

# (Fe, Co, Ni, Cu, Zn)Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 高熵复相陶瓷的制备及其吸波性能

李德鹏<sup>1</sup>, 严智楷<sup>1</sup>, 赵 彪<sup>1</sup>, 关 莉<sup>1</sup>, 范冰冰<sup>2</sup>, 王海龙<sup>2</sup>, 张 锐<sup>1,2,3</sup>

(1. 郑州航空工业管理学院材料学院, 郑州 450046; 2. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001;

3. 洛阳理工学院, 河南 洛阳 471023)

**摘 要:** 以高熵合金的研究为背景, 将构型熵稳定单相的概念引入无机非金属材料, 而逐步发展出一种新的陶瓷材料体系——高熵陶瓷。高熵陶瓷的优点是成分和结构的多样性, 这使得其有潜能成为广泛应用的功能材料。本工作采用简单易行的固相烧结法合成了具有尖晶石结构和钙钛矿结构的高熵复相陶瓷, 并进一步研究了其物相组成、显微结构、元素含量及价态、和电磁波吸收性能, 探究了高熵复相陶瓷的吸波性能随烧结温度的变化规律。结果表明: 高熵复相陶瓷可成功制备成型, 通过高熵效应能够烧结出 2 种晶体结构(尖晶石结构和钙钛矿结构)。在 1300 °C 的烧结温度下, 存在最大的介电常数, 在频率范围为 X 波段 8.2~12.4 GHz 时, 具备最佳的电磁波吸收性能。

**关键词:** 高熵陶瓷; 尖晶石结构; 钙钛矿结构; 介电损耗; 电磁波吸收性能

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)06-1489-10

网络出版时间: 2022-05-30



## Preparation and Microwave Absorption Properties of (Fe, Co, Ni, Cu, Zn)Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub> High-Entropy Multiphase Ceramics

LI Depeng<sup>1</sup>, YAN Zhikai<sup>1</sup>, ZHAO Biao<sup>1</sup>, GUAN Li<sup>1</sup>, FAN Bingbing<sup>2</sup>, WANG Hailong<sup>2</sup>, ZHANG Rui<sup>1,2,3</sup>

(1. School of Material, Zhengzhou University of Aeronautics, Zhengzhou 450046;

2. School of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001;

3. Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471023 Henan)

**Abstract:** Based on the in-depth study of high-entropy alloys, a concept of configuration entropy stable single phase is introduced into inorganic non-metallic materials, thus developing high-entropy ceramics. The advantage of high-entropy ceramics is the diversity of composition and structure, which makes them have an application potential as functional materials. In this paper, high-entropy multiphase ceramics with a spinel structure and a perovskite structure were synthesized by a simple solid-state sintering method. The phase composition, microstructure, element content and valence state, and electromagnetic wave absorption properties were investigated. The microwave absorption properties of high-entropy multiphase ceramics sintered at different temperatures were analyzed. The results show that the high-entropy multiphase ceramics can be prepared, and two crystal structures (*i.e.*, spinel structure and perovskite structure) can be formed due to the high-entropy effect. At 1300 °C, there exists a maximum dielectric constant. The high-entropy multiphase ceramics prepared have the optimum electromagnetic wave absorption performance when the frequency range is 8.2–12.4 GHz.

**Keywords:** high-entropy ceramics; spinel structure; perovskite structure; dielectric loss; electromagnetic wave absorption property

高熵陶瓷是具有一个或多个 Wyckoff 位点的无机化合物的固溶体, 其含有的多主元素的原子比相等或近似相等<sup>[1]</sup>。一般材料组成含 5 种元素以上可称为高熵。人们由高熵合金的研究获得了许多意

料之外的优异性能<sup>[1-4]</sup>, 运用高熵效应、晶格畸变效应、迟滞扩散效应、“鸡尾酒”效应<sup>[5]</sup>来探索高熵陶瓷的各种潜在优良性能, 与传统陶瓷材料相比, 高熵陶瓷体系可能超越组成材料性质的集合, 具有

收稿日期: 2021-12-31。 修订日期: 2022-02-26。

基金项目: 河南省自然科学基金优秀青年基金(212300410089); 河南省高校科技创新人才(21HASTIT004)。

第一作者: 李德鹏(1995—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 赵 彪(1988—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2021-12-31. Revised date: 2022-02-26.

First author: LI Depeng (1995—), male, Master candidate.

E-mail: 18346027982@163.com

Correspondent author: ZHAO Biao (1988—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zhaobiao1813@163.com

更好的性能, 如良好的抗腐蚀性能、硬度大、强度高及优异的电磁波吸收性能等<sup>[6–7]</sup>, 补充了现有的材料体系, 在未来的材料研究发展中有望发挥重要作用。

高熵陶瓷最初是由 Rost 等<sup>[8]</sup>在 2015 年成功合成得到单相岩盐结构的 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ 高熵陶瓷, 对于之后探索其他组分的高熵陶瓷研究起到了启蒙作用。关于高熵陶瓷的研究不断完善创新, 各研究团队已经制备出多种高熵陶瓷体系, 其中含有金属氧化物<sup>[8–10]</sup>、碳化物<sup>[11–15]</sup>、和二硼化物<sup>[16–19]</sup>等高熵陶瓷, 拥有超硬、低导热性、电磁系数可调、电化学性能良好等独特优点, 因此高熵陶瓷在力、热、电、磁、光等多个领域也展现出重要的市场价值。随着高熵陶瓷体系的进一步研究发展, 其他晶体结构的高熵陶瓷陆续被发掘出来, 如尖晶石<sup>[20–21]</sup>、萤石<sup>[22]</sup>和钙钛矿<sup>[23]</sup>等结构的高熵陶瓷。

Dabrowa 等<sup>[24]</sup>采用传统方式研制出的高熵陶瓷 $(\text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni})_3\text{O}_4$ 具备尖晶石结构。国内团队发现尖晶石结构的铁氧体高熵氧化物具有良好的电导损耗、介电损耗能力及磁学性能<sup>[25]</sup>。文献[32]发现样品中高熵稀土氧化物的含量会对整体的电磁性能造成影响, 其中,  $(\text{Tm}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Tb}_{0.2})_3\text{Si}_2\text{C}_2/(\text{Tm}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Tb}_{0.2})_3\text{O}_3$  样品在匹配厚度 2 mm 时最小反射损耗达 $-50.9\text{ dB}$ ; 他们合成了高熵稀土金属六硼化物及高熵稀土金属六硼化物/硼酸盐复合吸波陶瓷, 其中,  $(\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_6/(\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{BO}_3$  在匹配厚度 1.7 mm 时, 有效吸波带宽为 4.1 GHz<sup>[33]</sup>。再对高熵稀土碳化物陶瓷的吸波性能也进行了研究, 通过分析发现其样品在 1.7 mm 匹配厚度时有效吸波带宽为 6 GHz<sup>[34]</sup>。Liu 等<sup>[41]</sup>制备出了具有尖晶石结构的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  环, 发现厚度为 4.3 mm 时, 在 5.84 GHz 处取得最小反射损耗达 $-41.59\text{ dB}$ 。文献[42]对钙钛矿结构的  $\text{BiFeO}_3$  正铁氧体吸波材料进行了大量的研究, 纳米尺度化的  $\text{BiFeO}_3$ , 在 16.3 GHz 时, 最小反射损耗达到了 $-26\text{ dB}$ , 且有效吸波带宽达到 4.9 GHz。

与上述吸波陶瓷相比, 通过传统烧结方法合成的高熵氧化物陶瓷, 选择金属离子和调整晶体结构可提升高熵复相陶瓷电磁性能, 具有较薄的厚度、较轻的质量、较大的有效吸收带宽、较强的吸波能力等特点。在烧制尖晶石结构的过程中同时生成了  $\text{NiCrO}_3$  钙钛矿结构, 在性能表征中发现 2 种晶型的复合使样品介电性能提升, 介电损

耗能力显著增强, 由于介电损耗与磁损耗的耦合效应, 呈现出更佳的电磁波吸收性能。在吸波材料的应用领域具有广阔的应用前景。此前, 已有学者发现铬基氧化物材料显示出良好的巨介电行为, 并且除了巨介电性能, 铬基氧化物材料也表现出其他优异性能, 包括超导性、半金属性、铁磁性、磁介电效应等<sup>[30]</sup>, 目前, 铬基高熵氧化物陶瓷相关研究较少。

尖晶石型( $\text{AB}_2\text{O}_4$  结构)其中占据  $A$  位四面体间隙的一般是二价过渡金属离子, 如  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  等, 而占据  $B$  位的可以被  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  等三价金属离子部分取代或完全取代。同时, 尖晶石结构中也会出现  $B$  位的 3 价金属离子进入  $A$  位占据四面体间隙, 而  $B$  位的八面体间隙由处于  $A$  位的 2 价金属离子填充。钙钛矿型( $\text{ABO}_3$  结构)因为其配位数较多, 易引发晶格畸变效应, 所以表现出不同优异的物理化学特性, 在铁电、光催化、太阳能电池、介电等领域<sup>[26–29]</sup>应用前景广泛。

吸波材料通常由吸波剂和吸波剂载体组成。吸波剂可以将电磁波的能量经多重反射转换为以热能为主的能量形式耗散掉。吸波剂载体可以实现吸波材料与电磁波传输介质之间的阻抗匹配, 当阻抗匹配值在 1 附近时, 表明其阻抗匹配较好, 此时电磁波可以尽可能多地进到吸波材料之中进行反射损耗, 达到电磁波吸收的目标。通常, 按照损耗机理不同, 可以将吸波剂分为电损耗型(如碳纤维)、磁损耗型(如铁氧体)及介电损耗型(如钛酸钡类)<sup>[31]</sup>。介电损耗型吸波陶瓷材料具有更优异的抗氧化性和电磁波吸收性能, 能够解决生活工业的电磁波污染问题及满足军事隐身的应用要求。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

用简单易行的固相反应烧结方式制备具有尖晶石型和钙钛矿型的高熵复相陶瓷( $\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ )  $\text{Cr}_x\text{O}_y$ 。1) 将分析纯  $\text{FeO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  金属氧化物原料按照计算得到的精确比例称量后, 再根据球磨珠与原料的质量比为 5:1 的比例, 将样品原料与  $\text{ZrO}_2$  球磨珠放入尼龙球磨罐中, 加入适量无水乙醇, 采用液相球磨法, 使用行星式球磨机, 以 280 r/min 的速率球磨 8 h; 2) 将得到的前驱体在 80 °C 下干燥 3 h, 得到实验原料的混合粉

体; 3) 研磨粉体, 混合粉体过筛后, 在约 68 MPa 的压强下, 将大约 10 g 的混合粉体通过干压成型的方式压制成 30 mm×4 mm 的圆形生坯; 4) 放入马弗炉中, 以 10 °C/min 的升温速率将生坯升温至 (1 100~1 400) °C 后保温 6 h, 然后随炉冷却至室温, 得到高熵复相陶瓷样品。将温度在 (1 100~1 400) °C 条件下烧结的高熵氧化物陶瓷样品分别标记为样品 HEO-1100、样品 HEO-1200、样品 HEO-1300、样品 HEO-1400。

## 1.2 样品表征

通过 SmartLab 型变温 X 射线衍射仪探究样品的物相分析和晶相组成。采用 JSM-7001F 型扫描电子显微镜观察样品表面及断面形貌, 并利用 X 射线光电子能谱技术(XPS)对样品进行元素成分含量及价态的表征。使用 N5234A 型矢量网络分析仪测量样品的电磁波吸收性能。传输/反射法是目前应用最广泛的一种计算方法。根据传输线定理, 电磁波的反射损耗公式如下:

$$R_L = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (1)$$

式中:  $Z_0$  为自由空间的特征阻抗;  $Z_{in}$  为吸波材料的输入特征阻抗;  $R_L$  为电磁波反射损耗。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

图 1 为高熵复相陶瓷在 (1 100~1 400) °C 烧结的 X 射线衍射谱。由图 1 可见, 样品主晶相与标准 PDF 卡

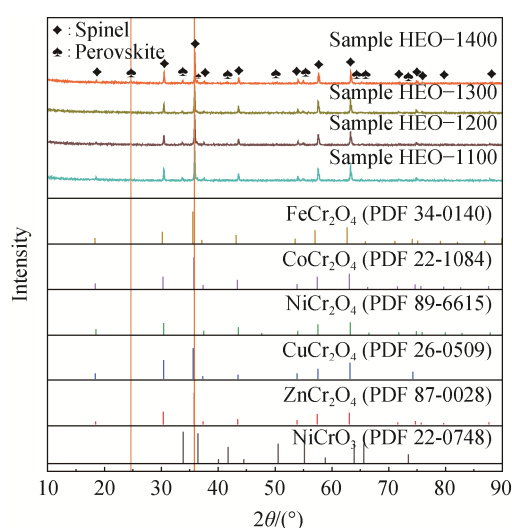


图 1 不同温度烧结高熵复相陶瓷的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of high entropy multiphase ceramics sintered at different temperatures

片  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (PDF#34-0140)、 $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  (PDF#22-1084)、 $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  (PDF#89-6615)、 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  (PDF#26-0509)、 $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  (PDF#87-0028) 相接近, 次晶相与标准 PDF 卡片  $\text{NiCrO}_3$  (PDF#22-0748) 拟合度较好,  $\text{NiCrO}_3$  属于钙钛矿结构。通过 XRD 分析得到高熵陶瓷中可能生成的 6 种晶相体现了高熵效应, 不同的晶相则表示出晶格畸变效应。分析 XRD 谱可知, 随着温度的升高, 尖晶石型的衍射峰在逐渐增强。 $\text{Fe}^{2+}$  的离子半径为 0.061 nm,  $\text{Ni}^{2+}$  半径为 0.069 nm,  $\text{Cr}^{3+}$  半径为 0.061 5 nm, 三者相差较小, 根据形成固溶体的离子半径比原则, 5 种尖晶石结构  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  和一种钙钛矿结构  $\text{NiCrO}_3$  2 种晶体结构可以共同存在形成固溶体。因为尖晶石结构与钙钛矿结构在 (1 100~1 400) °C 条件下没有发生反应, 所以二者可以彼此复合。两相可以相辅相成地提高材料的吸波性能。

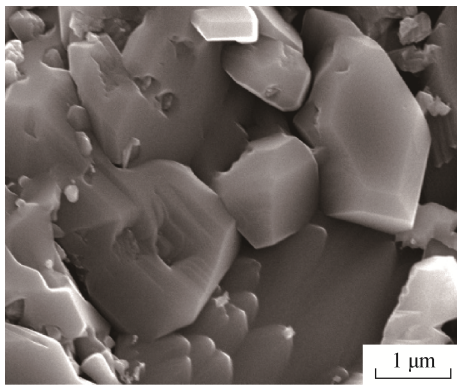
### 2.2 显微结构分析

图 2 为高熵复相陶瓷在 (1 100~1 400) °C 烧结的 SEM 照片。由图 2 可以看出, 1 300 °C 以上的高熵复相陶瓷样品均已具备良好的致密, 样品表面没有气孔的存在, 晶粒尺寸大且呈多边形紧密排列, 衔接紧密, 晶界清晰, 大的晶粒尺寸比较一致, 存在一些零散的小晶粒分布在大晶粒四周。大晶粒的形成及表面的相对平整光滑可能是样品 HEO-1300 吸波性能优异的一个微观形貌特征。随着烧结温度从 1 300 °C 继续提高, 其中大晶粒的尺寸未发生明显的变化, 小晶粒则呈现逐渐减少的趋势。

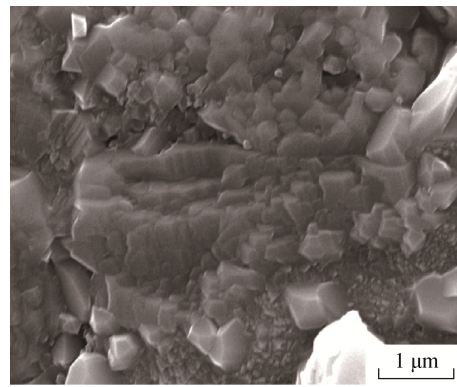
### 2.3 元素含量及价态分析

图 3 是烧结温度为 1 300 °C 时的高熵复相陶瓷中 Cr 元素的 2 种轨道下不同价态 Cr 的含量, 从价态可以初步确定晶型种类, 和 XRD 分析结果相对照可进一步确定生成尖晶石型和钙钛矿型晶相的结论, 而后可根据分峰后不同成分所占峰面积的大小进行不同成分的半定量计算<sup>[35]</sup>, 这些计算仅为相对面积比例结果。

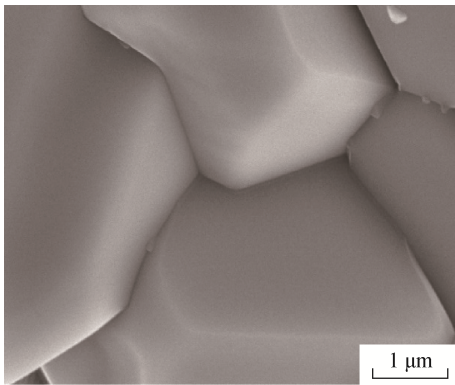
通过进一步计算分析可以得到表 1 中 Cr 元素不同价态下的元素含量比例。 $\text{Cr}^{3+}$  的含量占总体的 42.44%,  $\text{Cr}^{4+}$  的含量占总体的 57.56%。用于构成尖晶石型结构的  $\text{Cr}^{3+}$  和构成钙钛矿型结构的  $\text{Cr}^{4+}$  的相对含量较多, 且由于尖晶石型和钙钛矿型晶体结构的存在, 容易引起界面极化, 进而耗散电磁波能量。



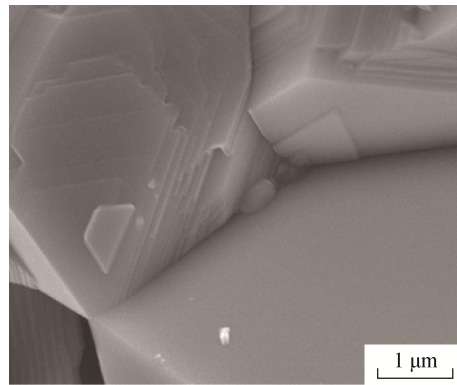
(a) Sample HEO-1100, high magnification



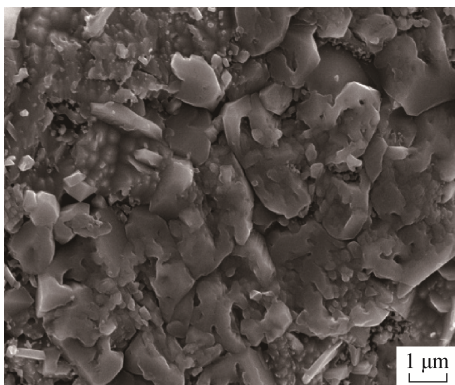
(b) Sample HEO-1200, high magnification



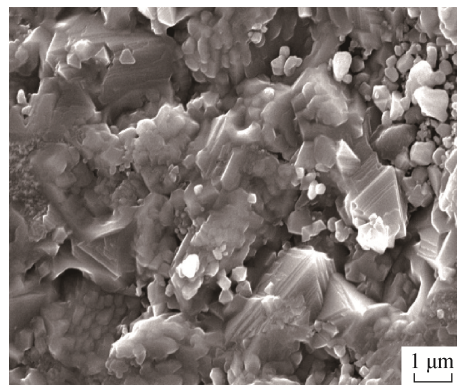
(c) Sample HEO-1300, high magnification



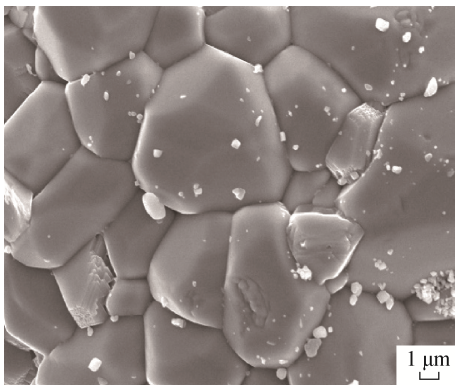
(d) Sample HEO-1400, high magnification



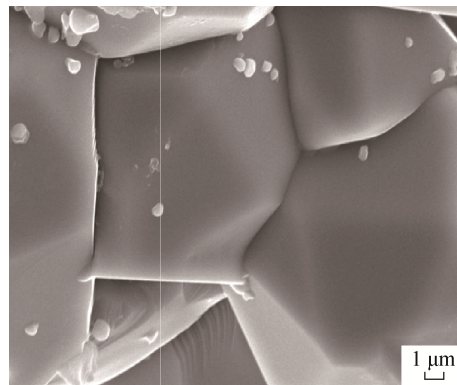
(e) Sample HEO-1100, low magnification



(f) Sample HEO-1200, low magnification



(g) Sample HEO-1300, low magnification



(h) Sample HEO-1400, low magnification

图 2 不同温度烧结高熵复相陶瓷样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrographs of high entropy multiphase ceramics sintered at different sintering temperatures

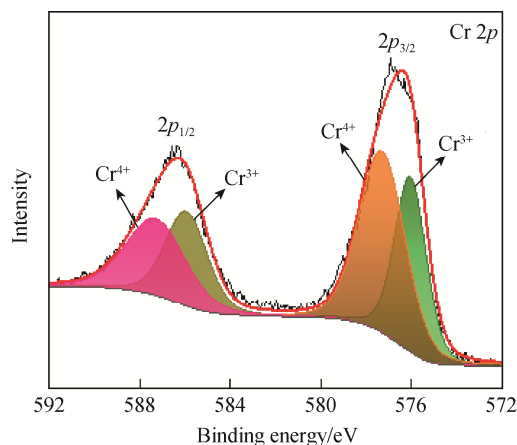


图 3 在 1 300 °C 烧结样品 HEO-1300 高熵复相陶瓷的 X 射线光电子能谱

Fig. 3 X-ray photoelectron spectroscopy of sample HEO-1300 high entropy multiphase ceramics sintered at 1 300 °C

表 1 Cr 2p<sub>3/2</sub> 与 Cr 2p<sub>1/2</sub> 不同价态的相对面积

Table 1 Relative area and different valence states of Cr 2p<sub>3/2</sub> and Cr 2p<sub>1/2</sub>

| Valence of Cr | Relative area of Cr/% |                      |
|---------------|-----------------------|----------------------|
|               | Cr 2p <sub>3/2</sub>  | Cr 2p <sub>1/2</sub> |
| +3            | 24.68                 | 17.76                |
| +4            | 37.03                 | 20.53                |

## 2.4 电磁波吸收性能分析

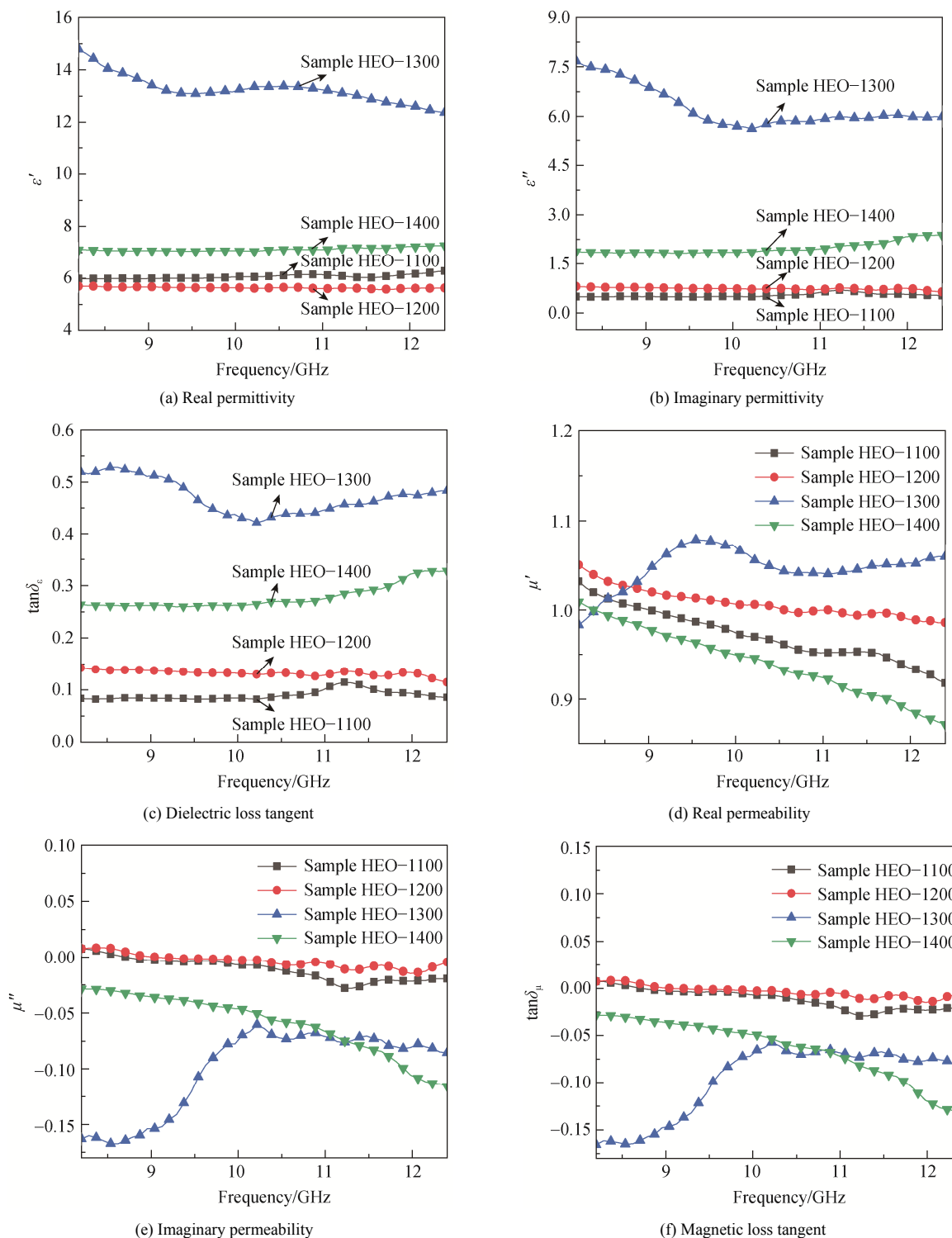
因为高熵效应使得高熵陶瓷有许多特性, 如超硬、热膨胀系数可调、晶粒生长速度慢、电磁系数可调等, 故可以通过选择磁性元素, 调节其电磁参数进而提升其吸波性能。由于晶格畸变使高熵陶瓷在烧结过程中可以合成出原料中不存在的晶体结构, 各个晶体结构的协同作用提升了高熵陶瓷材料的吸波性能。尖晶石相与钙钛矿相的生成, 有利于激发高熵陶瓷的界面极化和相应的弛豫, 引起较大的介电损耗, 增加电磁波的耗散。本研究的高熵陶瓷的介电损耗和磁损耗均对吸波能力有影响, 但介电损耗起主导作用。

图 4 为不同温度下煅烧的高熵复相陶瓷电磁参数相互关系曲线。图 4a~图 4c 分别为不同温度条件下的介电常数实部与虚部和其损耗角正切值随频率变化的相互关系曲线, 图 4d~图 4f 分别为不同温度条件下的磁导率实部与虚部和其损耗角正切值随频率的变化相互关系曲线, 其中, 介电常数的实部( $\epsilon'$ )和虚部( $\epsilon''$ )为电能的存储和消耗能力; 磁导率的实部( $\mu'$ )和虚部( $\mu''$ )为磁能的存储和消耗能力。

$\epsilon''$ 为导电损耗和极化损耗之和<sup>[36]</sup>。通常有多种

极化形式, 如原子极化、电子极化、离子极化等<sup>[37]</sup>。当极化发生时, 通常在其  $\epsilon''$  曲线上出现 1 个损耗峰。研究表明, 在千兆赫兹(GHz)区域, 界面极化是一种主要的极化形式<sup>[38]</sup>。由于界面 2 边的组分可能具有不同的极性或电导率, 在非均相介质界面处可能产生界面极化。这种偏振损耗行为可以通过德拜弛豫理论得到进一步证实<sup>[39]</sup>。Zhang 等<sup>[40]</sup>研究了关于还原氧化石墨烯包覆通过界面极化原理, 提高尖晶石 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米线的超级电容性能。高熵复相陶瓷是球磨混合均匀的多种金属氧化物, 通过烧结生成不同的晶体结构, 由于其接触面积大、晶格缺陷等原因易于发生界面极化, 从而促进电磁波吸收性能。

由图 4a~图 4c 可知, 介电损耗会随频率变化而产生一定的浮动, 可以得到高熵复相陶瓷的介电常数在 X 波段(8.2~12.4) GHz 频率内是连续变化的, 其中在 1 300 °C 的烧结温度下, 样品的介电常数和介电损耗值是最高的, 在(8.2~10.5) GHz 内, 其先呈现出连续下降的趋势, 而后在介电常数实部图中趋于平缓下降, 在介电虚部图中趋于平缓稳定, 在介电损耗图中反而有缓慢上升的趋势。在(1 100~1 300) °C 内, 高熵复相陶瓷的介电损耗性能是逐步提高的。说明在 1 300 °C 的烧结中, 样品呈现出良好的介电损耗性能。在图 4d~图 4f 中, 4 个温度下样品的磁导率实部与虚部和磁损耗变化幅度较大, 但数值变化并不大。在磁导率实部和虚部图中, 除 1 300 °C 的样品外, 其余温度的样品均为平稳连续变化的趋势。在测试的(8.2~12.4) GHz 频率范围中, 各温度样品磁导率实部的变化范围在(0.85~1.10)之间, 磁导率虚部的变化范围约在(-0.175~0)之间, 磁导率损耗的变化范围约在(-0.175~0)之间, 高熵复相陶瓷的磁损耗性能数据值较小。以样品 HEO-1300 为例, 在介电常数实部图与磁导率实部图中, 随着样品 HEO-1300 介电常数实部的先下降然后平缓而后缓慢下降的趋势, 磁导率实部呈现出先上升然后平缓而后缓慢上升的趋势。同理, 在样品 HEO-1300 的介电常数虚部图与磁导率虚部图, 介电损耗图与相应的磁损耗图中均存在同样的规律, 这可能是因为电能与磁能是相互转换的状态, 共同耗散电磁波的能量。因此, 本高熵复相陶瓷是以介电损耗为主磁损耗为辅的吸波材料, 2 种损耗机制相互补充, 呈现出一种此消彼长的状态, 共同提高了高熵复相陶瓷整体的吸波性能。



$\epsilon'$  is real part of complex permittivity;  $\epsilon''$  is imaginary part of complex permittivity;  $\mu'$  is real part of complex permeability;  $\mu''$  is imaginary part of complex permeability.

图 4 不同温度烧结高熵复相陶瓷的介电常数、介电损耗正切值、复磁导率、磁损耗正切值

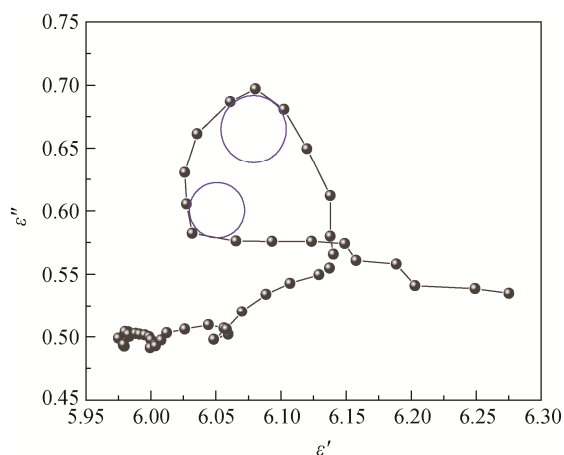
Fig. 4 Dielectric constant, dielectric loss tangent value, complex permeability and magnetic loss tangent value of high entropy multiphase ceramics sintered at different temperatures

图 5 为高熵复相陶瓷 Cole-Cole 曲线。由图 5 可知, Cole-Cole 圆的切线的正切值为介电常数虚部与实部的比值,是判断高熵复相陶瓷介电损耗性能优劣的一种测量方式。在 1 100、1 200 °C 和

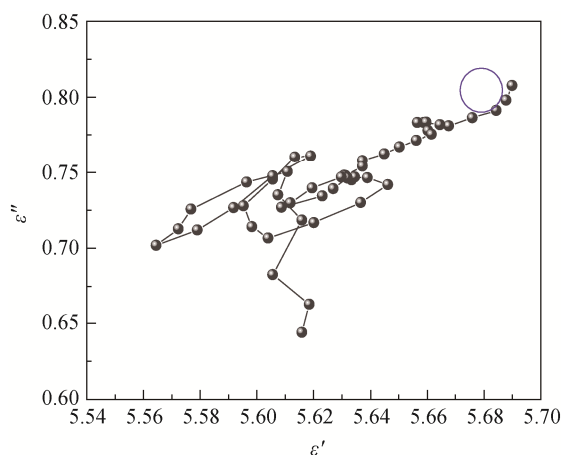
1 400 °C 时,样品 HEO-1100、HEO-1200、HEO-1400 介电常数的实部与虚部关系图比较杂乱, Cole-Cole 圆的数量也比较少, 1 300 °C 煅烧的样品 HEO-1300, 其介电常数的实部与虚部关系曲线较

为连续并存在较多的 Cole-Cole 圆, 经进一步模拟计算, 得到  $1\,300\,^{\circ}\text{C}$  时煅烧的高熵复相陶瓷具有较

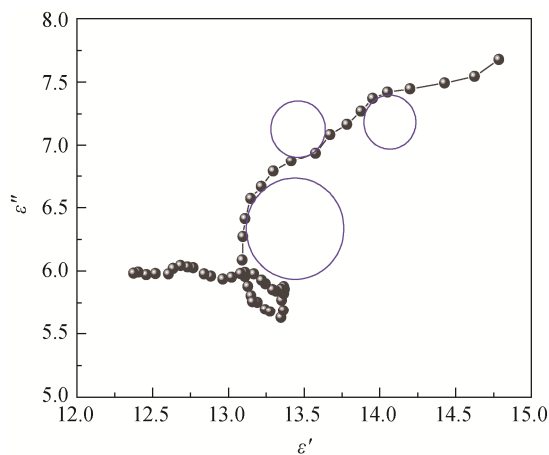
为优异的介电损耗性能, 从而提高了自身的电磁波吸收能力。



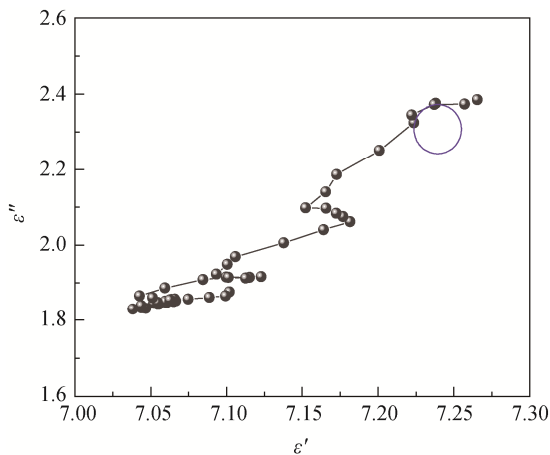
(a) Sample HEO-1100



(b) Sample HEO-1200



(c) Sample HEO-1300



(d) Sample HEO-1400

图 5 不同温度烧结高熵复相陶瓷介电常数的实部与虚部的 Cole-Cole 关系曲线

Fig. 5 Curves of the relationship between the real part and the imaginary part of the dielectric constant of high entropy multiphase ceramics at different sintering temperatures (Cole-Cole plots)

图 6 为不同温度下煅烧的高熵复相陶瓷的反射损耗 3D 曲面投影图。由图 6 可以看出, 4 个温度梯度下烧结的高熵复相陶瓷样品的最小反射吸收峰值分别为  $-2.5$ ,  $-3.7$ ,  $-34.6$ ,  $-9.6\,\text{dB}$ 。其中  $1\,300\,^{\circ}\text{C}$  时烧结的高熵复相陶瓷样品具有最小的反射峰值, 其有效吸收带宽(电磁波有效吸收带宽  $E_{\text{AB}}$ , 反射损耗  $R_L$  低于  $-10\,\text{dB}$  时的频率范围)为  $4.2\,\text{GHz}$ , 在相同的反射损失下电磁波吸收频段更宽,  $R_L$  在  $-10\,\text{dB}$  以下, 几乎覆盖了全部 X 波段( $8.2\sim 12.4\,\text{GHz}$ )。这表明在  $1\,300\,^{\circ}\text{C}$  合成的样品具有优异的吸波性能, 这与图 4 和图 5 中的吸波性能规律一致。因为合适温度下烧结的高熵陶瓷具有增强的界面极化和可调谐的阻抗匹配。因此, 高熵陶瓷为探索高性能的电磁波吸收材料新体系提供了可能。

电磁波在由外界传播到物体表面时, 为使材料

具备较好的吸波性能, 需要电磁波尽可能多地进入到吸波材料中, 阻抗匹配就是衡量材料透波性能的一个重要指标。阻抗匹配关系着吸波材料进一步的反射损耗, 实现较好的阻抗匹配可使吸波性能达到最优。其中当材料的阻抗匹配值在 1 附近时, 材料传输电磁波的性能最佳。

图 7 为  $(1.6\sim 2.6)\,\text{mm}$  厚度的高熵复相陶瓷在  $(1\,100\sim 1\,400)\,^{\circ}\text{C}$  4 个温度下烧结的阻抗匹配性能模拟谱图。由图 7 可知, 在  $1\,100\,^{\circ}\text{C}$  时, 样品 HEO-1100 在  $(8.2\sim 10.0)\,\text{GHz}$  的阻抗匹配值在 1 附近波动, 此时电磁波通过材料传输的能力较强,  $(10.0\sim 12.4)\,\text{GHz}$  内, 样品 HEO-1100 表现出较差的电磁波透射能力, 其中  $2.5\,\text{mm}$  的样品阻抗匹配值达到 7 远大于 1, 表明此时的电磁波传输效果最差, 吸波性能也会随之降低。在  $1\,200\,^{\circ}\text{C}$  条件下, 样品 HEO-1200

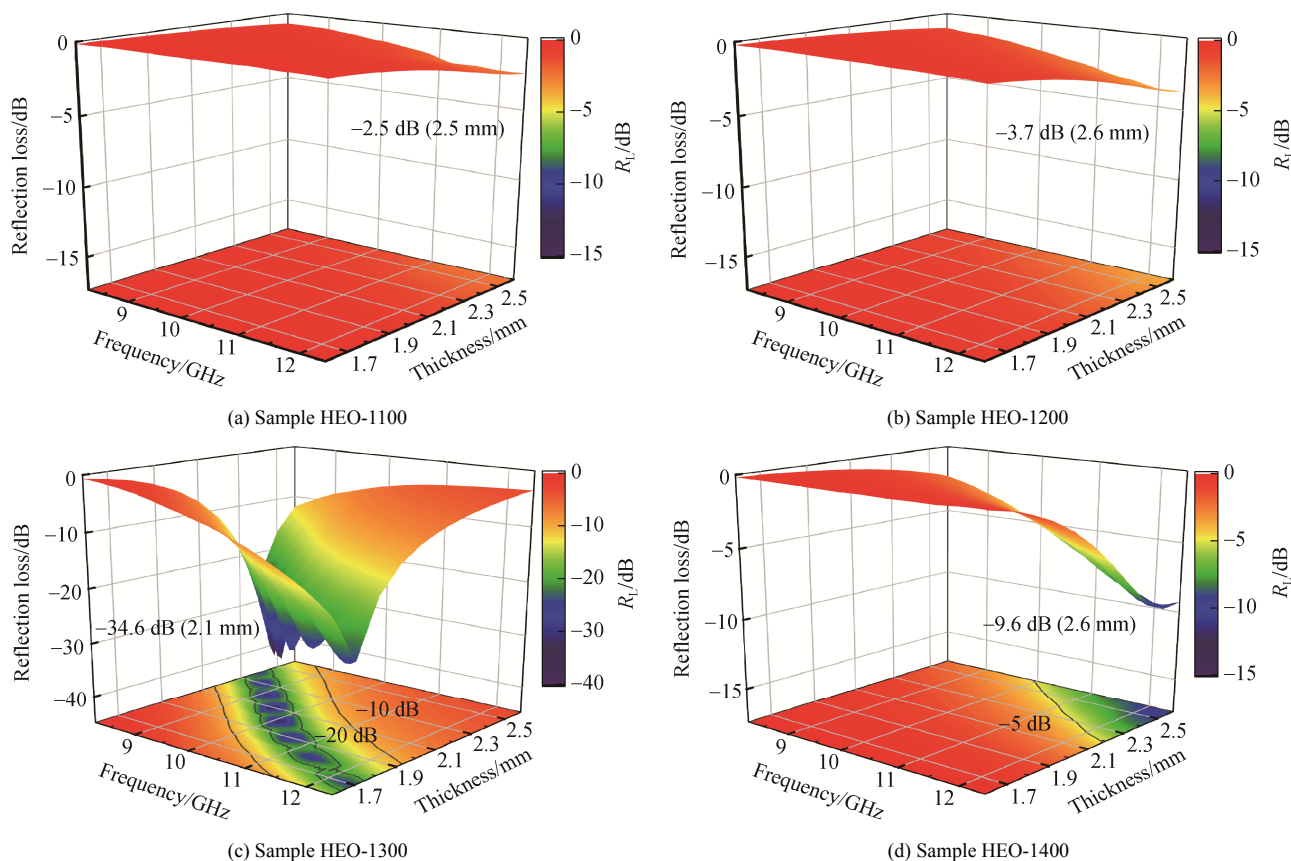


图6 不同温度烧结高熵复相陶瓷的反射损耗曲面投影图

Fig. 6 Reflection loss surface projection of high entropy multiphase ceramics sintered at different temperatures

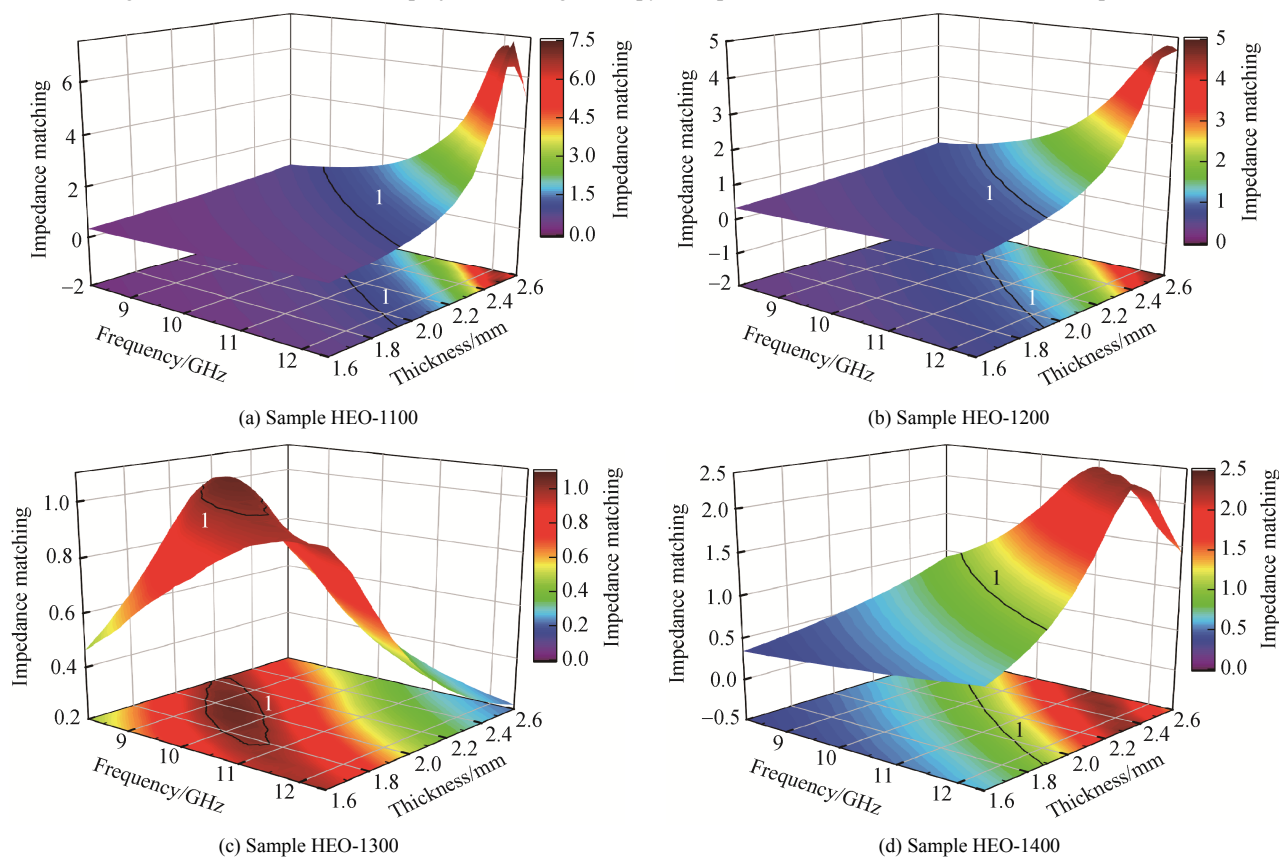


图7 不同温度烧结高熵复相陶瓷的阻抗匹配图

Fig. 7 Impedance matching diagram of high entropy multiphase ceramics sintered at different temperatures

与样品 HEO-1100 阻抗匹配性能趋势变化相似。在 1 300 °C 烧结后, 样品 HEO-1300 在 X 波段 (8.2~12.4) GHz 各个厚度的阻抗匹配值大部分在 0.8~1.0 之间浮动, 模拟的阻抗匹配曲线呈扁平状, 呈现出较佳的阻抗匹配性能。说明电磁波在样品 HEO-1300 中传输的效果最好为下一步电磁波的吸收奠定了良好的基础。在 1 400 °C 烧结的样品 HEO-1400 阻抗匹配值呈现较为缓的抛物线状, 多数厚度下的阻抗匹配值在 0.5~1.0 之间, 阻抗匹配大体趋势与样品 HEO-1100、HEO-1200 相似, 但样品 HEO-1400 透过电磁波能力比二者要好, 但逊于样品 HEO-1300。样品 HEO-1300 介电损耗高, 阻抗匹配好, 展现出优异的吸波性能。高熵复相陶瓷在 (1 100~1 400) °C 4 个温度下的阻抗匹配性能总体表现为一种先上升后缓慢下降的趋势。

### 3 结论

1) 在 (1 100~1 400) °C 的温度范围内, 随着煅烧温度的增加, 高熵复相陶瓷的晶粒尺寸逐渐变大, 晶界愈加清晰, 样品微观表面气孔逐渐变少;

2) 此高熵复相陶瓷中, Cr 离子以 +3 价和 +4 价形式存在, Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn 离子以 +2 价形式存在;

3) 不同的烧结温度会影响高熵陶瓷的介电性能, 当烧结温度为 1 300 °C 时, 高熵复相陶瓷的介电常数达到最大值, 介电损耗明显提高, 尖晶石结构与钙钛矿结构的界面极化及高熵陶瓷的高熵效应可能是其介电损耗增强的原因;

此高熵复相陶瓷是介电损耗与磁损耗相耦合的一种陶瓷基吸波材料, 它具有较薄的厚度, 较轻的质量, 较宽的有效吸收带宽和较强的电磁波吸收能力。将其作为一种优良的电磁波吸收高熵陶瓷材料具有很好的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] XIANG Huimin, XING Yan, DAI Fuzhi, et al. High-entropy ceramics: present status, challenges, and a look forward[J]. *J Adv Ceram*, 2021, 10(3): 385–441.
- [2] 高家诚, 李锐. 高熵合金研究的新进展[J]. *功能材料*, 2008(7): 1059–1061.  
GAO Jiacheng, LI Rui. *J Funct Mater* (in Chinese), 2008(7): 1059–1061.
- [3] 鲁一获, 张骁勇, 侯硕, 等. 高熵合金的发展及工业应用展望[J]. *稀有金属材料与工程*, 2021, 50(1): 333–341.  
LU Yidi, ZHANG Xiaoyong, HOU Shuo, et al. *Rare Met Mat Eng* (in Chinese), 2021, 50(1): 333–341.
- [4] 畅海涛, 霍晓峰, 李万鹏, 等. 高熵合金强化机制的研究进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2020, 49(10): 3633–3645.  
CHANG Haitao, HUO Xiaofeng, LI Wanpeng, et al. *Rare Met Mat Eng* (in Chinese), 2020, 49(10): 3633–3645.
- [5] 王晓鹏, 孔凡涛. 高熵合金及其他高熵材料研究新进展[J]. *航空材料学报*, 2019, 39(6): 1–19.  
WANG Xiaopeng, KONG Fantao. *J Aeronaut Mater* (in Chinese), 2019, 39(6): 1–19.
- [6] CAO Wenping, LI Weili, XU Dan, et al. Enhanced electrocaloric effect in lead-free NBT-based ceramics[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(7): 9273–9278.
- [7] BAI Wangfeng, LI Lingyu, LI Wei, et al. Phase diagrams and electromechanical strains in lead-free BNT-based ternary perovskite compounds[J]. *J Am Ceram Soc*, 2014, 97(11): 3510–3518.
- [8] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, et al. Entropy-stabilized oxides[J]. *Nat Commun*, 2015, 6(1): 8485.
- [9] HONG Weichen, CHEN Fei, SHEN Qiang, et al. Microstructural evolution and mechanical properties of (Mg, Co, Ni, Cu, Zn)O high-entropy ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(4): 2228–2237.
- [10] LI Fei, ZHOU Lin, LIU Jixuan, et al. High-entropy pyrochlores with low thermal conductivity for thermal barrier coating materials[J]. *J Adv Ceram*, 2019, 8(4): 576–582.
- [11] YE Beilin, WEN Tongqi, HUANG Kehan, et al. First-principles study, fabrication, and characterization of  $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$  high-entropy ceramic[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(7): 4344–4352.
- [12] YAN Xueliang, CONSTANTIN L, LU Yongfeng, et al.  $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$  high-entropy ceramics with low thermal conductivity[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(10): 4486–4491.
- [13] HARRINGTON T J, GILD J, SARKER P, et al. Phase stability and mechanical properties of novel high entropy transition metal carbides[J]. *Acta Mater*, 2019, 166: 271–280.
- [14] YE Beilin, WEN Tongqi, NGUYEN M C, et al. First-principles study, fabrication and characterization of  $(\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{V}_{0.25})\text{C}$  high-entropy ceramics[J]. *Acta Mater*, 2019, 170: 15–23.
- [15] FENG Lun, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Low-temperature sintering of single-phase, high-entropy carbide ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(12): 7217–7224.
- [16] GILD J, ZHANG Yuanyao, HARRINGTON T, et al. High-entropy metal diborides: a new class of high-entropy materials and a new type of ultrahigh temperature ceramics[J]. *Sci Rep-UK*, 2016, 6(1): 37946.
- [17] LIU Da, WEN Tongqi, YE Beilin, et al. Synthesis of superfine high-entropy metal diboride powders[J]. *Scripta Mater*, 2019, 167: 110–114.
- [18] CHEN Heng, ZHAO Zifan, XIANG Huimin, et al. Effect of reaction routes on the porosity and permeability of porous high entropy  $(\text{Y}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})\text{B}_6$  for transpiration cooling[J]. *J Mater Sci Technol*, 2020, 38(C): 80–85.
- [19] LIU Da, LIU Honghua, NING Shanshan, et al. Synthesis of high-purity high-entropy metal diboride powders by boro/carbothermal reduction[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(12): 7071–7076.
- [20] DĄBROWA J, STYGAR M, MIKULA A, et al. Synthesis and microstructure of the  $(\text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni})_3\text{O}_4$  high entropy oxide characterized by spinel structure[J]. *Mater Lett*, 2018, 216: 32–36.
- [21] STYGAR M, DĄBROWA J, MOŹDZIERZ M, et al. Formation and properties of high entropy oxides in Co–Cr–Fe–Mg–Mn–Ni–O system: novel  $(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Ni})_3\text{O}_4$  and  $(\text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})_3\text{O}_4$  high entropy spinels[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(4): 1644–1650.
- [22] CHEN Kepi, PEI Xintong, TANG Lei, et al. A five-component

- entropy-stabilized fluorite oxide[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(11): 4161–4164.
- [23] JIANG Sicong, HU Tao, GILD J, et al. A new class of high-entropy perovskite oxides[J]. *Scripta Mater*, 2018, 142: 116–120.
- [24] DĄBROWA J, STYGAR M, MIKULA A, et al. Synthesis and microstructure of the (Co, Cr, Fe, Mn, Ni)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> high entropy oxide characterized by spinel structure[J]. *Mater Lett*, 2018, 216: 32–36.
- [25] 吕华良. 钴基铁氧体的电磁衰减及其微波吸收性能研究[D]. 南京航空航天大学, 2018.
- LV Hualiang. Study on electromagnetic attenuation and microwave absorption properties of cobalt-based ferrite (in Chinese, dissertation). Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2018.
- [26] ZHANG Min, ZHANG Xiaoyan, DAS S, et al. High remanent polarization and temperature-insensitive ferroelectric remanent polarization in BiFeO<sub>3</sub>-based lead-free perovskite[J]. *J Mater Chem C*, 2019, 7(34): 10551–10560.
- [27] DONG Guixia, MA Shuwang, DU Jun, et al. Dielectric properties and energy storage density in ZnO-doped Ba<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics[J]. *Ceram Int*, 2009, 35(5): 2069–2075.
- [28] JI Li, MCDANIEL M D, WANG Shijun, et al. A silicon-based photocathode for water reduction with an epitaxial SrTiO<sub>3</sub> protection layer and a nanostructured catalyst[J]. *Nat Nanotechnol*, 2015, 10(1): 84–90.
- [29] WRIGHTON M S, MORSE D L, ELLIS A B, et al. Photoassisted electrolysis of water by ultraviolet irradiation of an antimony doped stannic oxide electrode[J]. *J Am Chem Soc*, 1976, 98(1): 44–48.
- [30] 孙杰. 铬基陶瓷材料的巨介电性能研究[D]. 安徽大学, 2019.
- SUN Jie. Study on the giant dielectric properties of chromium-based ceramic materials (in Chinese, dissertation). Hefei: Anhui University, 2019.
- [31] 陈政伟, 范晓孟, 黄小萧, 等. 高温吸波陶瓷材料研究进展[J]. *现代技术陶瓷*, 2020, 41(Z1): 1–98.
- CHEN Zhengwei, FAN Xiaomeng, HUANG Xiaoxiao, et al. *Adv Ceram* (in Chinese), 2020, 41(Z1): 1–98.
- [32] CHEN Heng, ZHAO Biao, ZHAO Zifan, et al. Achieving strong microwave absorption capability and wide absorption bandwidth through a combination of high entropy rare earth silicide carbides/rare earth oxides[J]. *J Mater Sci Technol*, 2020, 47: 216–222.
- [33] ZHANG Weiming, ZHAO Biao, XIANG Huimin, et al. One-step synthesis and electromagnetic absorption properties of high entropy rare earth hexaborides (HE REB<sub>6</sub>) and high entropy rare earth hexaborides/borates (HE REB<sub>6</sub>/HE REBO<sub>3</sub>) composite powders[J]. *J Adv Ceram*, 2021, 10(1): 62–77.
- [34] ZHOU Yanchun, ZHAO Biao, CHEN Heng, et al. Electromagnetic wave absorbing properties of TMCs (TM=Ti, Zr, Hf, Nb and Ta) and high entropy (Ti<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.2</sub>Hf<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.2</sub>Ta<sub>0.2</sub>)C[J]. *J Mater Sci Technol*, 2021, 74: 105–118.
- [35] WATTS J F, WOLSTENHOLME J. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*[M]. the United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd, 2019: 1–18.
- [36] XU Hailong, YIN Xiaowei, ZHU Meng, et al. Carbon hollow microspheres with a designable mesoporous shell for high-performance electromagnetic wave absorption[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2017, 9(7): 6332–6341.
- [37] LV Hualiang, JI Guangbin, LIANG Xiaohui, et al. A novel rod-like MnO<sub>2</sub>@Fe loading on graphene giving excellent electromagnetic absorption properties[J]. *J Mater Chem C*, 2015, 3(19): 5056–5064.
- [38] ZHAO Biao, GUO Xiaoqin, ZHAO Wanyu, et al. Yolk-shell Ni@SnO<sub>2</sub> composites with a designable interspace to improve the electromagnetic wave absorption properties[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2016, 8(42): 28917–28925.
- [39] SUN Yanchun, CUI Wenyu, LI Jinlong, et al. In-situ growth strategy to fabrication of MWCNTs/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with controllable interface polarization intensity and wide band electromagnetic absorption performance[J]. *J Alloy Compd*, 2019, 770: 67–75.
- [40] ZHANG Cheng, LEI Chenglong, CEN Chao, et al. Interface polarization matters: enhancing supercapacitor performance of spinel NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowires by reduced graphene oxide coating[J]. *Electrochim Acta*, 2018, 260: 814–822.
- [41] LIU Yun, CUI Tingting, WU Tong, et al. Excellent microwave-absorbing properties of elliptical Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorings made by a rapid microwave-assisted hydrothermal approach[J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(16): 165707.
- [42] KANG Yuqing, CAO Maosheng, YUAN Jie, et al. Microwave absorption properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles[J]. *Mater Lett*, 2009, 63(15): 1344–1346.