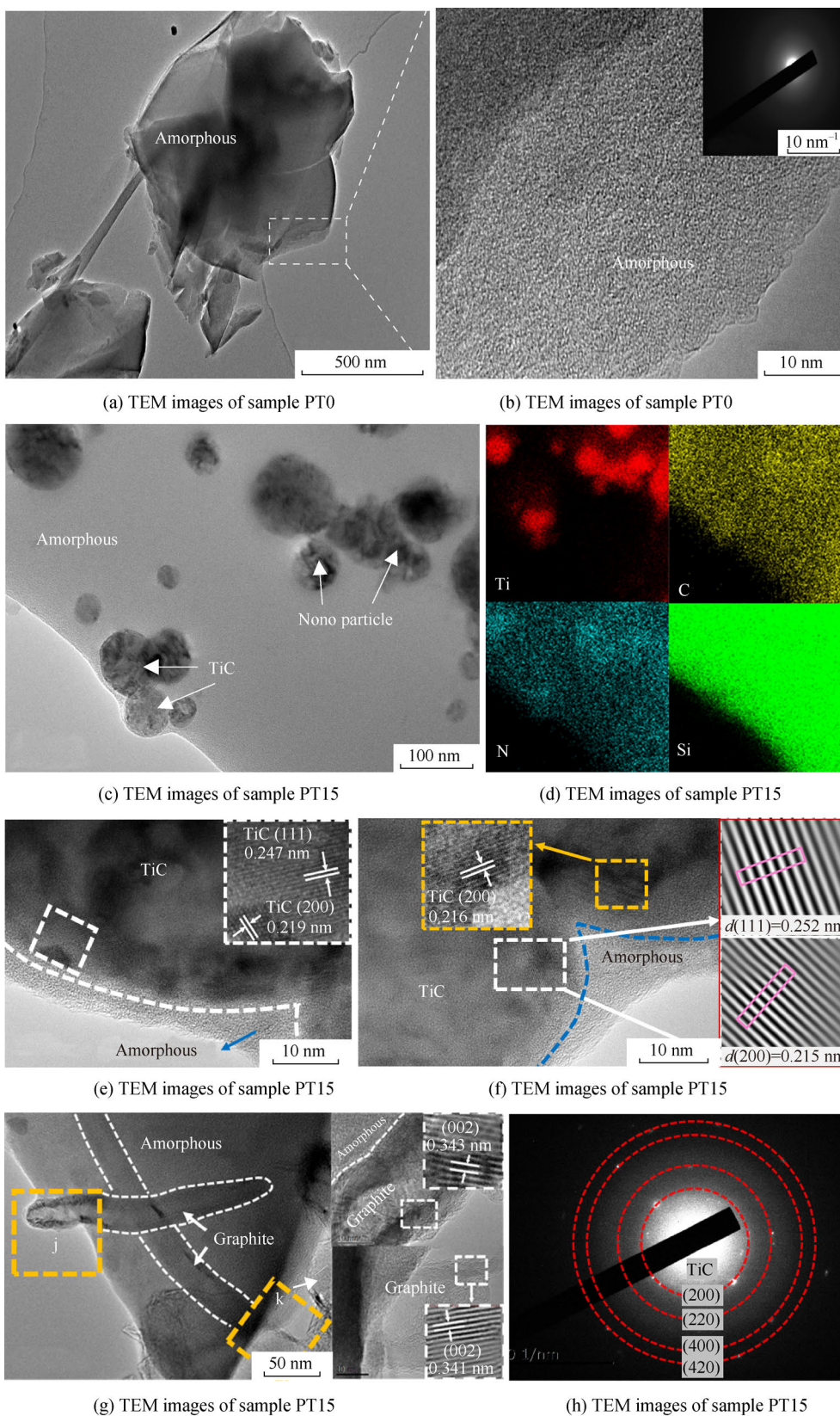


图 6 掺杂不同含量 Ti 的 SiBCN 陶瓷的 TEM 照片，EDS 和 SAED 结果

Fig. 6 TEM images, EDS and SAED results of SiBCN ceramics with different doping amounts of Ti

2.3 掺杂纳米 Ti 对 SiBCN 陶瓷介电性能的影响

复介电常数的实部 ϵ' 与材料对电磁波的反射能力有关，而虚部则表征对电磁波的衰减能力。根据自由电子理论^[29]：

$$\epsilon'' = \frac{1}{2\pi\rho\epsilon_0 f} \quad (4)$$

式中： ϵ_0 为真空介电常数(8.54×10^{-12} F/m)； ρ 为材料电阻； f 为频率。介电损耗正切值($\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$)用来评估材料对电磁波的衰减能力。衰减常数 α 用来表征陶瓷的衰减能力，是评价对电磁波吸收能力的参数。衰减常数计算公式为^[30]：

$$\alpha = \frac{\sqrt{2\pi f}}{c} \sqrt{(u''\epsilon'' - u'\epsilon')^2 + \sqrt{(u''\epsilon'' - u'\epsilon')^2 + (u'\epsilon'' + u''\epsilon')^2}} \quad (5)$$

式中： c 为光在真空中的传播速度(3×10^8 m/s)。

图 8a~图 8c 为不同纳米 Ti 添加量的 SiBCN 陶瓷经 1000 °C 热处理后的电磁参数曲线。由图 8a 可见，纯 SiBCN 陶瓷 ϵ' 值较小，维持在 3.1 左右；掺入纳米 Ti 后 SiBCN 陶瓷的 ϵ' 值显著增大，且随着纳

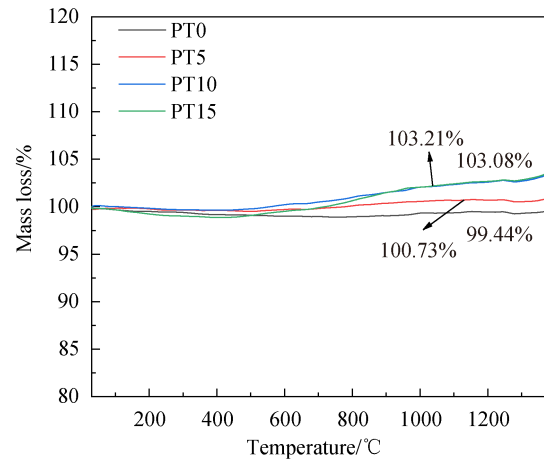


图 7 掺杂不同含量 Ti 的 SiBCN 陶瓷的 TG 曲线
Fig. 7 TG curves of SiBCN ceramics with different doping amounts of Ti

米 Ti 添加量增加， ϵ' 不断增大。当纳米 Ti 的添加量为 15% 时，SiBCN 陶瓷的 ϵ' 值达到最大值，在 3.2~3.5 之间。结合以上测试分析，虽然加入纳米 Ti 后空隙的比例大幅度增加，但比起纯 SiBCN 的非晶状态，大量的介电相产生提高了陶瓷整体的介电性能；同时从 TEM 中可以看出，晶体并不是均匀

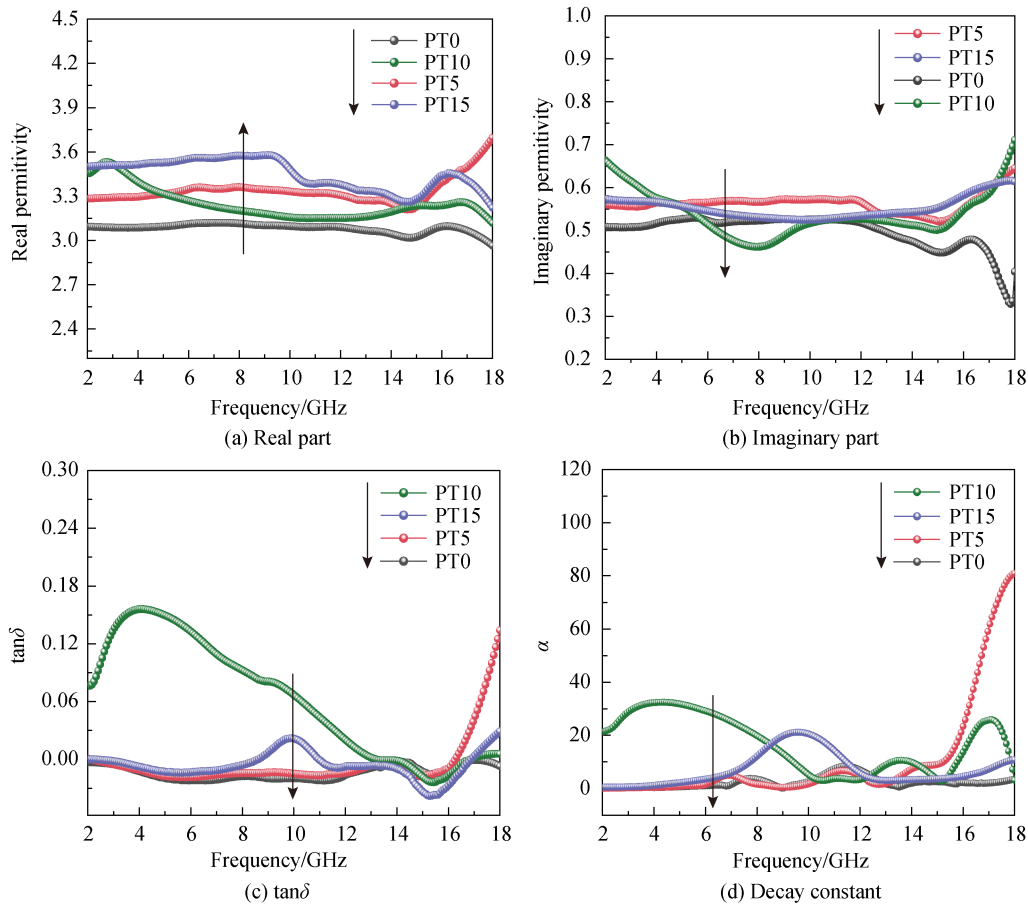


图 8 掺杂不同含量 Ti 的 SiBCN 陶瓷的电磁参数
Fig. 8 Electromagnetic parameters of SiBCN ceramics with different doping amounts of Ti

分布的, 在晶体的界面极化和局部电导增强等共同作用下, 最终导致被掺杂陶瓷整体介电常数增加。

由图 8b 的介电虚部曲线可见, 纯 SiBCN 陶瓷 ϵ'' 值很小, 数值在 0.3~0.5 之间; 掺入 5% 纳米 Ti 的 SiBCN 陶瓷的 ϵ'' 值维持在 0.55 上下, 总体都是高于未掺杂陶瓷。

掺入 10% 纳米 Ti 和 15% 纳米 Ti 的 SiBCN 陶瓷 ϵ'' 值在后期开始增加, 其中含 10% 纳米 Ti 的陶瓷开始的数值大于 0.65, 3 个含有纳米 Ti 的陶瓷都高于纯 SiBCN 陶瓷, 结合 TEM(图 6c) 和 XRD(图 2) 的结果, 这一方面是由于 TiC 晶体的生成使得晶体和非晶相之间的异质界面产生了界面极化; 另一方面是 TiC 晶体的导电性增强了电导损耗, 两者作用增加了材料对电磁波的衰减。从图 8c 中则可以看出, 除了掺杂 10% 的陶瓷最初的数值高于 0.06, 其他 3 个组分的 $\tan\delta$ 值都基本在 0 附近波动。图 8d 为各组分的衰减常数图, 衰减常数的值越高, 说明其对电磁波的衰减性能越好。由图 8d 可见, 衰减常数数值的变化趋势和 $\tan\delta$ 值相似, 纯 SiBCN 陶瓷在 0 值稳定, 几乎不具有吸波能力, 掺杂 10% Ti 的 SiBCN 陶瓷在开始时数值是大于 20 的, 吸波表现最好。因此, 从上述分析可以看出, 改变掺入纳米 Ti 含量可以增强 SiBCN 对电磁波的吸收和损耗能力。

为了可以直观表示 SiBCN 陶瓷对电磁波的吸收能力, 根据传输线原理, 通过利用矢量网络分析仪得到的电磁参数计算出不同纳米 Ti 掺杂量陶瓷带 RL 值^[31]:

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

$$Z_0 = \sqrt{\frac{u_r}{\epsilon_r}} Z = \left| \frac{Z_{in}}{Z_0} \right| \quad (7)$$

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

式中: Z_{in} 为材料或自由空间界面处的输入阻抗; Z_0 为自由空间的本征阻抗; f 为 EMW(电磁波)的频率; d 为厚度; c 为真空中光速。由式(8)可知, RL 值越小, 电磁波吸收性能越好。当 RL 的值小于 -10 dB 时, 入射到材料内部的电磁波有 90% 以上被吸收, 因此小于 -10 dB 的频段被定义为有效吸收带宽 (effective absorption bandwidth, EAB)^[32-34]。

图 9 为掺杂不同含量纳米 Ti 的 SiBCN 陶瓷 1000 °C 热处理后的反射损耗三维映射、二维映射和 RL 曲线图。图 9a~图 9c 为纯 SiBCN 陶瓷。由图 9a~图 9c 可见, 在 7.92 GHz 处样品具有最低的反射损耗值 ($RL_{min} = -1.77$ dB), 匹配厚度则是 5.2 mm, RL 曲线取得最小的反射损耗值也比较小。图 9d~图 9f 为掺杂 5% Ti 的 SiBCN 陶瓷。由图 9e 可见, 在 17.8 GHz 处样品具有 RL_{min} 值为 -8.77 dB, 匹配厚度则是 5.9 mm。图 9g~图 9i 为掺杂 10% 纳米 Ti 的 SiBCN 陶瓷, 图 9h 显示在 6.24 GHz 处陶瓷具有的 RL_{min} 为 -44.5 dB, 与之匹配厚度是 5.2 mm, EAB 为 3.43 GHz。图 9j~图 9l 为掺杂 15% Ti 的 SiBCN 陶瓷, 同样在 18 GHz 处样品的 RL_{min} 值为 -29.25 dB, 匹配厚度 2.3 mm。从图中分析的结果可知, 掺入纳米 Ti 使得 SiBCN 陶瓷具有更好的介电损耗性能。

结合 SEM(图 5) 和 TEM(图 6) 结果, SiBCN 陶瓷中出现多孔的结构有助于增加电磁波在孔洞中的漫反射次数, 碳纳米管增加了 SiBCN 的石墨化程度, 从而提高了陶瓷介电损耗^[35, 36], 另外, TiC 纳米粒子、非晶基体和碳纳米管之间形成的异质界面, 通过界面极化增强对电磁波的吸收能力。因此, SiBCN 陶瓷作为一种可调控的微波衰减材料, 改变纳米 Ti 的加入量可以增强陶瓷的介电损耗, 当加入量为 10% 时反射损耗值最低且具有最大吸收带宽。

Cole-Cole(柯尔-柯尔)图是解析电磁波吸收材料介电弛豫行为的重要表征手段。理想条件下, 该图中每个半圆的直径定量反映材料在角频率 $\omega \rightarrow 0$ 时的静态介电常数, 而半圆的数量直接表征体系中独立的弛豫过程数目, 二者共同揭示极化机制与损耗特性的内在关联。如图 10 所示是不同纳米 Ti 掺杂量的 SiBCN 陶瓷在 1000 °C 热处理后的 Cole-Cole 曲线。由图 10 可见, 纯 SiBCN 陶瓷中存在 4 个圆, 添加纳米 Ti 后半圆数量增加, 表明陶瓷中极化弛豫类型增加。但掺杂 15% 纳米 Ti 的陶瓷半圆数量又回落到 4 个, 这是由于添加 15% 纳米 Ti 的陶瓷中生成了更多 TiC 晶体, TiC 颗粒间相互接触会形成连续导电界面, 电荷可通过导电网络快速迁移, 原本需要弛豫时间的空间电荷积累被电导损耗取代, 这可能掩盖掉空间电荷极化。另外高纳米 Ti 含量会加强催化作用使得 SiBCN 非晶相减少, 偶极子数量降低, 原本独立的非晶偶极弛豫强度衰减, 融入背景难以被分析。结合 XRD(图 2) 和电镜结果判断, 这些弛豫过程与界面极化(碳纳米管与非晶体、带状石

墨与非晶基体以及 TiC 和非晶基体)和偶极极化(TiC 及带状石墨等晶相中的缺陷)有关。

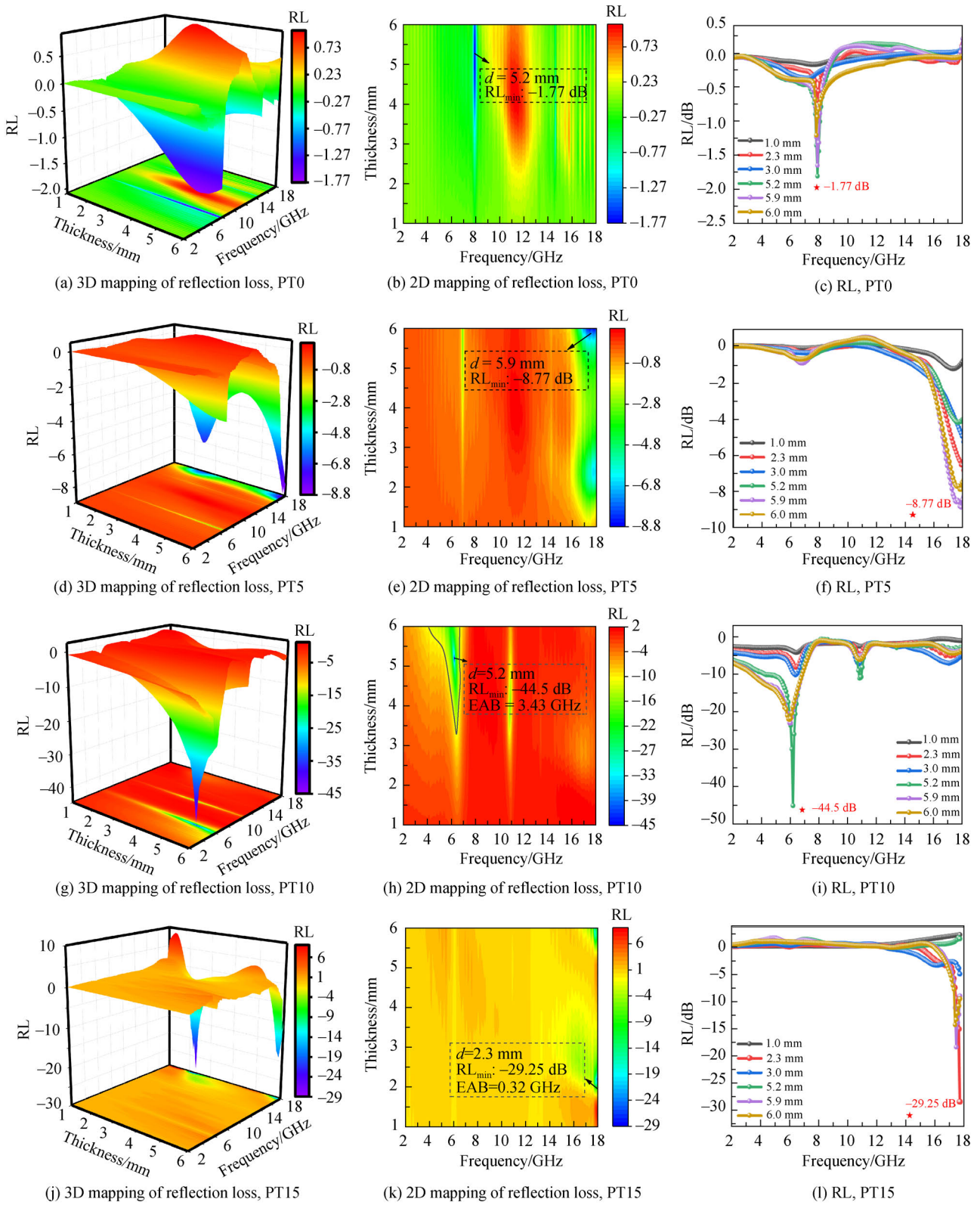


图9 掺杂不同含量纳米 Ti 的 SiBCN 陶瓷的反射损耗三维映射、二维映射和 RL 曲线图

Fig. 9 3D mapping of reflection loss, 2D mapping of reflection loss and RL curves of SiBCN ceramics doped with different contents of nano-Ti

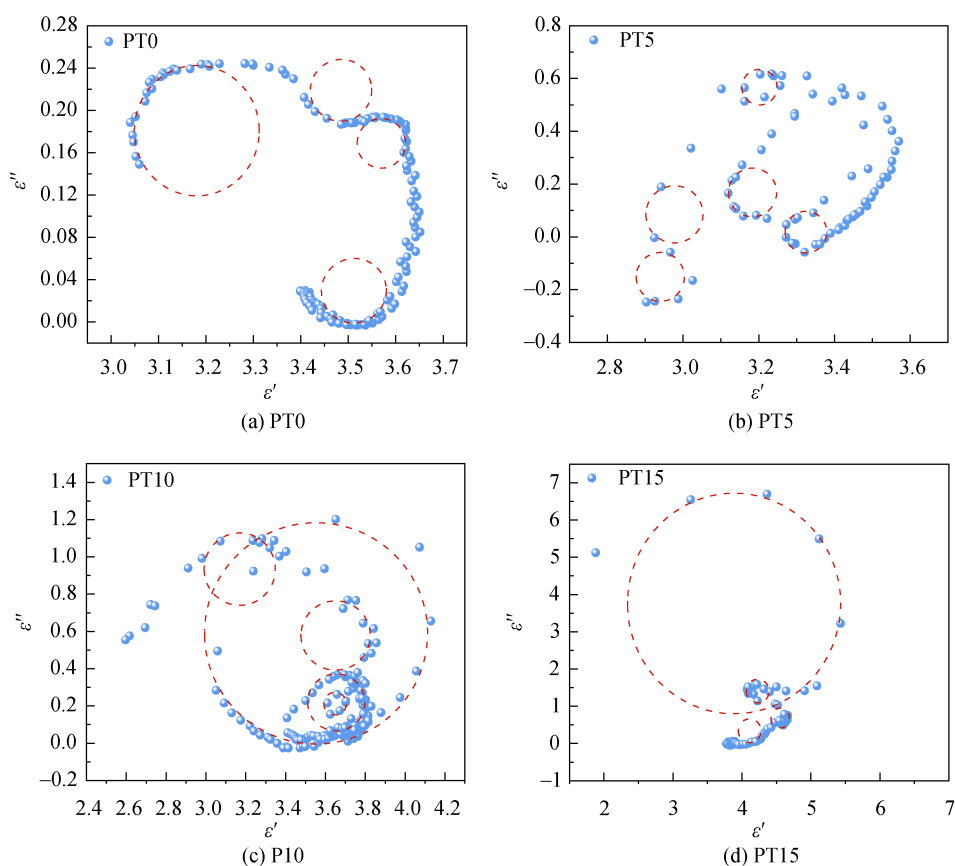


图 10 掺杂不同含量 Ti 的 SiBCN 陶瓷的 Cole-Cole 图
Fig. 10 Cole-Cole plots of SiBCN ceramics with different doping amounts of Ti

3 结论

1) 纳米 Ti 促进了 SiBCN 的低温结晶性能。通过调节纳米 Ti 的掺杂量可以调节 SiBCN 陶瓷的结晶度和微观形貌, 1000 °C 热处理的陶瓷中形成多孔结构和 TiC 以及晶体碳等晶体相。

2) 纳米 Ti 增强了 SiBCN 的电磁波衰减性能。TiC、碳纳米管的生成以及和非晶体之间形成的异质界面增强了 SiBCN 陶瓷的电磁波衰减性能; SiBCN 陶瓷的结晶度和大量的原子缺陷产生了较大的极化损耗, 提高了陶瓷对电磁波的吸收性能。当纳米 Ti 添加量为 10% 时, SiBCN 陶瓷的 RL_{\min} 值在 6.24 GHz 处达到 -44.5 dB, EAB 高达 3.43 GHz, 表明添加纳米 Ti 可以有效增强低温热处理 SiBCN 陶瓷对电磁波的吸收能力。

参考文献:

- [1] JIA Y F, YU G Q, MENG W K, et al. Tension-tension fatigue behavior and residual strength evolution of SiC/(PyC/SiC)₂/SiC minicomposites prepared by CVI+MI and CVI+PIP processes[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(20): 28178–28186.
- [2] WANG S, GONG H Y, ASHFAQ M Z, et al. Strengthened microwave absorption properties of polymer-derived carbon-rich SiCN (Ni₃Si) ceramic fibers pyrolyzed at low temperature[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(18): 30719–30731.
- [3] YAN Q, CHEN S Y, SHI H F, et al. Fabrication of polymer-derived SiBCN ceramic temperature sensor with excellent sensing performance[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(16): 7373–7380.
- [4] LI N, CAO Y J, ZHAO R, et al. Polymer-derived SiAlOC ceramic pressure sensor with potential for high-temperature application[J]. *Sens Actuat A Phys*, 2017, 263: 174–178.
- [5] YANG M M, MA C, HU Y B, et al. A strain-temperature integrated polymer-derived SiCN ceramic high temperature sensor with wide-range and ultra-short response time[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(33): 2400400.
- [6] WANG S, ASHFAQ M Z, QI D S, et al. Electromagnetic wave absorption properties of polymer-derived magnetic carbon-rich SiCN-based composite ceramics[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(4): 4986–4998.
- [7] SONG Y, LIU P, ZHOU R, et al. SiBNC_x 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.
- [8] LIU X L, YIN X W, DUAN W Y, et al. Electromagnetic interference shielding properties of polymer derived SiC–Si₃N₄ composite ceramics[J]. *J Mater Sci Technol*, 2019, 35(12): 2832–2839.
- [9] HUANG M Z, WU Y Y, OU J, et al. 3D-printing of polymer-derived SiCN ceramic matrix composites by digital light processing[J]. *J Eur*

- Ceram Soc, 2022, 42(13): 5476–5483.
- [10] FENG Y R, GUO X, HUANG K, et al. Enhanced electromagnetic microwave absorption of SiOC ceramics targeting the integration of structure and function[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(13): 6393–6405.
- [11] FENG P, WEI H J, SHANG P, et al. Enhanced electromagnetic microwave absorption of SiC nanowire-reinforced PDC-SiC ceramics catalysed by rare earth[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(17): 24915–24924.
- [12] QIAO M K, LI X C, CHEN P G, et al. Enhanced microwave absorption of refractory SiBCN metamaterials[J]. *J Am Ceram Soc*, 2024, 107(5): 3360–3367.
- [13] LUAN X G, ZHAO Q H, SUN X F, et al. Preparation of CNTs–HfB₂–SiBCN ceramic composite coatings with adjusted electrical conductivity[J]. *Sens Actuat A Phys*, 2024, 367: 115033.
- [14] ROMÁN-MANSO B, MOYANO J J, PÉREZ-COLL D, et al. Polymer-derived ceramic/graphene oxide architected composite with high electrical conductivity and enhanced thermal resistance[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(5): 2265–2271.
- [15] HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ P, LÓPEZ-HONORATO E. Polymer derived SiC environmental barrier coatings with superwetting properties[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(14): 11289–11295.
- [16] ZHANG M, FAN X M, YE F, et al. Synthesis, microstructure and electromagnetic properties of HF-based SiBCN ceramics[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(12): 19664–19672.
- [17] YANG Q, CHEN P G, LI X C, et al. Rational design of SiBCN ceramics with excellent attenuation to strong electromagnetic-wave-absorbing properties at low frequency[J]. *Compos Part B Eng*, 2024, 280: 111486.
- [18] LI W, LI X C, GONG W, et al. Construction of multiple heterogeneous interface and its effect on microwave absorption of SiBCN ceramics[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(6): 7823–7832.
- [19] WANG L, WANG N, YAN L X, et al. High performance X-band electromagnetic wave absorption of SiBCN metamaterials fabricated by direct pyrolysis[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(9): 4073–4081.
- [20] WEI H J, YANG S Q, FENG P, et al. Optimization of Ti with modified SiC ceramics for electromagnetic absorption properties[J]. *Mater Charact*, 2023, 198: 112761.
- [21] 陈小武, 董绍明, 杨金山, 等. 一种高电磁波屏蔽碳化硅陶瓷基复合材料及其制备方法[P]. CN113773098B. 2022–06–14.
- [22] CANÇADO L G, JORIO A, MARTINS FERREIRA E H, et al. Quantifying defects in graphene *via* Raman spectroscopy at different excitation energies[J]. *Nano Lett*, 2011, 11(8): 3190–3196.
- [23] WEN B, CAO M S, HOU Z L, et al. Temperature dependent microwave attenuation behavior for carbon-nanotube/silica composites[J]. *Carbon*, 2013, 65: 124–139.
- [24] LI Y, FANG X Y, CAO M S. Thermal frequency shift and tunable microwave absorption in BiFeO₃ family[J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 24837.
- [25] KONG L, YIN X W, LI Q, et al. High-temperature electromagnetic wave absorption properties of ZnO/ZrSiO₄ composite ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2013, 96(7): 2211–2217.
- [26] MATSUNAGA K, IWAMOTO Y, FISHER C A J, et al. Molecular dynamics study of atomic structures in amorphous Si–C–N ceramics[J]. *J Ceram Soc Japan*, 1999, 107(1251): 1025–1031.
- [27] MATSUNAGA K, IWAMOTO Y. Molecular dynamics study of atomic structure and diffusion behavior in amorphous silicon nitride containing boron[J]. *J Am Ceram Soc*, 2001, 84(10): 2213–2219.
- [28] NIU Z B, LI D X, JIA D C, et al. Oxidation behavior of amorphous and nanocrystalline SiBCN ceramics–Kinetic consideration and microstructure[J]. *Adv Powder Mater*, 2024, 3(1): 100163.
- [29] ZHU M, YAN X X, XU H L, et al. Ultralight, compressible, and anisotropic MXene@Wood nanocomposite aerogel with excellent electromagnetic wave shielding and absorbing properties at different directions[J]. *Carbon*, 2021, 182: 806–814.
- [30] ZHANG T D, DENG S P, ZHAO X D, et al. Regulation of Ge vacancies through Sm doping resulting in superior thermoelectric performance in GeTe[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(7): 3698–3709.
- [31] SHANG T, LU Q S, CHAO L M, et al. Effects of ordered mesoporous structure and La-doping on the microwave absorbing properties of CoFe₂O₄[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 434: 234–242.
- [32] SONG C K, CHENG L F, LIU Y S, et al. Microstructure and electromagnetic wave absorption properties of RGO-SiBCN composites *via* PDC technology[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(15): 18759–18769.
- [33] LI M X, CHENG L F, MO R, et al. (SiC–Si₃N₄)*w*/SiBCN composite ceramics with tunable electromagnetic properties[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 798: 280–289.
- [34] YU S W, WANG C C, CHEN Z Z, et al. Additive manufacturing of broadband electromagnetic wave absorbing materials: Polymer-derived SiC/Si₃N₄ composites with triply periodic minimal surface meta-structure[J]. *Chem Eng J*, 2024, 483: 149185.
- [35] LI S X, SUN Y J, GUAN M H, et al. 3D skeletal porous nanocage of ternary metallic oxide with excellent electromagnetic wave absorption[J]. *Chem Eng J*, 2023, 462: 141983.
- [36] GUO K Y, CHEN L, YANG G J. Boosting electromagnetic wave absorption of Ti₃AlC₂ by improving effective electrical conductivity[J]. *J Adv Ceram*, 2023, 12(8): 1533–1546.

作者贡献声明:

陈平安: 提出研究方向, 设计论文框架, 撰写论文;

宗文丹: 绘制图表, 参与数据分析, 撰写论文;

李享成: 完善论文框架, 修订论文;

吴江: 完善论文框架, 修订论文;

朱颖丽: 实验测试, 参与数据分析;

陈浮: 实验测试, 参与数据分析;

乔梦珂: 实验测试, 参与数据分析。

Influence of Doped Ti Nanoparticles on Structure and Electromagnetic Properties of SiBCN Ceramics

CHEN Pingan^{1,2}, ZONG Wendan^{1,2}, ZHU Yingli^{1,2}, CHEN Fu^{2,3}, QIAO Mengke^{1,2}, WU Jiang^{1,2}, LI Xiangcheng^{1,2}

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

Technology, Wuhan 430081, China)

Extended Abstract

Introduction Polymer-derived ceramics are prepared *via* forming precursors through the polymerization of tiny molecules and cracking at high temperatures. Compared to conventional ceramics, their advantage lies in an ability to precisely control the microstructure and crystalline phase composition through the design of the molecular structure and elemental composition of the precursor and subsequent thermal treatment, thereby producing the optimal final properties. Among these, SiBCN ceramics stand out within the polymer-derived ceramics due to their flexible molecular structure designability. This enables the *in-situ* formation of multi-phase synergistic loss systems incorporating SiC, BN and graphitic carbon, coupled with a unique oxidation resistance mechanism, which excel particularly within polymer-derived ceramic systems. However, SiBCN ceramics primarily exist in an amorphous state at lower temperatures (*i.e.*, < 1400 °C), thus limiting their application in electromagnetic wave absorption. The paper was to introduce Ti nanopowder during the ceramicization process to catalyze the formation of nano-dielectric crystals such as SiC, TiC, and crystalline graphite. These crystals could enhance the dielectric imaginary part of SiBCN ceramics, thereby strengthening their electromagnetic wave attenuation capabilities.

Methods For the synthesis of polymer precursor, tetrahydrofuran (THF)-methylvinyl dichlorosilane and borane dimethyl sulfide complex were mixed into a three-neck flask and conducted in argon for 24 h. Also, methyl dichlorosilane and hexamethyldisilazane were introduced, and the reaction was continued at the ambient temperature for 24 h. Subsequently, the mixture was then heated from room temperature to 170 °C for amide copolymerization reaction. After holding at this temperature for 3 h, vacuum distillation was performed, and filtrated for three cycles, thus producing a pale yellow polyborosilazane (PBSZ). For the synthesis of SiBCN ceramics, polyborosilazane (PBSZ) was placed in a tube furnace and heated to 280 °C for 2 h to fully cure the precursor. The cured sample was subjected to ball grinding. The resultant ground powder was mixed with Ti nanopowder at different Ti mass contents (*i.e.*, 0%, 5%, 10%, and 15%), and then was ground to produce different composite powders. The composite powders were pressed into discs with the diameter of $\phi 20$ mm. The discs were heat-treated in a vertical tube furnace (*i.e.*, firstly heating at 800 °C for 1 h, and then heating at 1000 °C for 2 h) to allow enough molecular diffusion for TiC crystal formation, resulting in SiBCN ceramics.

Results and discussion The analysis of the four-component doped ceramics reveals that Ti nanoparticles doping positively affects both the phase composition and dielectric properties of SiBCN ceramics. The XRD patterns indicate that pure SiBCN ceramics remain amorphous after heat treatment at 1000 °C, whereas the addition of Ti nano-particles promotes the formation of TiC crystals within the ceramics, thereby enhancing their crystalline properties. The SEM and TEM images demonstrate that varying the nano-Ti doping content alters the microstructure of SiBCN ceramics. Nano-Ti addition promotes the formation of a porous structure within the ceramics and facilitates the growth of crystals such as TiC and carbon nanotubes, enriching the phase composition of the ceramics. Varying Ti nanoparticles doping contents alters SiBCN's electromagnetic wave absorption and loss capabilities. Compared to pure SiBCN ceramics, Ti nanoparticles doping confers higher electromagnetic parameters and lower reflection loss, and 10% Ti nanoparticles-doped SiBCN exhibits the optimum electromagnetic wave absorption performance. The incorporation of Ti nanoparticles optimizes the ceramic structure, with synergistic interactions among various crystals and structural components, thus enhancing the overall performance.

Conclusions This study demonstrated that doping Ti nano-particles into SiBCN ceramic could enhance the ceramic dielectric loss and impedance matching qualities. Ti nano-particles enhanced the low-temperature crystallization property of SiBCN. The crystallinity and microstructure of SiBCN ceramics could be adjusted by varying the nano-Ti doping content. The ceramics heat-treated at 1000 °C could develop porous architectures, TiC, and crystalline phases such as crystalline carbon. Ti nanoparticles improved the electromagnetic wave attenuation properties of SiBCN. The formation of TiC and carbon nanotubes, along with the heterogeneous interfaces formed with the amorphous matrix, could boost the electromagnetic wave attenuation performance of SiBCN ceramics. The crystallinity of SiBCN ceramics and the presence of abundant atomic defects resulted in a significant polarization loss, thereby enhancing the ceramic's electromagnetic wave absorption capability. At Ti nanoparticles content of 10%, the RL_{min} value of SiBCN ceramics at 6.24 GHz achieved -44.5 dB, with an EAB as high as 3.43 GHz, indicating that adding Ti nanoparticles could effectively enhance the electromagnetic wave absorption capacity of low-temperature heat-treated SiBCN ceramics.

Keywords silicon-boron-carbon-nitride ceramics; nano-titanium doped; low-temperature crystallization; electromagnetic performance