

V 掺杂 Ti_3AlC_2 的吸波性能及高温稳定性

常玉凯¹, 柴彭博¹, 蔡依宁¹, 霍英杰², 刘伟³, 孙晓辉¹, 周爱国¹

(1. 河南理工大学 材料科学与工程学院, 焦作 454003; 2. 唐山师范学院 物理科学与技术学院, 唐山 063009; 3. 焦作市金川电子科技有限公司, 焦作 454003)

摘要: Ti_3AlC_2 作为典型 MAX 相材料, 兼具较高导电性和优异热稳定性, 在电磁波吸收领域具有潜在应用价值。但过高的导电性易导致阻抗失配, 限制电磁波的有效入射。本研究引入过渡金属 V 对 Ti_3AlC_2 进行掺杂改性, 利用其与 Ti 相近的原子特性实现晶格调控与电子结构优化; 并以 $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 为代表样品, 研究其结构特征、电磁参数、吸波性能及高温处理后的性能变化。结果表明, V 掺杂未破坏 Ti_3AlC_2 的 MAX 相主体结构, 并显著提升其吸波性能; 与纯 Ti_3AlC_2 相比, $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 的介电响应得到调节, 阻抗匹配得以改善, 其最小反射损耗由 -9.13 dB 降低至 -51.48 dB, 对应匹配厚度仅为 1.60 mm, 最大有效吸收带宽达到 2.24 GHz。经 600 °C 处理并冷却至室温后, $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 样品虽发生表面氧化, 介电损耗和衰减能力有所降低, 但最小反射损耗仍可达到 -46.96 dB, 表明其经高温处理后具有一定的室温吸波性能。V 掺杂通过优化阻抗匹配并协同调节极化损耗与导电响应, 显著改善了 Ti_3AlC_2 的吸波性能, 为兼具高效吸波性能和热处理后性能保持能力的 MAX 相材料设计提供了实验依据。

关键词: MAX 相; V 掺杂; 电磁波吸收; 高温稳定性

中图分类号: TB34; TM25

文献标志码: A

文章编号:

Microwave Absorption Performance and Thermal Stability of V-doped Ti_3AlC_2

CHANG Yukai¹, CHAI Pengbo¹, CAI Yining¹, HUO Yingjie², LIU Wei³,
SUN Xiaohui¹, ZHOU Aiguo

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China; 2. School of Physical Science and Technology, Tangshan Normal University, Tangshan 063009, China; 3. Jiaozuo Jinchuan Electronic Technology Co., Ltd., Jiaozuo 454003, China)

Abstract: Ti_3AlC_2 , a representative MAX-phase material, possesses high electrical conductivity and excellent thermal stability, making it a promising candidate for electromagnetic wave absorption. However, its excessively high conductivity readily causes impedance mismatch and hinders effective penetration of incident electromagnetic waves. In this study, transition metal V was introduced into Ti_3AlC_2 to regulate its lattice and electronic structures by taking advantage of the similar atomic characteristics of V and Ti. $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ was selected as a representative composition to investigate its structural characteristics, electromagnetic parameters, microwave absorption performance, and property evolution after high-temperature treatment. The results show that V doping preserves the MAX-phase framework of Ti_3AlC_2

收稿日期: 2026-06-26; 收到修改稿日期: 2026-09-09; 网上出版日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金(52202364, 52372284); 河南省自然科学基金(262300420004); 河南理工大学基本科研业务费(NSFRF2602023); 河南省中央引导地方科技发展资金项目(Z20241471061)

National Natural Science Foundation of China (52202364, 52372284); Natural Science Foundation of Henan (262300420004); Fundamental Research Funds for Henan Polytechnic University (NSFRF2602023); Henan Central-Guided Local S&T Development Fund (Z20241471061)

作者简介: 常玉凯(1993-), 男, 副教授. E-mail: yukaichang12345@hpu.edu.cn

CHANG Yukai (1993-), male, associate professor. E-mail: yukaichang12345@hpu.edu.cn

通信作者: 孙晓辉, 讲师. E-mail: xiaohuisun@hpu.edu.cn; 周爱国, 教授. E-mail: zhouag@hpu.edu.cn

SUN Xiaohui, lecturer. E-mail: xiaohuisun@hpu.edu.cn; ZHOU Aiguo, professor. E-mail: zhouag@hpu.edu.cn

while markedly enhancing its microwave absorption performance. Compared with pristine Ti_3AlC_2 , V doping effectively regulates the dielectric response and improves impedance matching. Consequently, the minimum reflection loss is improved from -9.13 to -51.48 dB at a matching thickness of only 1.60 mm, with a maximum effective absorption bandwidth of 2.24 GHz. After heat treatment at 600°C followed by cooling to room temperature, the sample undergoes surface oxidation, accompanied by decreases in dielectric loss and attenuation capability. Nevertheless, its minimum reflection loss remains as low as -46.96 dB, indicating that appreciable room-temperature microwave absorption performance is retained after high-temperature treatment. V doping therefore enhances the microwave absorption of Ti_3AlC_2 through the coordinated regulation of conductive response, polarization loss, and impedance matching, providing an experimental basis for designing MAX-phase absorbers that combine strong microwave absorption with performance retention after heat treatment.

Key words: MAX phase; V doping; microwave absorption; thermal stability

随着电磁污染和电磁干扰问题的日益突出, 电磁波吸收材料在隐身防护、电磁兼容、信息安全及航空航天等领域展现出重要应用价值^[1]。现有吸波材料的研究主要聚焦于高吸收强度、宽频带、轻质化等方面^[2]。然而, 随着电子器件向复杂环境服役方向发展, 材料不仅需要具备优异的电磁波衰减能力, 还应在高温等极端条件下保持良好的结构与性能稳定性^[3-5]。因此, 开发兼具高效吸波能力与高温稳定性的材料具有重要意义。

MAX 相材料兼具金属和陶瓷的双重特性, 具有层状结构、良好导电性、优异热稳定性及可调控的电磁响应, 在吸波领域具有良好应用前景^[6-9]。其中, Ti_3AlC_2 因其较低密度、稳定层状结构和优良理化性能而受到广泛关注^[10]。然而, Ti_3AlC_2 较高的本征导电性易引起阻抗失配, 限制电磁波有效入射, 导致其本征吸波性能较弱^[11]。过渡金属掺杂被认为是调控其电磁参数、提升吸波性能的有效策略^[12-14]。Li 等^[15]通过 Fe 元素掺杂策略调控 Ti_3AlC_2 的电磁性能, 引入 Fe 组分后形成磁-介电协同作用, 并增强材料内部的极化损耗过程, 从而提高了 Ti_3AlC_2 的微波吸收能力。Bai 等^[16]采用 Ni 掺杂方法构建 Ni- Ti_3AlC_2 复合体系, 利用 Ni 元素对介电参数和阻抗匹配特性的调节作用, 使材料的电磁参数得到优化, 并拓展了有效吸收带宽。然而, 随着 Ti_3AlC_2 基吸波材料研究的不断深入, 掺杂元素对材料结构特征、电学行为及电磁响应演变规律之间关联的影响仍有待进一步阐明。因此, 探索具有明确晶体化学调控作用的掺杂元素, 实现 Ti_3AlC_2 电磁参数的有效调控, 对于进一步优化其微波吸收性能具有重要意义。

在众多过渡金属元素中, V 与 Ti 在原子尺寸和电子结构上的相似性使其能够以固溶形式引入 Ti_3AlC_2 晶格, 并可通过调节介电响应进一步改善阻

抗匹配与电磁波耗散能力, 从而提升其吸波性能。然而, 关于 V 掺杂 Ti_3AlC_2 吸波性能及其高温处理后演变规律的系统研究仍较为有限。基于前期电导率筛选结果, 本工作以具有较低电导率的 $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 为研究对象, 分析其结构特征、电磁参数及吸波性能, 同时考察其经 600°C 保温 1 h 处理后的性能变化规律, 以期 MAX 相吸波材料的成分调控及热处理后的性能保持提供参考。

1 实验方法

1.1 实验原料

氢化钛粉末(纯度 99.7%, 天津市云海钛业有限公司); 钒粉(纯度 99%, 上海比客新材料科技有限公司); 铝粉(纯度 99%, 北京兴荣源有限公司); 碳粉(纯度 99%, 河南华翔碳粉科技有限公司)。

1.2 样品制备

在氩气保护下, 采用无压固相烧结法制备 Ti_3AlC_2 和 $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ MAX 相粉体。以 TiH_2 、V、Al 和 C 粉为原料, 按 Ti_3AlC_2 和 $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 的化学计量比分别称取各组分, 其中 TiH_2 、V、Al、C 摩尔比分别为 $3:0:1.2:2$ 和 $2.1:0.9:1.2:2$ 。将配好的原料置于混料机(CD-100, 山东晨德机械有限公司)中混合 10 h, 以保证各组分均匀分散。随后将混合粉末装入莫来石坩埚, 置于高温管式炉(GSL-1700X, 合肥科晶材料技术有限公司)中, 在流动氩气气氛下以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 1400°C , 并保温 2 h。待炉冷却后, 取出块状样品并研磨, 再过 $25\ \mu\text{m}$ (500 目) 筛网, 最终获得 Ti_3AlC_2 和 $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 粉末。将得到的 $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 粉末在空气气氛中于 600°C 保温 1 h, 随后随炉冷却至室温, 经收集、研磨处理, 得到 $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ - 600°C 样品。

1.3 性能表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, SmartLab, Rigaku, 日本)和 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250Xi, Thermo Science, 美国)分析样品的物相组成和表面化学成分。采用扫描电子显微镜(SEM, Merlin Comp, Carl Zeiss NTS GmbH, 德国)及配备的能谱仪(EDS)观察样品的形貌和微观结构, 并对样品的特定区域进行元素分析。采用透射电子显微镜(TEM, JEM-F200, JEOL, 日本)分析样品的晶体结构。采用热重分析仪(TG-DTG, Rigaku, 日本)测试样品的抗高温氧化性能。将样品与石蜡按质量比 80:20 均匀混合后压制成内径 3.04 mm、外径 7.00 mm 的致密环状体, 采用矢量网络分析仪(E5080B, Keysight Technologies, Inc, 美国)测试样品在 2.0~18.0 GHz 频率范围内的介电常数和磁导率, 并根据公式(1~2)计算反射损耗(RL)^[17]。

$$RL = 20\lg|(Z_{in} - Z_0)/(Z_{in} + Z_0)| \quad (1)$$

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left[j \left(\frac{2\pi f d}{c} \right) \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \right] \quad (2)$$

式中, Z_{in} 为吸波层的输入阻抗, Z_0 为自由空间阻抗, μ_r 为复磁导率, ϵ_r 为复介电常数, f 为入射电磁波频率, d 为吸波层厚度, c 为真空中的光速, j 为虚数单位。由于本文样品不具备铁磁性, 磁损耗贡献可忽略, 因此计算中 μ_r 近似取 1。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1(a) 为 Ti_3AlC_2 、 $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 及 $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ -600 °C 样品的 XRD 图谱。纯 Ti_3AlC_2 样品的衍射峰与 Ti_3AlC_2 标准卡片(PDF#52-0875)一致, 表明所制备样品为 Ti_3AlC_2 MAX 相。V 掺杂后, $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 的主要衍射峰仍与 Ti_3AlC_2 主相对应, 且未检测到明显新的杂相峰, 说明 V 元素的引入未改变 Ti_3AlC_2 的 MAX 相主体结构。V 掺杂后, 样品的主要衍射峰仍与 Ti_3AlC_2 主相对应, 未观察到明显新增杂相。经 600 °C 处理后, 样品仍保留清晰的 Ti_3AlC_2 主相衍射峰, 同时检测到 TiO_2 的(110)、(101)和(211)晶面衍射峰及少量 TiC 衍射峰, 表明热处理后样品发生了一定程度的氧化, MAX 相主体结构未被明显破坏。此外, 热处理后 Ti_3AlC_2 主相衍射峰强度有所减弱, 表明结晶度有所降低。为进一步分析 V 掺杂及热处理对晶格结构的影响, 对低角度区域的(002)晶面衍射峰进行了局部放大, 如图 1(b)所示。与纯 Ti_3AlC_2 相比, $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 及 $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ -600 °C 样品的(002)峰向高角度方向偏移, 表明 V 掺杂引起了晶面间距减小和晶格收缩^[18-19]。这一变化主要与 V 原子半径(153 pm)小于 Ti 原子(160 pm)有关, V 对 Ti 位的部分取代导致了局部晶格畸变。上述结果表明 V 已成功引入 Ti_3AlC_2 晶格, 且 600 °C 处理后样品仍保持 MAX 相主体结构。

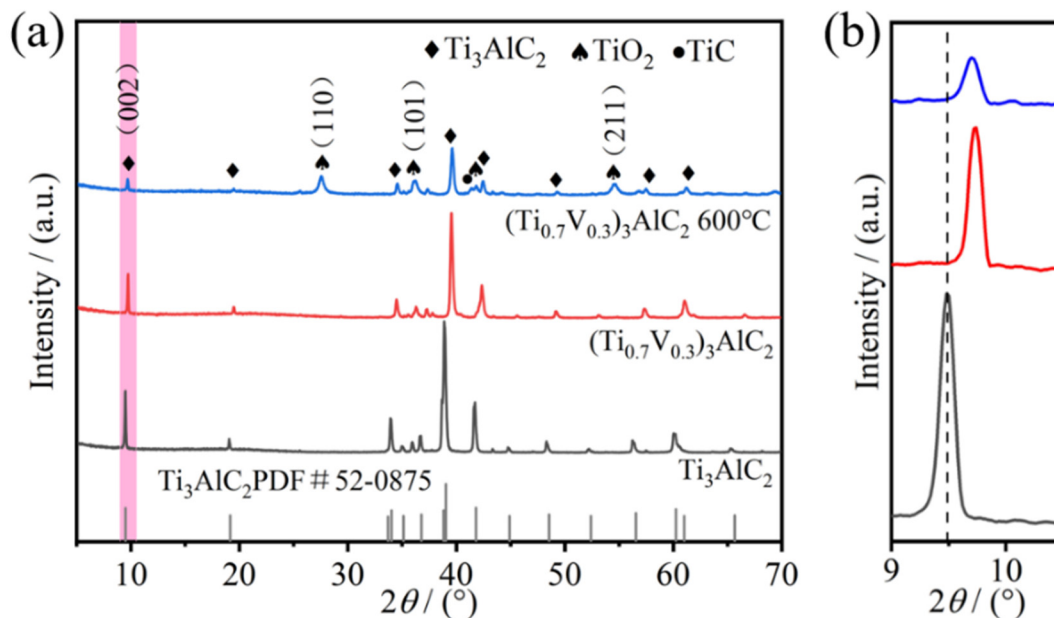


图 1 Ti_3AlC_2 、 $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 及 $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ -600 °C 样品的(a) XRD 图谱和(b) (002)晶面衍射峰局部放大图

Fig. 1 (a) XRD patterns and (b) locally enlarged view of the (002) crystal plane diffraction peak of Ti_3AlC_2 , $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ and $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ -600 °C samples

2.2 形貌分析

图 2 展示了 Ti_3AlC_2 、 $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 及

$(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ -600 °C样品的微观结构。由图 2(a~c)可见, 三组样品均呈现由片状单元堆叠形成的层状形貌, 边缘轮廓较为清晰, 体现出 MAX 相材料典型的微观结构特征。与纯 Ti_3AlC_2 相比, V 掺杂后样品的整体形貌未发生明显变化, 表明引入 V 未破坏其层状结构。经 600 °C 处理后, 样品仍保持完整的片层形貌, 未观察到明显的结构塌陷、剥落或大量颗粒状氧化产物覆盖, 说明其整体微观结构在热处理后得以较好保持。由图 2(d)可见, Ti、V 和 Al 元素分布较为均匀, 未出现明显的元素偏聚现象; O 元素在样品表面呈一定分布, 表明经 600 °C 处理后样品表层发生了有限氧化, 这与 XRD 图谱中出现

TiO_2 衍射峰的结果相一致。为进一步揭示 V 掺杂对局部晶体结构的影响, 对 Ti_3AlC_2 和 $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 进行了高分辨透射电子显微镜(HRTEM)分析。如图 2(e, f)所示, 两种样品均可观察到清晰的晶格条纹, 测得晶面间距分别约为 0.26 和 0.23 nm, 表明样品具有较好的结晶性。其中, $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 局部区域可观察到结构缺陷、位错线(DL)和孪晶界(TB)等微观特征, 说明 V 掺杂在保持 MAX 相主体结构的基础上, 引起了局部晶格畸变和结构不均匀性。该结果与 XRD 峰位偏移所反映的晶格变化相互印证, 并为极化弛豫行为的产生提供了微观结构依据。

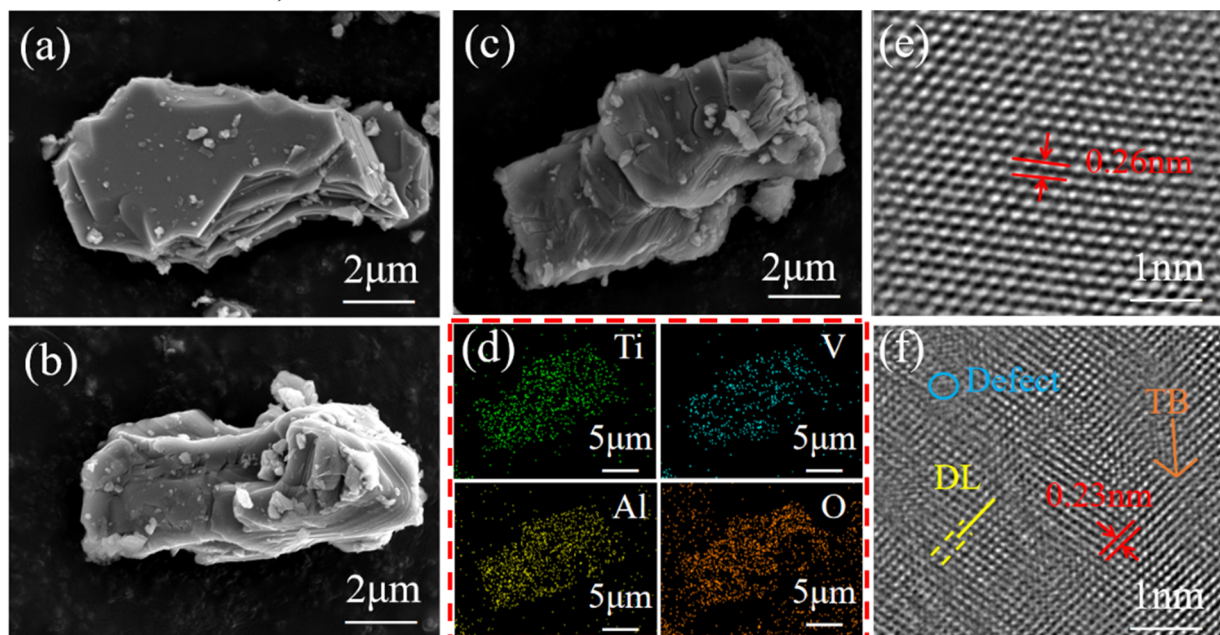


图 2 样品的微观结构表征

Fig. 2 Microstructural characterization of samples

SEM images of (a) Ti_3AlC_2 , (b) $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ and (c) $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ -600 °C; (d) EDS elemental mappings of Ti, V, Al and O; HRTEM images of (e) Ti_3AlC_2 and (f) $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$

2.3 表面化学成分分析

为进一步分析 V 掺杂对 Ti_3AlC_2 表面化学状态的影响, 对 Ti_3AlC_2 和 $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 进行了 XPS 测试。由图 3(a)可见, Ti_3AlC_2 的 $\text{Ti}2\text{p}$ 谱在约 454.8 和 460.6 eV 处的峰分别对应于 Ti-C 键的 $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Ti}2\text{p}_{1/2}$, 而在约 458.6 和 464.3 eV 处的峰分别对应于 Ti-O 键的 $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Ti}2\text{p}_{1/2}$ ^[20], 在 455.8 eV 处的峰可归属于低价钛氧化物 Ti-O_x 键的 $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ ^[21], 说明样品存在氧化组分。相比之下, $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 中 Ti-O 相关组分峰明显减弱, 表明 V 掺杂样品表面氧化组分相对减少。如图 3(b)所示, $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 的 $\text{V}2\text{p}$ 谱在约 513.9 和 521.6 eV 处出现两个特征峰, 分别对应 V-C 键的 $\text{V}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{V}2\text{p}_{1/2}$ ^[22], 说明 V 元素已成功引入样品中并以稳定的碳化物形式存在。图

3(c)中, 约 72.2 和 74.2 eV 处的峰分别对应于 Al-Ti $2\text{p}_{3/2}$ 和 Al-O $2\text{p}_{3/2}$ ^[23], 其中 Al-Ti 键为 MAX 相中 Al 层与 Ti 层相互作用的特征键合, Al-O 则来源于表面氧化。图 3(d)中, 约 281.8、284.8 和 288.6 eV 处的峰分别对应于 C-Ti(V)、C-C 和 O-C=O 键^[24]。综合 XPS 与 XRD 结果可知, V 已成功引入 Ti_3AlC_2 晶格, 且未破坏其 MAX 相主体结构。

2.4 热稳定性分析

图 4 为 Ti_3AlC_2 和 $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 在氮气与空气气氛下的 TG-DTG 曲线。图 4(a)显示, 两种样品在氮气中均呈现轻微增重, 这是由于气氛中残余微量氧或水分引起的轻微氧化, 同时测试基线漂移也可能对质量变化产生影响。由于增重幅度较小且曲线平缓, 两种样品在惰性气氛下具有质量稳定性。由

图 4(b)可见, 纯 Ti_3AlC_2 约在 423°C 后开始明显增重, 而 $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 约在 559°C 后才出现显著增重, 表明 V 掺杂有效提高了材料的氧化起始温度。随着温度升高, Ti 和 Al 组分逐渐发生氧化, C 组分则以 CO 或 CO_2 形式逸出, DTG 曲线在 $700\sim 800^\circ\text{C}$ 范围内出现明显峰值, 说明该温区为氧化反应的主要阶段。此后增重速率逐渐降低, 表明氧化产物对氧向

材料内部扩散产生了一定阻碍作用^[25]。经 600°C 处理后, XRD 图谱中出现 TiO_2 衍射峰, 同时 MAX 相主峰仍然保留; 结合 EDS 中 O 元素的表面分布, 表明样品发生了表面氧化, 但主体 MAX 相结构尚未受到明显破坏。因此, 选取 600°C 保温 1 h 作为处理条件, 用于评价氧化初始阶段后材料结构及吸波性能的演变。

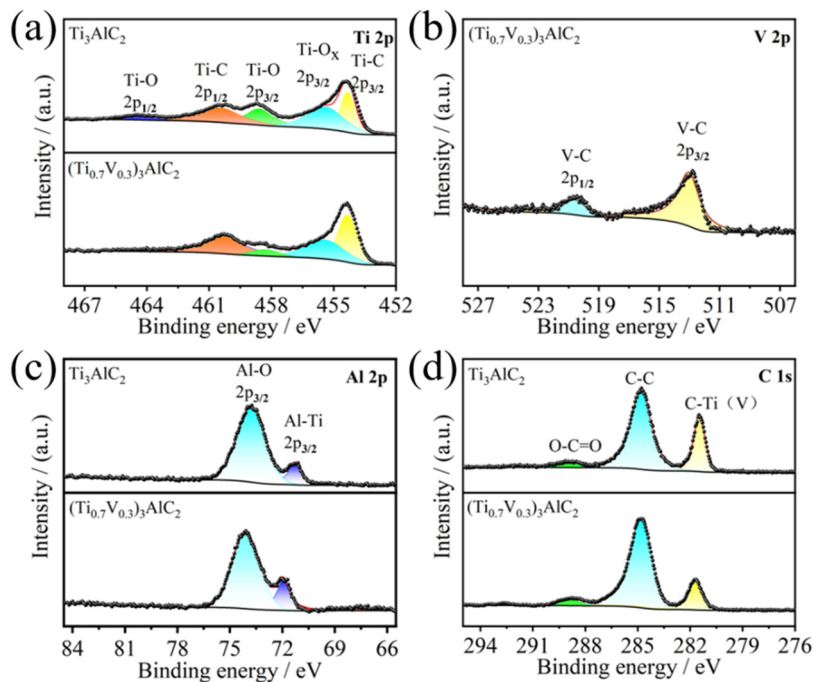


图 3 Ti_3AlC_2 和 $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 样品的 XPS 图谱

Fig. 3 XPS spectra of Ti_3AlC_2 and $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ samples

(a) Ti2p; (b) V2p; (c) Al2p; (d) C1s

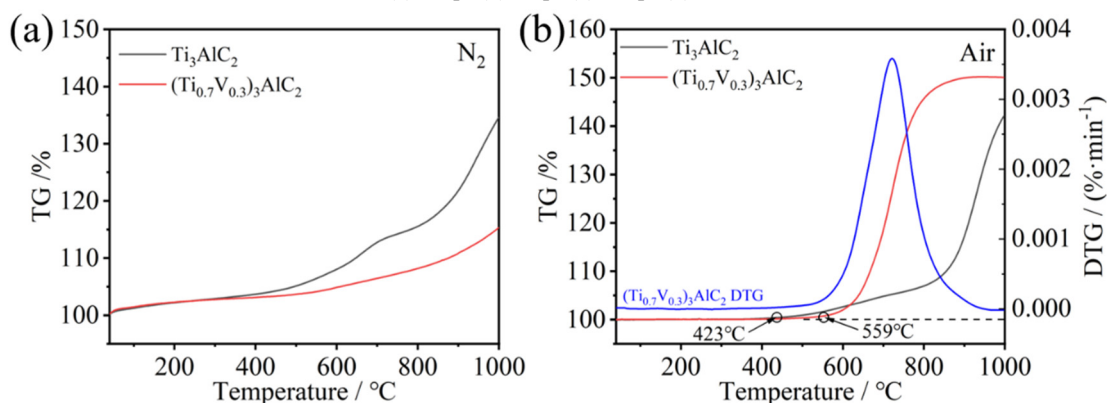


图 4 Ti_3AlC_2 和 $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 分别在(a)氮气和(b)空气气氛下的热重曲线

Fig. 4 Thermogravimetric curves of Ti_3AlC_2 and $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ under (a) N_2 and (b) air atmospheres

2.5 吸波性能分析

图 5 为 Ti_3AlC_2 、 $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 及 $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ - 600°C 样品的电磁参数。材料的复介电常数 $\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$ ^[23], 其中实部 ϵ' 和虚部 ϵ'' 分别表征材料对电磁波的储存能力与耗散能力。如图 5(a)所示, 纯 Ti_3AlC_2 在 $2\sim 18\text{ GHz}$ 范围内整体具有较高的

ϵ' , 但是高频区 ϵ' 明显下降, 表明其在低频和中频区具有较强的电场极化能力和能量储存能力, 但过高的介电常数容易导致阻抗失配^[26]。 $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 的 ϵ' 整体低于纯 Ti_3AlC_2 , 并在部分频段出现波动, 说明 V 掺杂调节了材料的介电响应; 该波动特征也反映出样品中存在一定的极化弛豫过程。相比之下,

经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 处理后样品的 ε' 显著降低, 且整体变化趋于平缓, 表明其电场极化能力减弱。由图 5(b, c) 可见, ε'' 与介电损耗角正切值 ($\tan\delta_\varepsilon = \varepsilon''/\varepsilon'$) 的变化规律基本一致。纯 Ti_3AlC_2 在大部分频段内表现出较高的 ε'' 和 $\tan\delta_\varepsilon$, 表明其介电损耗较强, 主要来源于高电导率引起的导电损耗^[27]。V 掺杂后, ε'' 整体降低但

频率响应更加明显, 说明过强导电损耗得到调节, 同时由晶格畸变和缺陷引起的极化弛豫仍对介电损耗产生贡献。经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 处理后, ε'' 和 $\tan\delta_\varepsilon$ 明显降低, 仅在局部频段出现弱波动, 表明热处理削弱了样品的导电损耗与极化损耗, 这与表面氧化及导电通路受阻有关。

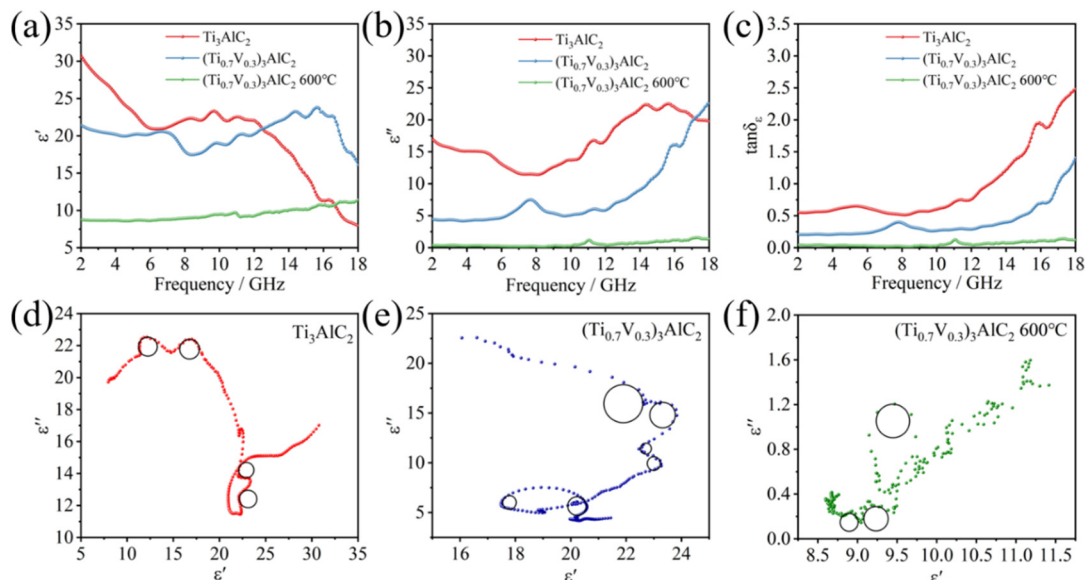


图5 Ti_3AlC_2 、 $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 及 $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ - $600\text{ }^\circ\text{C}$ 样品的(a~c)电磁参数、(d~f) Cole-Cole 曲线

Fig. 5 (a-c) Electromagnetic parameters and (d-f) Cole-Cole plots of Ti_3AlC_2 , $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ and $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ - $600\text{ }^\circ\text{C}$ samples

为进一步分析介电损耗机制, 图 5(d~f)给出了三组样品的 Cole-Cole 曲线。基于 Debye 弛豫理论, 其满足公式(3):

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

式中, ε_s 和 ε_∞ 分别表示静态介电常数和高频极限介电常数。纯 Ti_3AlC_2 未表现出明显完整的弛豫半圆, 而呈现出较为显著的拖尾特征, 说明其导电损耗占据主导, 其中拖尾特征通常与导电损耗密切相关^[28]。相比之下, $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 的弛豫半圆更加清晰, 表明 V 掺杂调节了体系的极化弛豫行为。结合 HRTEM 结果, 样品中的局部晶格畸变和结构缺陷可为电荷重新分布及缺陷相关极化提供结构基础。由于不同弛豫过程相互交叠, 各弧段共同反映了多种极化响应的耦合作用^[29]。经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 处理后, 样品的弧形特征和拖尾程度明显减弱, 表明热处理后导电损耗和极化弛豫过程均有所削弱。

图 6(a~c)和图 6(d)分别为三组样品的三维和二维反射损耗曲线。纯 Ti_3AlC_2 的最小反射损耗仅为 -9.13 dB , 对应厚度为 2.00 mm , 表明其整体吸波性能较弱。经 V 掺杂后, $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 的最小反射损耗显著降低至 -51.48 dB , 对应最优匹配厚度为 1.60

mm, 最大有效吸收带宽为 2.24 GHz , 说明其电磁波吸收性能得到明显提升。经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 处理后, 样品仍可获得 -46.96 dB 的最小反射损耗, 对应厚度为 4.48 mm , 最大有效吸收带宽为 1.60 GHz 。热处理后, 样品的介电参数明显降低, 阻抗匹配条件发生变化, 从而使最优匹配厚度增大。

为评价材料对电磁波的耗散能力, 进一步计算了衰减常数(α), 如图 6(e)所示, 三组样品的 α 均随频率升高而增加, 表明材料在高频区域具有更强的电磁波耗散能力。其中纯 Ti_3AlC_2 的 α 最高, $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 次之, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 处理后的样品最低, 表明纯 Ti_3AlC_2 相比另外两组样品具有更强的电磁波衰减能力。然而, 值得注意的是, 纯 Ti_3AlC_2 虽具有较高 α , 但反射损耗较弱, 说明单一衰减能力并不能决定吸波性能, 还需与良好的阻抗匹配相互协同。这也说明, V 掺杂后 ε' 和 ε'' 的降低有助于缓解过强介电响应导致的阻抗失配, 使衰减能力与阻抗匹配更好协同。图 6(f)为样品的阻抗匹配 ($|Z_{in}/Z_0|$) 曲线。阻抗匹配是影响材料吸波性能的重要因素之一^[30], 当 $|Z_{in}/Z_0|$ 接近 1 时, 材料输入阻抗与自由空间阻抗相近, 界面反射降低, 入射波更易进入材料内部, 并在传播过程中被逐步耗散^[31]。纯 Ti_3AlC_2 的 $|Z_{in}/Z_0|$

在整个频段内均明显偏离 1, 说明其阻抗匹配较差, 界面反射较强, 这是其吸波性能弱的重要原因^[32]。相比之下, 在最优匹配厚度 (1.60 mm) 下, $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 的 $|Z_{\text{in}}/Z_0|$ 接近 1, 表明 V 掺杂改善了其阻抗匹配, 从而使更多入射电磁波能够进入材料内部并被有效耗散。对于 600 °C 处理样品, 在最优匹配厚度 (4.48 mm) 下, 样品的 $|Z_{\text{in}}/Z_0|$ 在高频区域接近 1, 因此仍可在高频区域实现较强吸收。图 6(g)^[8-10, 13-15, 17, 27, 32] 对比分析了已报道的 MAX 相及 MXene 基吸波材料的性能。结果表明本研究制备的 $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 在较薄匹配厚度下具有较强的反射损耗, 表现出良好的综合吸波性能。

此外, 吸收峰位置还受到四分之一波长匹配条件的影响。根据该模型, 匹配条件由吸收层厚度、复介电常数和复磁导率共同决定。V 掺杂及 600 °C 处理改变了材料的电磁参数, 进而调节了电磁波在吸收层内的传播特征和最佳匹配厚度。经 600 °C 处理后, 尽管样品的衰减能力有所降低, 但在 4.48 mm 厚度及相应频率下仍具有较好的阻抗匹配; 与此同时, 材料表面反射波与金属背板返回波之间的相消干涉可能有助于进一步降低反射强度, 从而形成明显的吸收峰。综上, 样品的反射损耗由阻抗匹配、内部能量耗散及厚度相关干涉共同影响。

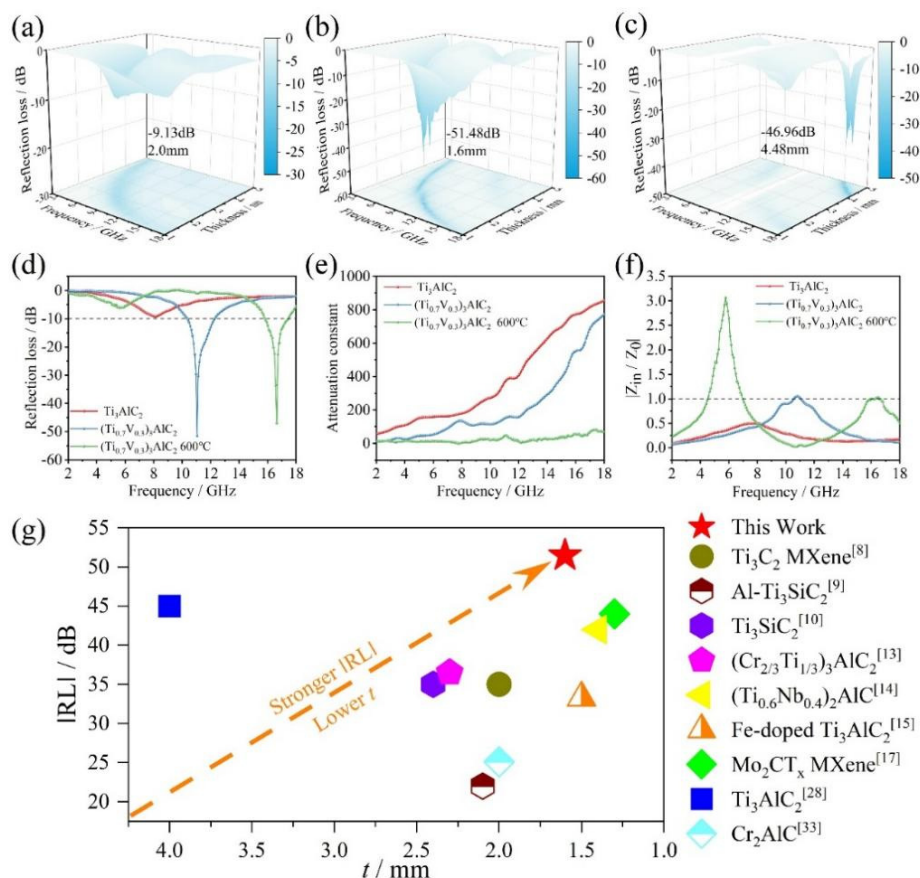


图 6 Ti_3AlC_2 、 $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 、 $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ -600 °C 样品的 (a~d) 反射损耗、(e) 衰减常数、(f) 阻抗匹配曲线以及 (g) 与已报道吸波剂的性能对比

Fig. 6 (a-d) Reflection loss, (e) attenuation constants and (f) impedance matching curves of Ti_3AlC_2 , $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ and $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ -600 °C samples; (g) Comparison of electromagnetic wave absorption properties with reported absorbers

为进一步验证 V 掺杂对 Ti_3AlC_2 电磁波吸收性能的提升作用, 采用 CST Studio Suite 电磁仿真软件, 在相同模型尺寸及电磁波入射条件下, 模拟了 Ti_3AlC_2 和 $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 的雷达散射截面 (RCS), 结果如图 7 所示。与理想电导体 (PEC) 相比, 两种样品的雷达散射信号均明显减弱, 表明其能够有效降低电磁波反射。进一步对比发现, $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 在大多数方位角下表现出更低的 RCS, 其三维散射波瓣

较 Ti_3AlC_2 明显收缩; 在 0° 方向, $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 相对于 PEC 的 RCS 差值达到 $26.08 \text{ dB} \cdot \text{m}^2$ 。上述结果进一步表明, V 掺杂能够有效抑制 Ti_3AlC_2 的远场电磁散射, 与反射损耗测试结果相吻合, 验证了其电磁波吸收性能得到改善。

基于上述分析, $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 的电磁波吸收机理如图 8 所示。首先, V 掺杂调节了材料的介电响应, 使输入阻抗更接近自由空间阻抗, 从而改善阻

抗匹配并降低表面反射, 使更多电磁波能够进入材料内部。在此基础上, V 掺杂改变了材料的局域电子结构, 并引入缺陷与晶格畸变, 导致局域电荷分布不均; 在交变电磁场作用下, 这些缺陷区域易产生缺陷极化并促进极化弛豫过程, 从而提高材料的介电损耗能力^[33]。同时, $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 仍保留有效电

子传输通道, 电子在交变电场作用下迁移并产生导电损耗^[34]; 层状形貌及片层边缘形成的局部结构不均匀性有利于电荷积聚和局域电场调制, 进一步促进界面极化及电磁能量耗散。最终, 进入材料内部的电磁波在导电损耗、缺陷极化、极化弛豫的协同作用下实现有效耗散。

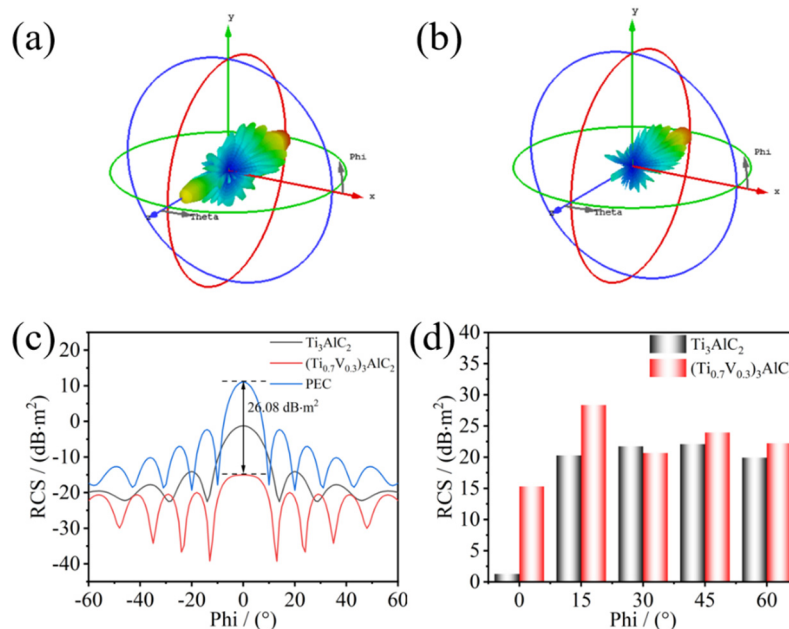


图 7 Ti_3AlC_2 和 $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 的 RCS 模拟结果

Fig. 7 Simulated RCS results of Ti_3AlC_2 and $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$

Three-dimensional RCS patterns of (a) Ti_3AlC_2 and (b) $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$; (c) RCS curves of PEC and two samples at different azimuth angles; (d) RCS reduction values of two samples relative to PEC at selected azimuth angles

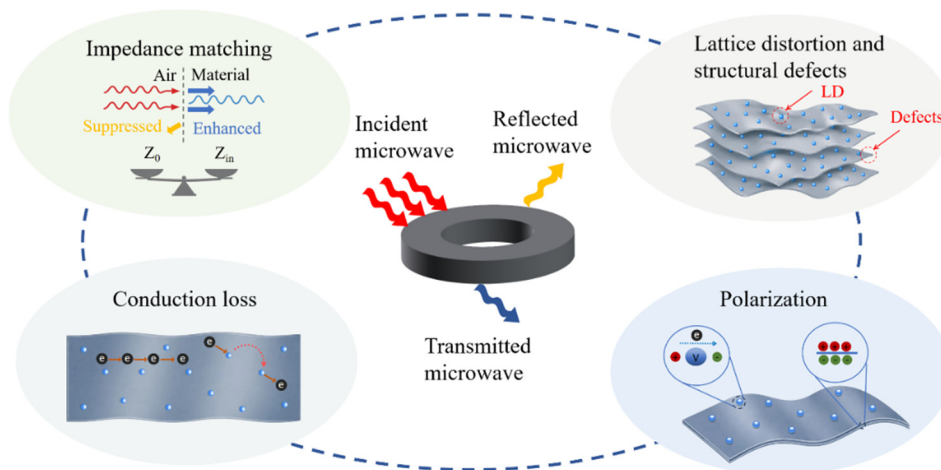


图 8 $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 电磁波吸收机理示意图

Fig. 8 Schematic illustration of electromagnetic wave absorption mechanisms of $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$

3 总结

本研究通过 V 掺杂实现了对 Ti_3AlC_2 MAX 相材料介电响应的调控, 并评估了其高温处理后的性能保持特性。结果表明, V 元素以固溶形式引入晶格, 且未破坏 MAX 相主体结构, V 掺杂后, 样品阻抗匹

配得到明显改善, 缺陷极化弛豫与导电损耗协同作用, 共同提升了电磁波耗散能力, 使 $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_3\text{AlC}_2$ 的最小反射损耗由纯 Ti_3AlC_2 的 -9.13 dB 改善至 -51.48 dB, 对应匹配厚度仅为 1.60 mm。同时, 样品氧化起始温度由纯 Ti_3AlC_2 的 423 °C 提高至 559 °C。经 600 °C 处理并冷却至室温后, 样品虽发生一定程

度的表面氧化, 其介电损耗与衰减能力有所降低, 但在特定频段内仍保持较好的阻抗匹配, 最小反射损耗仍可达到 -46.96 dB, 表明其在高温条件处理后仍具有较强的吸波能力。该研究表明, V 掺杂调控是提升 Ti_3AlC_2 基 MAX 相材料吸波性能并拓展其高温应用潜力的有效策略。

参考文献:

- [1] LV H L, YANG Z H, PAN H G, *et al.* Electromagnetic absorption materials: current progress and new frontiers. *Progress in Materials Science*, 2022, **127**: 100946.
- [2] PANG H F, DUAN Y P, HUANG L X, *et al.* Research advances in composition, structure and mechanisms of microwave absorbing materials. *Composites Part B: Engineering*, 2021, **224**: 109173.
- [3] MA X C, ZHI Q, LI W, *et al.* High-temperature oxidation mechanism and electromagnetic wave absorption properties of Fe_2AlB_2 . *Journal of Inorganic Materials*, 2026, **41(1)**: 45.
- [4] XIA Q S, HAN Z, ZHANG Z C, *et al.* High temperature microwave absorbing materials. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, **11(14)**: 4552.
- [5] XIAO J X, HE M K, ZHAN B B, *et al.* Multifunctional microwave absorption materials: construction strategies and functional applications. *Materials Horizons*, 2024, **11(23)**: 5874.
- [6] GONZALEZ-JULIAN J. Processing of MAX phases: from synthesis to applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, **104(2)**: 659.
- [7] LI Y B, WEI H S, CHEN L, *et al.* Regulating the electronic structure of MAX phases based on rare earth element Sc to enhance electromagnetic wave absorption. *ACS Nano*, 2024, **18(14)**: 10019.
- [8] 耿欣, 温广武, 杨思宇, 等. MXene(Ti_3C_2)的制备及其吸波性能. 硅酸盐学报, 2018(3): 315.
- [9] LI Z M, LUO F, HE C C, *et al.* Improving the microwave dielectric properties of Ti_3SiC_2 powders by Al doping. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **618**: 508.
- [10] ZHOU Y C, WANG X H, SUN Z M, *et al.* Electronic and structural properties of the layered ternary carbide Ti_3AlC_2 . *Journal of Materials Chemistry*, 2001, **11(9)**: 2335.
- [11] FAN X C, LI S B, ZHANG W W, *et al.* Enhanced microwave absorption properties of Ti_3AlC_2 particles modified by a facile preoxidation strategy. *Materials Today Nano*, 2024, **28**: 100539.
- [12] ZHANG Z X, WANG W L, ZHANG J T, *et al.* Influence of elements (Zr, Mo, Cr, Fe, and Ni) doping on the electromagnetic wave absorption performance of Ti_3AlC_2 -based ceramics. *Ceramics International*, 2023, **49(17)**: 28660.
- [13] YAO P, QIAN Y H, LI W C, *et al.* Exploration of dielectric and microwave absorption properties of quaternary MAX phase ceramic $(\text{Cr}_{2/3}\text{Ti}_{1/3})_3\text{AlC}_2$. *Ceramics International*, 2020, **46(14)**: 22919.
- [14] XU T T, LI J, ZHAO D P, *et al.* Structural engineering enabled bimetallic $(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{AlC}$ solid solution structure for efficient electromagnetic wave absorption in gigahertz. *Small*, 2023, **19(27)**: e2300119.
- [15] LI J, XU T T, BAI H, *et al.* Structural modifications and electromagnetic property regulations of Ti_3AlC_2 MAX for enhancing microwave absorption through the strategy of Fe doping. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, **9(6)**: 2101510.
- [16] BAI X Z, GUO Y, YAN H Y, *et al.* Magnetic-dielectric synergistic construction of Ni-doped Ti_3AlC_2 achieving efficient microwave absorption. *Ceramics International*, 2023, **49(24)**: 40570.
- [17] CHANG Y K, ZHAO H L, LIU X, *et al.* Etching-time-regulated strategy toward delaminated Mo_2CT_x MXene for tailoring electromagnetic wave absorption. *Journal of Advanced Ceramics*, 2024, **13(11)**: 1795.
- [18] HALIM J, CHARTIER P, BASYUK T, *et al.* Structure and thermal expansion of $(\text{Cr}_x, \text{V}_{1-x})_{n+1}\text{AlC}_n$ phases measured by X-ray diffraction. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **37(1)**: 15.
- [19] QU L S, BEI G P, STELZER B, *et al.* Synthesis, crystal structure, microstructure and mechanical properties of $(\text{Ti}-\text{Zr})_3\text{SiC}_2$ MAX phase solid solutions. *Ceramics International*, 2019, **45(1)**: 1400.
- [20] LIU H, GUO Y T, YANG R, *et al.* Preparation and lithium-storage performance of $(\text{Ti}_{1-x}, \text{V}_x)_3\text{C}_2$ MXene solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, **976**: 173204.
- [21] MARTÍNEZ L, SOLER L, ANGURELL I, *et al.* Effect of TiO_2 nanoshape on the photoproduction of hydrogen from water-ethanol mixtures over $\text{Au}_3\text{Cu}/\text{TiO}_2$ prepared with preformed Au-Cu alloy nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **248**: 504.
- [22] GOU J L, CHANG Y K, LIU S, *et al.* Solid solution strategy modulated defects engineering of $(\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{AlC}$ MAX phase toward superior electromagnetic wave absorption. *Rare Metals*, 2024, **43(7)**: 3205.
- [23] AZINA C, MRÁZ S, GRECZYNSKI G, *et al.* Oxidation behaviour of V_2AlC MAX phase coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40(13)**: 4436.
- [24] YAN Y L, HELFAND M A, CLAYTON C R. Evaluation of the effect of surface roughness on thin film thickness measurements using variable angle XPS. *Applied Surface Science*, 1989, **37(4)**: 395.
- [25] WANG X H, LI F Z, CHEN J X, *et al.* Insights into high temperature oxidation of Al_2O_3 -forming Ti_3AlC_2 . *Corrosion Science*, 2012, **58**: 95.
- [26] QUAN B, LIANG X H, XU G Y, *et al.* A permittivity regulating strategy to achieve high-performance electromagnetic wave absorbers with compatibility of impedance matching and energy conservation. *New Journal of Chemistry*, 2017, **41(3)**: 1259.
- [27] GUO K Y, CHEN L, YANG G J. Boosting electromagnetic wave absorption of Ti_3AlC_2 by improving effective electrical conductivity. *Journal of Advanced Ceramics*, 2023, **12(8)**: 1533.
- [28] QIAO L J, BI J Q, YANG Y, *et al.* In-situ synthesis of multi-principal-element $(\text{Mo}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{V}_{0.25})_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene-based composites with enhanced electromagnetic wave absorption. *Ceramics International*, 2023, **49(24)**: 40498.
- [29] WU C W, ZHANG F, ZHI Q, *et al.* From binary to ternary and back to binary: transition of electromagnetic wave shielding to absorption among MAB phase Ni_3ZnB_2 and corresponding binary borides $\text{Ni}_{n+1}\text{B}_n$ ($n = 1, 3$). *Journal of Advanced Ceramics*, 2023, **12(11)**: 2101.
- [30] WANG L, CAI Z X, SU L, *et al.* Bifunctional $\text{SiC}/\text{Si}_3\text{N}_4$ aerogel for highly efficient electromagnetic wave absorption and thermal insulation. *Journal of Advanced Ceramics*, 2023, **12(2)**: 309.
- [31] SHI Y X, LIANG B Q, GAO H, *et al.* Research progress on spherical carbon-based electromagnetic wave absorbing composites. *Carbon*, 2024, **227**: 119244.
- [32] ZHANG Y, WEN J, ZHANG L, *et al.* High antioxidant lamellar structure Cr_2AlC : dielectric and microwave absorption properties in X band. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **860**: 157896.
- [33] GONG C C, DING J W, WANG C X, *et al.* Defect-induced dipole polarization engineering of electromagnetic wave absorbers: insights and perspectives. *Composites Part B: Engineering*, 2023, **252**: 110479.
- [34] QIN M, ZHANG L M, WU H J. Dielectric loss mechanism in electromagnetic wave absorbing materials. *Advanced Science*, 2022, **9(10)**: 2105553.