

闪烧合成高熵氧化物陶瓷(MgCoNiCuZn)O 的性能

李汪国¹, 刘佃光¹, 王珂玮², 马百胜², 刘金铃³

(1. 西南交通大学 材料科学与工程学院, 成都 610031; 2. 东莞理工学院 机械工程学院, 东莞 523808; 3. 西南交通大学 力学与航空航天学院, 成都 610031)

摘要: 闪烧技术是一种温度场与电场耦合的烧结技术, 具有低温快速传质的特性, 在高熵陶瓷的合成上具有显著的优势。本研究通过闪烧法合成了相对致密的高熵氧化物陶瓷(MgCoNiCuZn)O, 并与传统烧结试样的性能进行了对比。在室温, 电场强度为 50 V/cm, 电流密度为 300 mA/mm² 条件下闪烧, 物相转变的时间仅为 10 s。闪烧试样最高相对密度为 94%, 比传统烧结试样最高密度提高了 22.8%。闪烧试样的最高硬度 5.05 GPa, 比传统烧结试样高 3.95 GPa。当频率 < 2 Hz 时, 闪烧试样的介电常数比传统烧结试样高一个数量级。闪烧试样性能的提高, 一方面与临界电场加速传质, 提高材料致密度有关; 另一方面与临界电场引入额外的缺陷有关。

关键词: 高熵氧化物; 闪烧; 相变; 介电常数

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

High Entropy Oxide Ceramics (MgCoNiCuZn)O: Flash Sintering Synthesis and Properties

LI Wangguo¹, LIU Dianguang¹, WANG Kewei², MA Baisheng², LIU Jinling³

(1. School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China; 2. School of Mechanical Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China; 3. School of Mechanics and Aerospace Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

Abstract: Flash sintering is a sintering technology coupled with temperature field and electric field, with characteristics of rapid mass transfer at low temperature, showing significant advantages in the synthesis of high entropy ceramics. In this study, relatively dense high entropy oxide ceramic (MgCoNiCuZn)O was synthesized by flash sintering, which properties were compared with those of conventional sintered samples. Under flash sintering condition of room temperature, the electric field intensity of 50 V/cm and the current density of 300 mA/mm², the time of phase transformation is only 10 s. The maximum relative density of flash sintered sample is 94%, which is 22.8% higher than that of conventional sintered sample. The maximum hardness of flash sintered sample is 5.05 GPa, which is 3.95 GPa higher than that of conventional sintered sample. When the frequency is lower than 2 Hz, the dielectric constant of flash sintering sample is one order of magnitude higher than that of conventional sintered sample. The property improvement of flash sintered samples is attributed to the acceleration of mass transfer by the critical electric

收稿日期: 2022-06-07; 收到修改稿日期: 2022-08-09; 网络出版日期: 2022-08-26

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51732009); 中央高校基本科研业务费专项资金(2682022ZTPY076)

National Natural Science Foundation of China (51732009); Fundamental Research Funds for the Central Universities (2682022ZTPY076)

作者简介: 李汪国(1997-), 男, 硕士研究生. E-mail: 1648155341@qq.com

LI Wangguo (1997-), male, Master candidate. E-mail: 1648155341@qq.com

通信作者: 刘佃光, 副教授. E-mail: dianguang@swjtu.edu.cn

LIU Dianguang, associate professor. E-mail: dianguang@swjtu.edu.cn

field to increase the material density, and the extra defects introduced by the critical electric field.

Key words: high entropy oxide ceramics; flash sintering; phase transformation; dielectric constant

高熵陶瓷是一种具有一个或多个 Wyckoff 位点的无机化合物的固溶体, 其中多个主元素的原子比相等或接近相等^[1]。高熵氧化物陶瓷(MgCoNiCuZn)O (HEO)作为首个被发现的高熵陶瓷^[2], 不仅为发现新材料提供了新思路, 而且其本身及其衍生物也具有很好的性能, 在能量储存^[3-6]、热和环境保护^[7-9]、催化^[10-11]等方面有很好的应用前景。

块状高熵陶瓷 HEO 的合成方法主要有传统烧结^[2]、放电等离子烧结^[12]和闪烧^[13]等。其中, 闪烧以其显著加速固相反应和诱导相变而备受关注^[14]。本课题组^[14]采用反应辅助闪烧成功地在室温下合成了 HEO, 与传统烧结相比, 五元混合氧化物在几十秒内完全转变为单一的岩盐相。分析表明, 电场显著加快了相变速率, 验证了采用反应辅助闪烧技术合成熵稳定氧化物的可行性。随后, Yoon^[15]和 Kumar^[16]等也得到了类似的结果。但是, 上述研究得到的高熵陶瓷相对密度较低, 难以研究其性能。为了探究闪烧合成 HEO 的性能, 本研究利用闪烧合成技术低温快速传质的特性, 合成了相对致密的高熵氧化物陶瓷(MgCoNiCuZn)O, 并与传统烧结试样的性能进行了对比。

1 实验方法

以 NiO、CuO、ZnO、MgO、Co₃O₄ 五种纳米粉体为原料, 使用行星式球磨机将 $n(\text{NiO}) : n(\text{CuO}) : n(\text{MgO}) : n(\text{ZnO}) : n(\text{Co}_3\text{O}_4) = 3 : 3 : 3 : 3 : 1$ 的纳米粉体在蒸馏水中混合 24 h。得到的悬浮液在 85 °C 的烘箱中烘干后置于研钵中研磨得到混合粉体。再将粉体在 25 MPa 的单轴压力以及 290 MPa 的冷等静压压力下压制成狗骨状生坯。在 500 °C 空气中烧结 2 h 以去除黏结剂, 预处理坯体的密度在 55% 左右。使用直流电源(APS DCP1200-1, Adaptive Power System)在试样上施加电场, 当电流密度达到最大值后保持一段时间, 然后断开电源, 迅速取出样品, 让样品空冷。作为对比, 在管式炉(OTF-1200X, 合肥科晶)中以 5 °C/min 的速率升温, 到达设定温度后保温 2 h, 然后迅速取出得到传统烧结样品。闪烧和传统烧结的具体实验参数如表 1 所示。

使用 X 射线衍射仪(XRD, PANalytical Empyrean, Netherlands)分析样品标距段的晶体结构。利用阿基米德排水法测量样品的密度。采用黑体辐射(辐射因

表 1 闪烧和传统烧结的实验参数
Table 1 Experimental parameters of flash sintering and conventional sintering

Label	$E/(\text{V} \cdot \text{cm}^{-1})$	$J/(\text{mA} \cdot \text{mm}^{-2})$	$T_f/^\circ\text{C}$	t	$T_e/^\circ\text{C}$
F1	50	150	300	60 s	990
F2	50	200	300	60 s	1060
F3	50	250	300	60 s	1100
F4	50	300	300	60 s	1130
C1	—	—	990	2 h	—
C2	—	—	1060	2 h	—
C3	—	—	1100	2 h	—
C4	—	—	1130	2 h	—

T_f and T_e refer to the furnace temperature and estimated temperature by black-body radiation model, respectively

子 0.98)估算得到闪烧第三阶段的平均温度。使用维氏硬度计测量样品标距段的硬度, 每个试样的测试次数为 15 次。采用德国 Novocontrol 公司生产的型号为 Concept80 的宽频介电阻抗谱仪测试样品的常温介电性能。

2 结果与讨论

图 1(a)是不同电流密度下典型的闪烧曲线, 在临界电场的作用下, 电流密度与功率由缓慢增加变为激增, 当达到限定电流密度时, 电源转换为恒流模式。值得注意的是, 典型的闪烧曲线在第三阶段为较为平缓的一段曲线, 而当电流密度超过 100 mA/mm² 时, 在闪烧第三阶段还有一个功率波动的现象。结合图 1(b), 当电流密度为 100 mA/mm² 时, 样品呈多相结构, 而当电流密度 > 100 mA/mm² 时, 样品呈单相岩盐结构, 与之相对应的传统烧结试样 C1-C4 也均为单相盐岩结构(见图 1(e))。由此推测, 形成单相的过程发生在闪烧的第三阶段。图 1(c)是电流密度为 300 mA/mm², 不同保温时间的功率密度曲线, 结合图 1(d)相应的 XRD 图谱, 可以看到在闪烧第三阶段未经历功率波动的试样(0 s)为多相结构, 而在闪烧第三阶段经历了功率波动的试样为单相试样, 由此表明, 闪烧第三阶段功率波动是由相变引起的。通过闪烧保温阶段样品的照片来看(见图 1(f)), 样品的正极一端首先开始变亮, 随着时间延长, 由正极逐渐延伸到负极, 直至标距段完全变亮, 表明相变是从正极一端开始的。

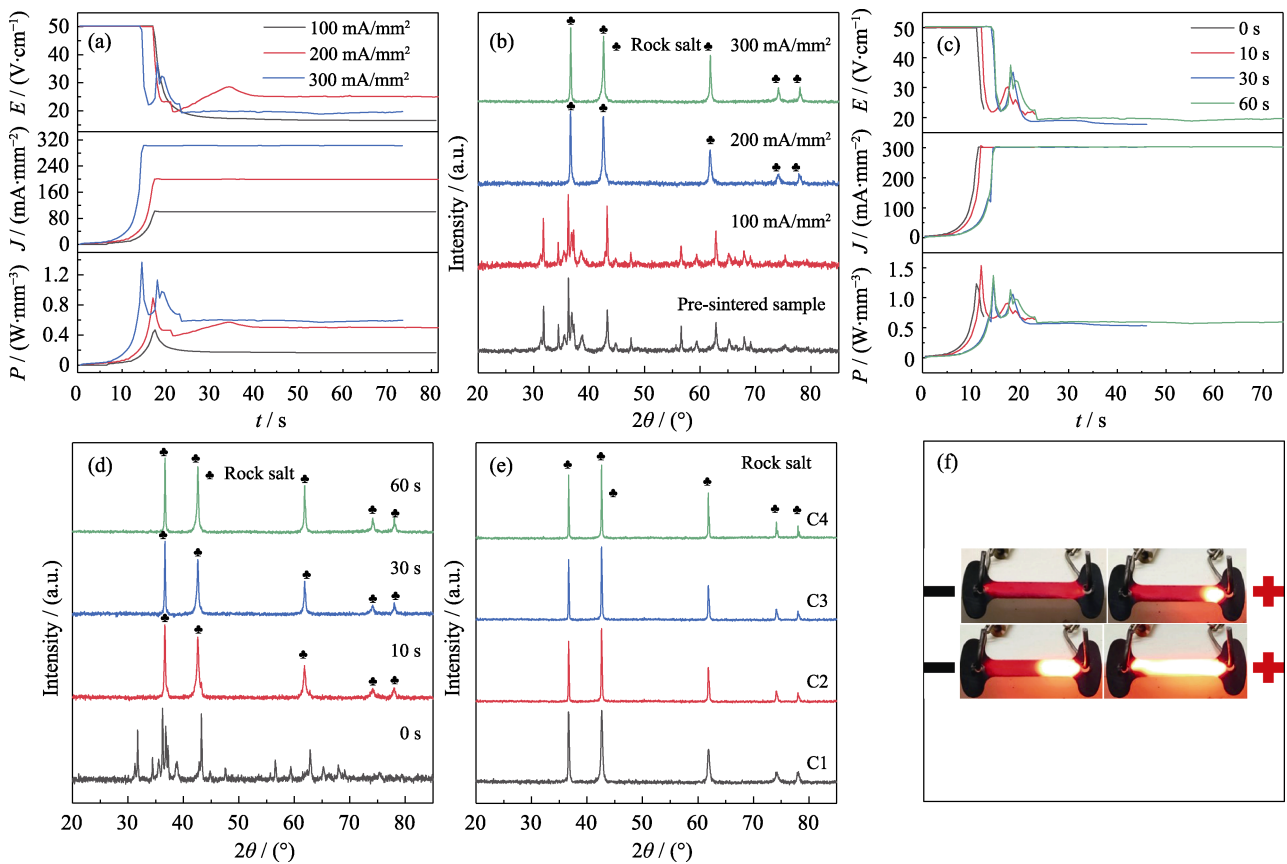


图 1 不同条件下的闪烧曲线、闪烧样品和传统烧结样品的 XRD 图谱以及闪烧样品保温阶段的照片

Fig. 1 Flash sintering curves, XRD patterns of samples and pictures of flash sintered sample in the stable stage

Flash sintering curves (a) and XRD patterns at room temperature (b) of samples flash sintered at electric field strength of 50 V/cm, holding time of 60 s, and current densities of 100, 200 and 300 mA/mm², respectively; Flash sintering curves (c) and XRD patterns at room temperature (d) of samples flash sintered at electric field strength of 50 V/cm, current density of 300 mA/mm², holding time of 0, 10, 30, 60 s; (e) XRD patterns of conventional sintered samples C1-C4; (f) Photos of flash sintered samples in the stable stage; The holding time refers to the time during the stable stage of flash sintering; Colorful figures are available on website

图 2 显示了闪烧和传统烧结试样的相对密度 (绝对密度按 6.137 g/cm³ 计算^[17])。随着电流密度增大, 闪烧试样的密度呈现增大的趋势。闪烧试样的致密度一般与温度场效应以及电场引起的非热效应有关^[18-21]。试样的温度受电流密度显著影响, 电流密度越大, 试样温度越高^[22]。为了研究温度场对试样致密度的影响, 采用黑体辐射模型估算闪烧试样的温度, 并在相应温度下制备了传统烧结试样(见表 1)。从图 2 可以看出, 传统烧结试样的致密度随着温度升高而升高, 这说明温度场对试样致密度的影响明显^[18]。有研究者认为闪烧瞬间会使晶界处出现局部高温, 形成液相, 从而提高致密化速率^[23]。除此之外, Zhang^[24]和 Ji^[25]等几乎同时提出闪烧瞬间极高的加热速率是造成快速致密化的根本原因, 并通过快速升温烧结实验进行了对比验证。然而, 闪烧试样的密度远高于传统烧结试样的密度, 例如电流密度为 300 mA/mm² 的闪烧试样, 相对密度为 94%, 比传统烧结的相对密度高 22.8%, 这难以从单一的温度场效应来解释, 因此电场引起的非热效应可能

对试样致密度也会产生重要影响。Ren 等^[26]认为临界电场下氧空位的产生和运动会在粉体颗粒间产生库仑力, 这有利于烧结前期的致密化过程, 同时致密化过程中伴随着金属阳离子的快速运动。Cologna 等^[27]提出 Frenkel 缺陷在电场作用下发生雪崩是造成快速致密化的原因。总之, 闪烧试样具有更高致密度是温度场和电场耦合的结果。

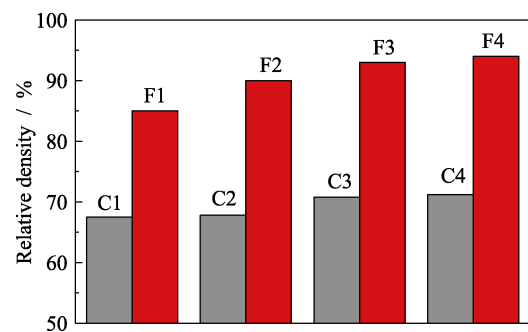


图 2 在 300 °C 保温 60 s, 不同电流密度下闪烧试样的密度, 以及在对应该温度下传统烧结试样的密度

Fig. 2 Densities of samples flash sintered at different current densities at 300 °C with holding time of 60 s, and of samples conventionally sintered at the corresponding temperatures

图 3 是闪烧试样和传统烧结试样典型的 SEM 照片。从试样的表面图片来看(见图 3(a~d, f~i)), 传统烧结试样含有大量气孔, 密度较低, 而闪烧试样的气孔相对较少, 致密度较高, 并且随着电流密度增大, 孔洞的数量减少。此外, 从试样的断面图片来看(见图 3(e, j)), 传统烧结试样(C2)中存在大量连通气孔, 与烧结中期的典型现象一致; 而闪烧试样(F2)中没有观察到连通气孔, 均为孤立封闭气孔, 与烧结后期的典型现象一致, 进一步证明闪烧试样具有更高的致密度。

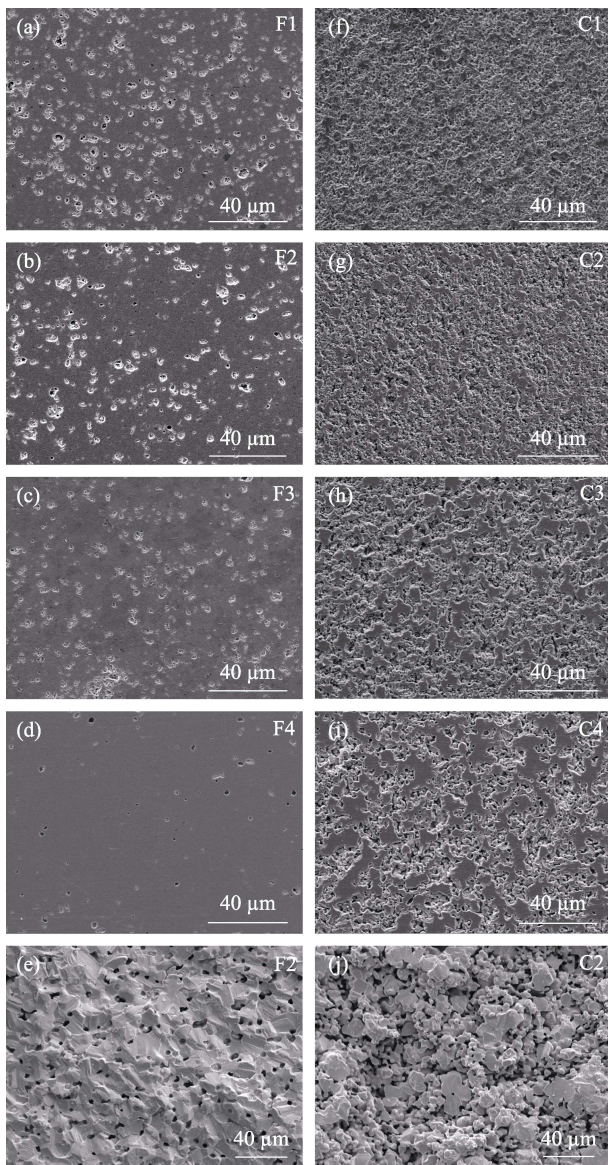


图 3 不同电流密度闪烧样品以及相应温度传统烧结样品微观结构对比

Fig. 3 Comparison of microstructures of flash sintered samples with different current densities and conventional sintered samples at corresponding temperatures (a-e) Microstructures of flash sintered samples; (f-j) Microstructures of conventional sintered samples

图 4 是闪烧试样与相应传统烧结试样的硬度。从图 4(a)中看出, 闪烧试样的硬度随着电流密度增加而增大。当电流密度为 300 mA/mm^2 时, 闪烧试样的硬度约为 $(5.05 \pm 0.19) \text{ GPa}$, 而传统烧结试样的硬度仅为 $(1.10 \pm 0.18) \text{ GPa}$, 试样的硬度提高了 400%。陶瓷材料的硬度主要与晶粒尺寸和密度有关。当晶粒尺寸 $> 0.2 \mu\text{m}$ 时, 晶粒尺寸对硬度的影响可忽略不计^[28]。进一步, 给出试样的硬度随气孔率的变化曲线, 见图 4(b)。无论是闪烧试样还是传统烧结试样, 硬度都随气孔率的减小而增大, 且都在一条曲线上, 这说明试样硬度的提高主要归因于致密度的提高^[29-30]。此外, 闪烧试样的硬度值偏差明显大于传统烧结试样, 这可能与直流闪烧试样的微观结构不均匀有关, 这种微观结构的不均匀性在其它闪烧体系中有报道^[31-33]。

图 5 是闪烧试样与传统烧结试样的介电常数的实部、虚部以及介电损耗的数据。闪烧试样低于 2 Hz, 介电常数在 10^3 以上; 而传统烧结只有当频率为 10^{-2} Hz 时, 最大介电常数才为 10^3 。值得注意的是, 巨大的介电常数并非是所含有的二价阳离子氧化物的共同特征, 而是形成高熵氧化物的特征^[4]。这可能是源于晶界或者晶粒表面的电荷累积所引起的 Maxwell-Wagner 极化效应^[34]。在高频(大于 10^4 Hz) 下, 传统烧结试样与闪烧试样的介电常数相近, 而

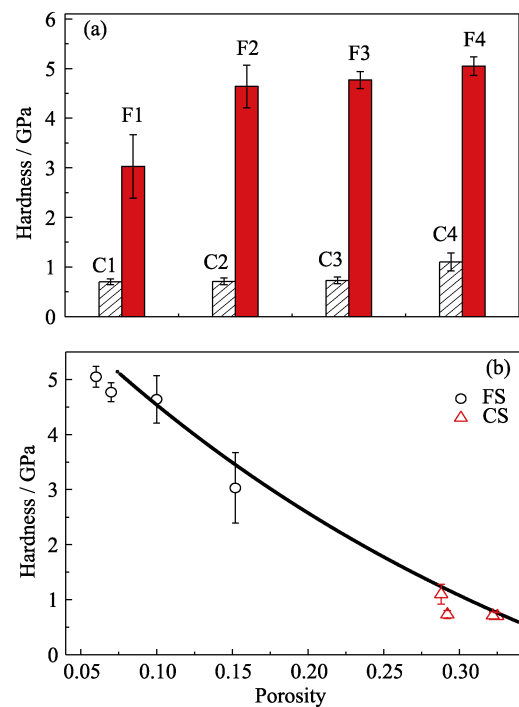


图 4 闪烧试样和传统烧结试样的硬度(a)及其硬度随气孔率的变化曲线(b)

Fig. 4 Hardness (a) and plot of hardness as a function of porosity(b) of flash sintered and conventional sintered samples

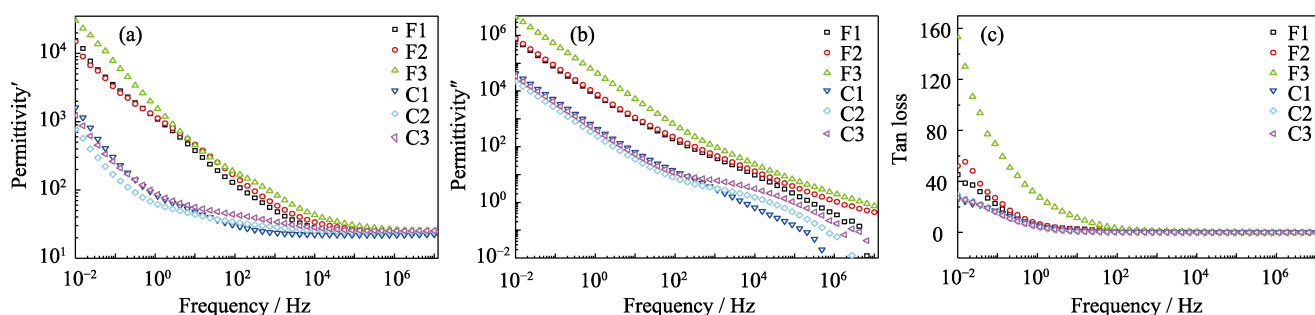


图 5 不同电流密度下闪烧试样以及相应温度下传统烧结试样的介电常数的实部(a)与虚部(b)以及介电损耗(c)
Fig. 5 Real (a) and imaginary (b) parts of the dielectric constants, and tangent loss of flash sintered samples at different current densities and conventional sintered samples at the corresponding temperatures (c)

在低频(2 Hz)下, 闪烧试样的介电常数比传统烧结试样高一个数量级。图 5(c)是不同频率下的介电损耗, 可以看到当闪烧电流密度较大时(如 F3), 与相应传统烧结试样的介电损耗相比较; 但当闪烧电流密度较小时(如 F1, F2), 闪烧试样具有更大介电常数的同时, 可以保持与传统烧结试样相近的介电损耗。在低频($<10^3$ Hz)下, 主要的介电机理为空间电荷极化, 极化程度越高, 介电常数越大^[35]。空间电荷极化是指内部电荷在电场下移动的过程中被这些缺陷捕获, 造成电荷的局部聚集, 使电荷分布不均, 从而引起的极化。在外加电场作用下, 闪烧试样中可能引入大量的缺陷^[20,26,36-37], 从而导致在低频下闪烧试样的极化程度比传统烧结的极化程度大, 这可能是低频下闪烧试样的介电常数比传统烧结试样高的原因。

3 结论

本工作通过闪烧法合成了相对致密的高熵氧化物陶瓷 HEO, 并与传统烧结试样的性能进行了对比。在室温, 电场强度为 50 V/cm, 电流密度为 300 mA/mm² 条件下闪烧, 物相转变的时间仅为 10 s。闪烧试样最高相对密度为 94%, 比传统烧结最高密度提高了 22.8%, 这是温度场与电场耦合的结果。闪烧试样的最高硬度为 5.05 GPa, 比传统烧结试样高 3.95 GPa, 硬度提高归因于致密度增加。当频率 <2 Hz 时, 闪烧试样的介电常数比传统烧结高一个数量级, 这是由于电场作用下缺陷增多会导致在以空间电荷极化为主要机制的频率范围内闪烧试样的极化程度增大, 因此在低频范围内, 闪烧试样的介电常数远大于传统烧结试样。

参考文献:

[1] XIANG H, XING Y, DAI F, *et al.* High-entropy ceramics: present status, challenges, and a look forward. *Journal of Advanced*

Ceramics, 2021, **10**: 385–441.

- [2] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, *et al.* Entropy-stabilized oxides. *Nature Communications*, 2015, **6**: 8485.
- [3] WANG Q, SARKAR A, LI Z, *et al.* High entropy oxides as anode material for Li-ion battery applications: a practical approach. *Electrochemistry Communications*, 2019, **100**: 121–125.
- [4] BÉRARDAN D, FRANGER S, DRAGOE D, *et al.* Colossal dielectric constant in high entropy oxides. *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 2016, **10**: 328–333.
- [5] BÉRARDAN D, FRANGER S, MEENA A K, *et al.* Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**: 9536–9541.
- [6] QIU N, CHEN H, YANG Z, *et al.* A high entropy oxide (Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2}O) with superior lithium storage performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **777**: 767–774.
- [7] CHEN J, LIU W, LIU J, *et al.* Stability and compressibility of cation-doped high-entropy oxide MgCoNiCuZnO₅. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, **123**: 17735–17744.
- [8] BRAUN J L, ROST C M, LIM M, *et al.* Charge-induced disorder controls the thermal conductivity of entropy-stabilized oxides. *Adv. Mater.*, 2018, **30**: e1805004.
- [9] HONG W, CHEN F, SHEN Q, *et al.* Microstructural evolution and mechanical properties of (Mg,Co,Ni,Cu,Zn)O high-entropy ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102**: 2228–2237.
- [10] CHEN H, LIN W, ZHANG Z, *et al.* Mechanochemical synthesis of high entropy oxide materials under ambient conditions: dispersion of catalysts via entropy maximization. *ACS Materials Letters*, 2019, **1**: 83–88.
- [11] CHEN H, FU J, ZHANG P, *et al.* Entropy-stabilized metal oxide solid solutions as CO oxidation catalysts with high-temperature stability. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**: 11129–11133.
- [12] DUPUY A D, WANG X, SCHOENUNG J M. Entropic phase transformation in nanocrystalline high entropy oxides. *Materials Research Letters*, 2018, **7**: 60–67.
- [13] LIU J, SHAO G, LIU D, *et al.* Design and synthesis of chemically complex ceramics from the perspective of entropy. *Materials Today Advances*, 2020, **8**: 1–12.
- [14] LIU D, PENG X, LIU J, *et al.* Ultrafast synthesis of entropy-stabilized oxide at room temperature. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40**: 2504–2508.
- [15] YOON B, AVILA V, RAJ R, *et al.* Reactive flash sintering of the entropy-stabilized oxide Mg_{0.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2}O. *Scripta Materialia*, 2020, **181**: 48–52.
- [16] KUMAR A, SHARMA G, AFTAB A, *et al.* Flash assisted synthesis and densification of five component high entropy oxide (Mg, Co, Cu, Ni, Zn)O at 350 °C in 3 min. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40**: 3358–3362.

- [17] SARKAR A, DJENADIC R, USHARANI N J, *et al.* Nanocrystalline multicomponent entropy stabilised transition metal oxides. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **37**: 747–754.
- [18] PARK J, CHEN I W. *In situ* thermometry measuring temperature flashes exceeding 1,700 °C in 8mol% Y₂O₃-stabilized zirconia under constant-voltage heating. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, **96**: 697–700.
- [19] CHAIM R. On the kinetics of liquid-assisted densification during flash sintering of ceramic nanoparticles. *Scripta Materialia*, 2019, **158**: 88–90.
- [20] REN K, HUANG S, CAO Y, *et al.* The densification behavior of flash sintered BaTiO₃. *Scripta Materialia*, 2020, **186**: 362–365.
- [21] JHA S K, CHARALAMBOUS H, WANG H, *et al.* *In-situ* observation of oxygen mobility and abnormal lattice expansion in ceria during flash sintering. *Ceramics International*, 2018, **44**: 15362–15369.
- [22] RAJ R. Joule heating during flash-sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, **32**: 2293–2301.
- [23] NARAYAN J. A new mechanism for field-assisted processing and flash sintering of materials. *Scripta Materialia*, 2013, **69**: 107–111.
- [24] ZHANG Y, NIE J, CHAN J M, *et al.* Probing the densification mechanisms during flash sintering of ZnO. *Acta Materialia*, 2017, **125**: 465–475.
- [25] JI W, PARKER B, FALCO S, *et al.* Ultra-fast firing: effect of heating rate on sintering of 3YSZ, with and without an electric field. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **37**: 2547–2551.
- [26] REN K, WANG Q, LIAN Y, *et al.* Densification kinetics of flash sintered 3mol% Y₂O₃ stabilized zirconia. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **747**: 1073–1077.
- [27] COLOGNA M, PRETTE A L G, RAJ R. Flash-sintering of cubic yttria-stabilized zirconia at 750 °C for possible use in SOFC manufacturing. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94**: 316–319.
- [28] PARK H S, RUDD R E, CAVALLO R M, *et al.* Grain-size-independent plastic flow at ultrahigh pressures and strain rates. *Physical Review Letters*, 2015, **114**: 065502.
- [29] LI J, FAN J, YUAN Y, *et al.* Effect of oscillatory pressure on the sintering behavior of ZrO₂ ceramic. *Ceramics International*, 2020, **46**: 13240–13243.
- [30] LIU D, ZHANG X, FAN J, *et al.* Sintering behavior and mechanical properties of alumina ceramics exposed to oscillatory pressure at different sintering stages. *Ceramics International*, 2021, **47**: 23682–23685.
- [31] REN K, XIA J, WANG Y. Grain growth kinetics of 3mol% yttria-stabilized zirconia during flash sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**: 1366–1373.
- [32] ZHAO R, HAN D, LU S, *et al.* Position-sensitive electric property of flash-sintered 3Y-TZP ceramics based on DC bias assisted impedance analysis. *Ceramics International*, 2022, **48**: 2882–2885.
- [33] YAO S, LIU D, LIU J, *et al.* Ultrafast preparation of Al₂O₃-ZrO₂ multiphase ceramics with eutectic morphology via flash sintering. *Ceramics International*, 2021, **47**: 31555–31560.
- [34] HOMES C C, VOGT T, SHAPIRO S M, *et al.* Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide. *Science*, 2001, **293**: 673–676.
- [35] 许静. 有机改性 SiC 晶须/PVDF 复合薄膜的制备及介电性能研究. 西安: 西安建筑科技大学硕士学位论文, 2018.
- [36] LIU D, WANG K, ZHAO K, *et al.* Creep behavior of zirconia ceramics under a strong DC field. *Scripta Materialia*, 2022, **214**: 114654.
- [37] MA B, ZHU Y, WANG K, *et al.* Microstructure and dielectric property of flash sintered SiO₂-coated BaTiO₃ ceramics. *Scripta Materialia*, 2019, **170**: 1–5.