

冷烧结技术在陶瓷材料制备中的应用

欧阳瑞丰¹, 施 玮¹, 陈云霞¹, 苏小丽¹, 曾 涛¹, 李 雷²

(1. 景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333001; 2. 浙江大学材料科学与工程学院, 杭州 310058)

摘 要: 在陶瓷的常规制备方法中, 高温烧结一直是获得致密微结构和优良性能的必要条件。近年来兴起的冷烧结(CSP)技术通过溶解-沉淀等机理, 能在 350 °C 以内的超低温条件下实现多种陶瓷材料的快速致密化, 有效应对了常规高温烧结在能耗、微结构控制及与有机物共烧等方面存在的问题, 具有巨大的发展空间和潜力。本文综述了冷烧结的发展历史、工艺流程和致密化机理, 对冷烧结技术在陶瓷材料制备中的应用现状进行了概述, 涉及生物陶瓷材料、新能源材料、半导体材料、介电材料、热电材料、高温下不稳定材料等, 并展望了冷烧结的未来发展趋势。

关键词: 冷烧结; 陶瓷材料; 应用; 超低温

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)08-2108-11

网络出版时间: 2023-05-09



Review on Cold Sintering Process Technique in Preparation of Ceramic Materials

OUYANG Ruifeng¹, SHI Wei¹, CHEN Yunxia¹, SU Xiaoli¹, ZENG Tao¹, LI Lei²

(1. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: For the regular preparation techniques of ceramics, high-temperature sintering has always been a necessary condition to obtain dense microstructures and good properties. As a recently emerged technique, Cold Sintering Process (CSP) can achieve rapid densification for various ceramic materials at ultra-low temperatures (below 350 °C) through dissolution-precipitation and other mechanisms. CSP has shown tremendous development space and high research potential by effectively solving the problems existing in conventional high-temperature sintering in terms of energy consumption, microstructural control and co-firing with organics. This review starts from the brief summary on the development history, technologic process and densification mechanisms of CSP. Then the application status of CSP on the preparation of ceramics (including bio-ceramic materials, new energy materials, semiconductor materials, dielectric materials, thermoelectric materials, unstable materials at high temperatures) is described, and its future development is prospected.

Keywords: cold sintering process; ceramic materials; applications; ultra-low temperature

早在旧石器时代晚期(约公元前 25 000 年), 人类已经学会通过加热黏土质原料得到具有一定强度的陶器, 以满足日常生活的需要。到了现代, 陶瓷已被广泛应用于建筑、制造业、新能源、通信电子、半导体、军工、航空航天等领域^[1]。烧结是陶瓷制

备过程中至关重要的环节, 直接影响材料的使用性能。传统烧结往往需要在 1 000 °C 以上的高温下进行, 能耗巨大。因此, 如何在较低温度下实现陶瓷的致密化, 对于陶瓷的绿色节能化生产具有重要意义, 同时也是陶瓷材料研究者持续关注的重要研究

收稿日期: 2023-03-23。 修订日期: 2023-04-08。

基金项目: 江西省人才计划项目(20182BCB22012); 江西省重点研发计划项目(20212BBE51020); 景德镇市陶瓷重大专项计划项目(2021TCZD002)。

第一作者: 欧阳瑞丰(1989—), 男, 博士研究生。

通信作者: 陈云霞(1976—), 女, 博士, 教授;

李 雷(1981—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-03-23. Revised date: 2023-04-08.

First author: OUYANG Ruifeng (1989—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 262960021@qq.com

Correspondent author: CHEN Yunxia (1976—), female, Ph.D., Professor.

LI Lei (1981—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: chenyunxia@jcu.edu.cn; zjulilei@zju.edu.cn

究主要集中在原料的改进、添加烧结助剂和发课题。

降低陶瓷材料的烧结温度并提高烧结性能的研究新型烧结技术等 3 个方面。然而,改进原料对降低烧结温度的效果有限,烧结助剂易导致性能退化,热压烧结(HPS)^[2-5]、水热烧结(HS)^[6-8]、微波烧结(MS)^[9-11]、放电等离子烧结(SPS)^[12]等新型烧结技术则存在设备复杂、成本高昂等缺点。在这样的背景下,一种崭新的超低温烧结技术——冷烧结(CSP)于 2016 年由美国宾夕法尼亚州立大学的 Randall 团队提出。该方法不仅设备简单,且能在 350 °C 以内的低温条件下实现多种陶瓷材料的致密化^[13]。传统烧结方法中,烧结温度与材料熔点的比值一般在 0.50~0.95 之间,而冷烧结中此比值最多可降至 0.1 以下^[14]。因此冷烧结大幅降低了烧结温度,颠覆了人们对常规烧结的理解,在如今低碳环保、绿色经济的时代背景下有广阔的发展前景。本文综述了冷烧结技术的发展脉络和致密化机理,并结合冷烧结技术的优点,对其在多种陶瓷材料制备中的应用现状进行了分类概述,最后对冷烧结的未来发展趋势进行了展望。

1 冷烧结的发展历史及致密化机理

在 Grasso 的综述^[15]中,总结了近 50 年来陆续出现的各种超低能耗烧结技术(ULES),并依照时间顺序列出了几个关键的里程碑技术:1976 年由 Somiya 等提出的 1 000 °C 左右进行的水热反应烧结(HRS)、1979 年 Gutmanas 团队提出的不外加液相的常温冷烧结(CS)、1984 年 Yamasaki 团队提出的封闭型水热热压烧结(HHP)、2007 年 Riman 等提出的依靠材料在水热环境下发生反应的反应型水热液相烧结(rHLPS)。然而,以上方法并未得到持续发展,主要归因于实验装置复杂、大尺寸样品制备受限及制备周期长等问题。

自然界中许多无机块体材料可在室温、有水的环境下完成致密化,如持续受压后变坚硬的泥土、洞穴中水滴侵蚀作用形成的钟乳石、生物矿化形成的骨骼及珍珠等。受此启发,Randall 团队对以上方法进行了大幅简化和改进,发展出了冷烧结技术(CSP)这一全新的超低温烧结方法。该方法由瞬态液相辅助,在较低温度和较高压强下完成致密化过程。具体而言,是向陶瓷粉体中引入适量的水、酸性溶液、碱性溶液或醇、酮、酯等有机溶剂作为瞬态液相,随后将均匀混合的粉料置于模具中,对其施加较大的单轴压强(通常 ≥ 300 MPa),在较低温度($\leq$

350 °C)下保持较短时间(≤ 1 h),最终得到具有较高致密度的制品^[16]。此方法设备简单,制备温度远低于传统高温烧结所需的温度,这也是“冷烧结”名称的由来。“冷烧结”的概念在发展初期曾受到质疑,但其致密化过程及微结构演化与传统高温烧结有着诸多相似之处。时至今日,这一概念已被普遍接受,并已发展成为一种重要的超低温陶瓷烧结方法。

冷烧结牵涉到许多复杂的力学与化学过程,其致密化机理至今尚无定论。目前被多数学者认可的致密化过程可分为以下 2 个阶段(如图 1 所示):1) 颗粒的压实阶段:瞬态液相被引入粉料中,在颗粒表面形成液相膜,颗粒在液相的润滑作用下更易发生重排和滑移;在外部单轴压强和毛细管力的共同作用下,颗粒表面相互接触的位置、尤其是尖锐处,更易溶解于液相中,颗粒表面趋于平滑,整体逐渐变为具有一定致密度的坯体;2) 颗粒的溶解-沉淀阶段:在外压和毛细管力的共同作用下,颗粒间相互接触的位置化学势较高;为使系统的表面自由能最小化,物质的原子或离子团通过液相通道进行扩散,迁移并沉淀至附近压强较小、化学势较低的区域,逐步填充了颗粒间的空隙,致密度得以进一步提升,即发生了溶解-沉淀传质过程。此外,溶液中液相的蒸发会导致溶液处于过饱和状态,有利于溶质的析出^[13, 17-18]。通常认为第 2 阶段,即溶解-沉淀过程对陶瓷的致密化及微结构起到关键作用。因此,在冷烧结的相关研究中,核心问题之一是如何选择合适的瞬态液相、提高陶瓷的溶解度,从而使溶解-沉淀机理发挥作用。这也牵涉到瞬态液相的化学性质、与陶瓷粉体之间可能存在的物理和化学反应等重要问题。去离子水因其来源广泛、性质稳定、沸点低、环境友好等特点,是迄今为止在冷烧结中应用最为广泛的瞬态液相。使用水作为瞬态液相时,已通过冷烧结实现了多种在水中易溶或微溶材料的致密化。对于更多在水中难溶的材料,则可使用乙酸等酸溶液、NaOH、LiOH 等碱溶液、二甲亚砜、二甲基甲胺、原硅酸四乙酯等有机溶剂、或水热反应前驱体溶液等作为瞬态液相。同时,冷烧结中压强、温度及制备时间均对压实及溶解-沉淀 2 个阶段的致密化及传质过程有着重要影响,因此同样是冷烧结中的重要工艺参数。此外,部分材料虽然可通过较低温度下的冷烧结得到较高致密度,但微结构演化并不充分,还需通过后续热处理进一步促进致密化及微结构演化,以提升综合性能。

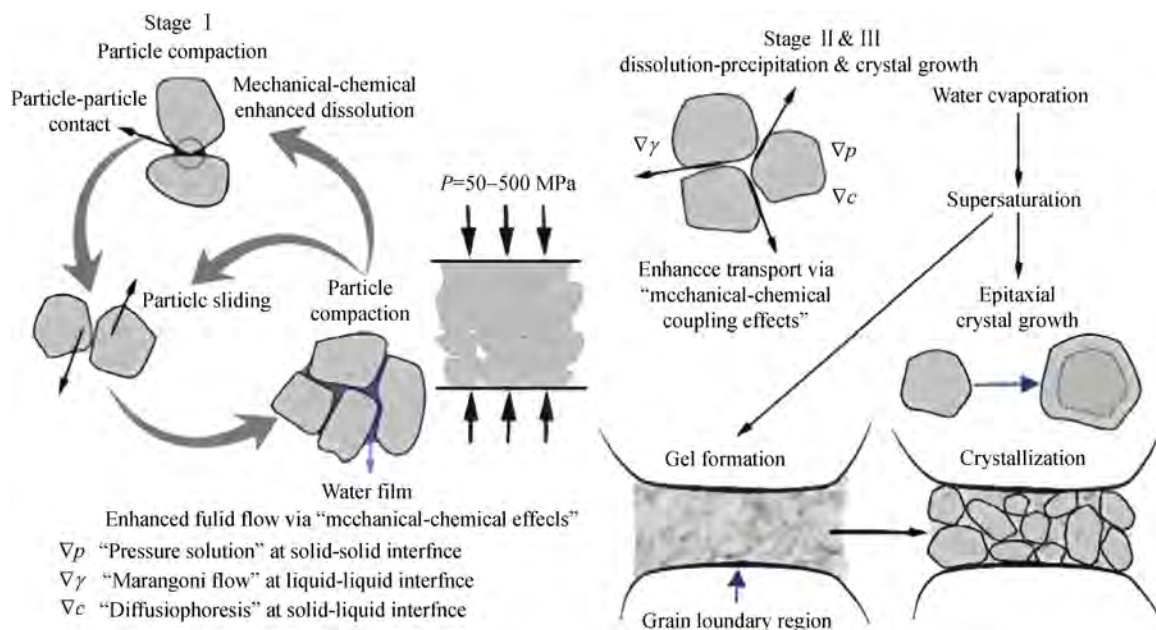


图1 冷烧结机理的分阶段示意图(左为阶段一, 右为阶段二)^[17-18]
Fig. 1 Schematics of CSP mechanism at various stages (left: stage I, right: stage II)^[17-18]

2 冷烧结的应用现状

常规烧结通常将样品放置于高温炉中, 通过较高温度下进行较长时间的保温, 才能得到致密的陶瓷。相较之下, 冷烧结低温、快速的制备过程具有以下几个明显优势: 1) 设备简单, 能耗低, 经济和环保效益显著; 2) Ostwald 熟化现象不明显, 适合制备小晶粒尺寸(如纳米级)的制品; 3) 适用于高温下不稳定的陶瓷及陶瓷-聚合物复合材料的制备。对于部分陶瓷材料体系, 仅使用冷烧结无法达到一步烧结的目的, 但冷烧结可用作辅助烧结手段, 配合后续热处理, 能有效降低烧结温度、提升致密度及性能^[16, 18]。

到目前为止, 共有 100 多种陶瓷及复合材料可采用冷烧结技术实现致密化, 主要涉及生物陶瓷材料、新能源材料、半导体材料、介电材料、热电材料、高温下不稳定材料等。典型材料的冷烧结条件、致密度及与传统烧结方法的对比总结于表 1。以下将针对冷烧结在这些材料制备中的应用现状进行概述。

2.1 生物陶瓷材料

传统高温烧结易导致羟基磷灰石 $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, HA]失去羟基, 致使生物性能明显下降。Shen 等^[19]成功使用冷烧结在 150 °C 对 HA 进行了致密化, 相对密度达 90%, 发现压强和温度是致密化的主要驱动力。除常规的溶解-沉淀机理外,

还发现 HA 置于水溶液中会发生离子取代作用, 进而形成氢键, 同样促进了 HA 的致密化。后续研究中, 提出了基于球磨处理以活化冷烧结进程的反应型冷烧结(RCS)^[20], 以及向原料中引入前驱体 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[21]的方法, 均有效促进了 HA 陶瓷冷烧结的致密化进程。

冷烧结的低温烧结特性还为制备 HA 复合材料提供了可行性。Akmal 等^[22]采用冷烧结方法, 使骨科和牙科生物复合材料 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HA}$ 的烧结温度从传统的 1 000 °C 降至 300 °C, 成功解决了其高温分解和界面易发生副反应的问题。该团队还将具备良好生物降解性和抗菌性的壳聚糖(CS)与 HA 复合^[23], 在 100 °C、600 MPa 下, 制备了相对密度 90% 以上、同时具有良好力学性能和生物活性的 CS/HA 复合材料, 其致密化进程同样受益于 CS 与 HA 之间形成的氢键。

综上, 由于低温烧结有助于制备兼具高致密度和良好生物活性的生物陶瓷材料, 冷烧结逐渐在该领域崭露头角。除了溶解-沉淀机理之外, 不少研究表明氢键的产生同样能够促进冷烧结进程。

2.2 新能源材料

2.2.1 锂离子电池

1) 正极材料

磷酸铁锂(LiFePO_4 , LFP)是众所周知的锂离子电池正极材料, 一般在 550~700 °C 的温度下与有机物进行复合。但该温度明显高于有机粘合剂聚偏二

氟乙烯(PVDF)的熔点,故烧结性能不佳,电极性能一般。Randall 团队的 Seo 等^[24]率先在 240 °C、LiOH 为瞬态液相的条件下,对流延成型后的 LFP 基复合材料进行了冷烧结。所得样品的相对密度和体积容量密度均高于传统制品。近期, Luo 等^[25]将冷烧结

过程的单轴加压改为等静压,在室温、400 MPa 的条件下,添加 10% (体积分数)的二甲亚砷作为瞬态液相进行冷烧结,得到了电导率高达 1.2×10^{-4} S/cm 的 LFP 基正极材料,高于文中采用常规冷烧结和放电等离子烧结制得的电极材料。

表 1 使用冷烧结技术实现致密化的典型陶瓷及复合材料
Table 1 Typical ceramics and composites densified via cold sintering process

Material		Conventional sintering		Cold sintering process		Relative density	Ref
		Sintering temperature	Challenges	Key parameters	Annealing		
Bio materials	HA	1 200 °C	Decompose at high temperature	150 °C 500 MPa 10% H ₂ O, NH ₃ OH, CH ₃ COOH 15 min		>90%	[19]
	Chitosan/HA	1 500 °C	Difficult to co-fire	100 °C 600 MPa no solvents 20 min		>90%	[23]
New energy materials	LFP cathode	550–700 °C	Large sintering temperature gap	240 °C 30–750 MPa 0.95% LiOH 30 min		89%	[24]
	LTO anode		Low volumetric capacity	120 °C 500 MPa wetted by H ₂ O 30 min		87%	[26]
	8 mol% Y ₂ O ₃ -ZrO ₂	1 400 °C	Decompose at high temperature	180 °C 350 MPa 30% H ₂ O 1 h	1 200 °C	96%	[34]
				120 °C 350 MPa 20% Y(NO ₃) ₃ 30 min	1 100 °C	95%	[35]
Semiconducting materials	ZnO	>1 000 °C		238 °C 77 MPa 20% CH ₃ COOH 1 h		>90%	[40]
				250 °C 300 MPa 0.5% (CH ₃ COOH) ₂ Zn suspension 5 min		94%	[41]
Dielectric materials	Li ₂ MoO ₄	540 °C	Difficult to co-fire with polymers	Room temperature 130 MPa wetted by H ₂ O		87%	[56]
	NaCl			Room temperature 50–300 MPa 4% H ₂ O 10 min		>90%	[57]
	LiF	Around 850 °C	Low density	150 °C 250–500 MPa 10% H ₂ O 1 h	650–800 °C	>92%	[60–61]
				Room temperature 800 MPa 10% H ₂ O 30 min	825 °C	95.4%	[62]
	SiO ₂ -PTFE	1 000 °C	PTFE Decompose	270 °C 430 MPa 20% NaOH 1 h		>90%	[70]
	BaTiO ₃	1 350 °C		180 °C 430 MPa Ba(OH) ₂ /TiO ₂ suspension 1–180 min	700–900 °C	95%	[17, 75]
				300 °C 520 MPa NaOH/KOH suspension 12 h 150 °C 350 MPa Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O suspension 1–15 h		98% 95%	[76] [14]
Thermoelectric materials	Ca ₃ Co ₄ O ₉	900 °C	Decompose at high temperature	350 °C 350 MPa 15% CH ₃ COOH 1 h		90%	[81]
Unstable materials at high temperature	SnO	1 000 °C	Decompose and transform between 240–420 °C	75–265 °C 350 MPa 15% H ₂ O, CH ₃ COOH 45 min		89%	[84]
	CaCO ₃		Decompose at 627 °C	Room temperature 280 MPa H ₂ O 30 min		84%	[88]
				Room temperature 900 MPa 10% H ₂ O 30 min		92.1%	[90]

2) 负极材料

钛酸锂(Li₄Ti₅O₁₂, LTO)因具有良好的循环稳定

性和制备性,逐渐成为替代石墨的新型负极材料,但传统制备方法下较低的相对密度和体积容量密度

制约了其进一步的发展。Randall 团队的 Seo 等^[26]采用冷烧结对经流延成型后的 LTO/CNF (Carbon Nano-fiber) 负极材料进行了致密化, 相对密度达 87%, 体积容量密度为 380 mAh/cm³, 优于电流密度为 0.1 C 下的其他 LTO 基电极材料, 且循环稳定性良好。

3) 固态电解质材料

常规方法制备 NASICON 需在超过 1 000 °C 的条件下进行致密化, 易导致部分成分挥发, 形成其他杂质相; 同时还面临难以与有机材料兼容和成本高等问题。相较之下, 可在低温下完成致密化的冷烧结则具有明显优势。Randall 团队的 Berbano 等^[27]首次报道了 NASICON 的冷烧结是在室温至 160 °C、400 MPa 下, 分别以水和乙醇为瞬态液相相对 NASICON 型 Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃(LAGP) 固态电解质材料进行了致密化。之后, 在 Leng 等^[28]对 Na_{3.256}Mg_{0.128}Zr_{1.872}Si₂PO₁₂(Mg 掺杂型 NASICON) 和 Silva 等^[29]对 Na_{3.4}Sc_{0.4}Zr_{1.6}Si₂PO₁₂ (Sc 掺杂型 NASICON) 电解质材料的研究中, 采用冷烧结结合后续热处理的方式均有效提升了材料的电导率。

由于冷烧结可有效解决高温烧结过程中锂损失和杂质相形成等问题, 这一技术同样被应用于复合型全固态电解质的制备中。Jiang 等^[30]采用冷烧结技术在 120 °C, 将耐热性良好且成本低廉的无机材料 LiClO₄ 与 LAGP 进行复合, 得到了具备较高离子电导率(6.36×10⁻⁵ S/cm)和较低界面阻抗的复合型全固态电解质材料。该电解质材料与电极结合良好, 组装的电池在电流密度为 0.2 mA/cm² 的工作环境下, 可工作 350 h。Randall 团队的 Seo 等^[31]采用二甲基甲胺作为瞬态液相, 在 120 °C 采用冷烧结制备了 Sr 和 Mg 掺杂的 Li₇La₃Zr₂O₁₂-SrMg 基复合电解质材料, 在 -60~100 °C 的温度范围内电导率为 1×10⁻⁴ S/cm。

综上, 冷烧结凭借其低温烧结的优势, 能够有效克服锂离子电池正、负电极和电解质材料在传统高温烧结条件下所引起的 Li 成分挥发、杂质相形成以及与有机成分反应等问题, 在锂电池领域具备巨大的应用和发展潜力。

2.2.2 燃料电池

1) ZrO₂ 基固态电解质

冷烧结的低温烧结条件能够有效克服钇稳定氧化锆(YSZ)传统烧结温度过高的问题。早在 20 世纪 80 年代, Murase^[32]和 Sato^[33]就已经对水热条件下 ZrO₂ 的致密化进行了探究, 发现 H₂O 可以与 Zr-O-Zr

发生作用, 促进了 ZrO₂ 晶粒的长大, 该过程类似于冷烧结中的溶解-沉淀过程, 暗示 ZrO₂ 体系具备使用冷烧结致密化的可能性。冷烧结技术问世之后, Randall 团队的 Guo 等^[34]在 180 °C、350 MPa 的条件下制备 8YSZ 样品较干压成型的样品, 致密度从 48% 提升至 56%。随后, 在 500~1 200 °C 范围内进行了后续热处理, 制品的致密度进一步提升至 90% 以上。与传统烧结相比, 经冷烧结和后续热处理所得制品的晶粒尺寸较小, 与类似条件下两步烧结法、微波烧结、放电等离子烧结等其他新型烧结方法所得制品的晶粒尺寸接近。在 Lin 等^[35]的研究中, 同样采用冷烧结配合后续 1 100 °C 的热处理制备了 8YSZ 陶瓷。不同之处在于, 原料中添加了烧结助剂 Fe₂O₃, 并尝试以 Y(NO₃)₃ 为瞬态液相进行冷烧结, 最终制品致密度达 95%, 远高于传统烧结的 86.8%。

除 YSZ 之外, Shi 等^[36]还采用冷烧结结合后续热处理对钪稳定氧化锆(ScSZ)进行了致密化。与传统方法相比, 此法将最终烧结温度由 1 400 °C 大幅降至 1 200 °C, 致密度及电导率则分别由 95.4%、0.111 S/cm 提升至 96.8%、0.115 S/cm。

2) 质子传导固态电解质

Randall 团队的 Nakaya 等^[37]曾在 120~200 °C、300 MPa, 以水为瞬态液相的条件下, 对 CsH₂PO₄ 进行了冷烧结, 成功避免了其脱水反应带来的负面影响。由于 CsH₂PO₄ 在水中溶解度较高, 溶解-沉淀进程显著, 最终制品的相对密度高达 98%, 在 200 °C 具有 2.3×10⁻⁴ S/cm 的电导率。

Thabet 等^[38]在 180 °C、375 MPa、以 5% (质量分数) H₂O 为瞬态液相的冷烧结条件下得到了相对密度达 83% 的 BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ} (BCZY) 电解质材料, 随后在 1 200 °C 进行后续热处理, 进一步将相对密度提升至 94%。相较于传统烧结所使用的 1 400 °C, 冷烧结不仅有效降低了烧结温度, 还提高了样品晶界处的电导率, 从而提升了材料的导电性能。类似的, 在 Zhao 等^[39]对另一种钙钛矿型质子导体 BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} (BZY20) 的研究中, 冷烧结后样品的后续烧结温度从传统使用的 1 700 °C 降低至 1 500 °C, 且致密度达 94%, 电导率与传统方法所得样品相近。

综上, 由于溶解度的限制, 不少固态电解质材料无法仅通过冷烧结实现致密化, 而需采用冷烧结结合后续热处理。相较于传统烧结, 该组合方法能在大幅降低最终烧结温度的同时, 得到高致密度和

优良导电能力的制品, 具有广阔的发展前景。

2.3 半导体材料

ZnO 冷烧结的报道最早来自 Randall 团队的 Funahashi 等^[40], 在 238 °C、77 MPa 的条件下, 以乙酸为瞬态液相的冷烧结制品比以水为瞬态液相的制品具备更加紧密的微观结构, 其致密度超过 90%, 且晶粒尺寸更大。因此, 他们认为乙酸提升了液相的酸性, 是有利于 ZnO 冷烧结过程的。研究结果还表明, 压强也是 ZnO 冷烧结过程中的重要因素, 这点在 Gonzalez-Julian 等^[41]对 ZnO 的研究中也同样得到证实。除了冷烧结的常规参数外, 还有学者系统研究了 ZnO 粉末原料的颗粒级配^[42]、粒径、团聚程度、颗粒间摩擦系数^[43]及制备气氛等因素^[43-44]对样品微观结构及性能的影响。

另外, 还出现了一些对现有冷烧结工艺的改进尝试。Jiang 等^[45]及 Hong 等^[46]分别采用两步冷烧结(TS-CSP), 即依次对样品进行两次冷烧结的方法对 ZnO 以及 Al 掺杂 ZnO 材料进行致密化处理, 最终制品的相对密度均超过 99.0%。Kermani^[47]等提出在冷烧结中引入辅助电场, 在较低的电压下, 不额外使用外部加热, 仅依靠水电解加速致密化过程的闪冷烧结(FCS)。在该报道中, 在 1 min 内即可得到相对密度达 96.5% 的 ZnO 陶瓷。

冷烧结极低的烧结温度, 突破了 ZnO 与聚合物不同耐热温度的阻碍, 使得两者的共烧制备成为可能。Randall 团队的 Zhao^[48]及 Beauvoir^[49]等不仅使用冷烧结成功制备了 ZnO-PTFE 复合材料, 还发现 PTFE 的疏水性使 ZnO 晶粒出现了定向生长, 为实现材料导电和导热等性能的各向异性开辟了新的研究思路。Si 等^[50]成功使用冷烧结技术在 300 °C、300 MPa 的条件下, 以乙酸为瞬态液相制备了致密的 ZnO-PEEK 复合材料。当 PEEK 的加入量(质量分数)为 5%、电流密度为 0.1 mA/mm 时, 复合材料的 E_b 为 3 070 V/mm, 约是纯 ZnO 陶瓷的 27 倍。之后他们还引入了 Bi₂O₃, MnO₂, Co₂O₃, Cr₂O₃ 等一系列金属氧化物^[51], 进一步通过冷烧结提升了 ZnO-PEEK 复合材料的 E_b 和非线性系数。除 PEEK 之外, 该团队还利用冷烧结工艺成功将 ZnO 与 C₆₀ 进行复合, 制备了 (1-x)ZnO-xC₆₀ (x=0~5%, 质量分数) 复合材料^[52], 制品的相对密度均达 95% 以上。测试发现 C₆₀ 薄层主要存在于 ZnO 的晶界位置处, 产生了肖特基势垒, 其 E_b 较纯 ZnO 材料提升约 26 倍。

V₂O₅ 陶瓷通常是采用热压烧结法制备的, 但设备复杂且能耗高。Randall 团队的 Guo 等^[53]曾在

120 °C、350 MPa、以水为瞬态液相的条件下对 V₂O₅ 进行了冷烧结, 得到了相对密度达 90.2% 的样品, 远高于热压烧结所得的 65.2%。为进一步提升 V₂O₅ 材料的导电能力, 还采用冷烧结将其与具有良好导电能力的高分子聚合物 3, 4-乙烯二氧噻吩聚合物 (PEDOT): 聚苯乙烯磺酸盐(PSS)进行共烧。得到的复合材料结构致密且晶粒尺寸无显著变化, 电导率和热电性能均大幅提升。此后, Zhao 等^[54]还使用冷烧结工艺在 140 °C、300 MPa 的条件下制备了相对密度达 90% 的 97% V₂O₅-3% PEDOT:PSS 纳米复合膜, 可作为热敏电阻应用于温度传感器、汽车电能补偿器、家用恒温器和其他医疗设备等。

综上, 冷烧结在半导体材料领域的应用主要集中在 ZnO 基材料, 常用瞬态液相为乙酸水溶液, 压强是 ZnO 冷烧结进程的主要影响因素, 出现了诸如两步冷烧结、电场辅助冷烧结等改进工艺; 凭借冷烧结的低温共烧特点, 可方便地实现 ZnO 与 PTFE、PEEK 等聚合物材料的复合, 从而为半导体材料电性能提升与调控提供了新的制备方法。

2.4 介电材料

2.4.1 微波介电陶瓷 微波介电陶瓷被广泛应用于微波通讯技术中的谐振器、滤波器、基板等关键元器件。与传统烧结方法相比, 冷烧结不仅可大幅降低烧结温度, 还可兼容大部分金属电极材料及部分聚合物, 因此有利于实现微波介质陶瓷的低温共烧及陶瓷-聚合物复合材料的制备^[55]。

冷烧结制备微波介电陶瓷的研究最早始于 2014 年 Jantunen 团队的工作^[56], 他们在室温下对被水润湿后的 Li₂MoO₄ 粉末施加 130 MPa 的压强, 得到致密度超过 87%、具备良好微波介电性能的样品, 暗示 Li₂MoO₄ 在水中的溶解度是有助于致密化进程的。实际上, 这也是冷烧结正式问世前最重要的先驱性工作之一, 并为 2016 年 Randall 团队提出冷烧结的概念奠定了坚实的基础。

NaCl 熔点较低, 不适合进行传统高温烧结, 但其易溶于水, 存在使用冷烧结致密化的可能。Hong 等^[57]在室温下、以水为瞬态液相, 通过冷烧结制备了 NaCl 陶瓷。当压强为 300 MPa 时, NaCl 陶瓷的致密度达到 94%, 最佳微波介电性能为: $\epsilon_r=5.55$, $Q \times f=49\,600\text{ GHz}$, $\tau_f=-173 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 除溶解-沉淀机理外, 塑形变形对 NaCl 陶瓷的致密化也起到重要作用, 且这一新型机理在低硬度材料的冷烧结中可能是普遍存在的。此外, 当冷烧结过程中水含量由 0 增至 4% (质量分数) 时, NaCl 陶瓷的微

观结构变得更加均匀,其 $Q \times f$ 值也大幅提高,表明溶解-沉淀机理对于微结构演化及最终性能起决定性作用^[58]。

LiF 陶瓷本身即具有良好的微波介电性能($Q \times f = 73\,880\text{ GHz}$),但难以通过传统烧结实现致密化^[59]。2021 年, Liu 等^[60]引入 10% (质量分数)的水在 150 °C、250 MPa 的条件下对 LiF 进行冷烧结,得到相对密度为 78%的制品,经 800 °C 热处理后,提升至 92%,其 $Q \times f$ 值达 110 899 GHz,大幅超过了该温度下传统烧结所得制品;进一步将压力提升至 375 MPa,制品的 $Q \times f$ 值增至 134 050 GHz,约为传统烧结方法的 1.82 倍^[61]。最近, Jia 等^[62]使用室温冷烧结,配合后续 825 °C 的热处理,得到了致密度达 95.4%、介电性能良好($\epsilon_r = 8.53$, $Q \times f = 118\,400\text{ GHz}$, $\tau_f = -154 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)的 LiF 陶瓷,同时高温烧结过程中材料的线收缩率接近零。

Hao 等^[63]使用了不同初始粒径的 Na_2WO_4 粉体作为原料,在 240 °C、400 MPa 的条件下进行了冷烧结。所得样品的致密度均超过 92%,且晶粒尺寸与初始粒径接近。通过分析阻抗和微波介电性能测试发现,随着晶粒尺寸的变大,晶界处电阻减小, $Q \times f$ 呈现增大趋势。初始粒径为 4.477 μm 的制品具有最佳介电性能($\epsilon_r = 5.8$, $Q \times f = 22\,000\text{ GHz}$, $\tau_f = -70 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$);初始粒径为 17.825 μm 的制品,则因冷烧结后较低的致密度,而导致 $Q \times f$ 较低。在后续的研究中^[64],通过热重测试得到 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的分解温度在 100~130 °C 左右,故将冷烧结温度降至 120 °C,所得 Na_2WO_4 陶瓷的致密度同样可达 90%以上,且具备良好的微波介电性能($\epsilon_r = 5.7$, $Q \times f = 70\,000\text{ GHz}$, $\tau_f = -70 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)。可推断出 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱水反应释放出的水有助于冷烧结进程;而对于易于与水结合的无机材料,在略高于其脱水反应的温度下进行冷烧结具有一定可行性。另外,他们还通过计算冷烧结后坯体的体积收缩率与冷烧结时间的斜率,发现样品的收缩过程具有两种速率,很好地对应了冷烧结机理中的颗粒压实和溶解-沉淀两个阶段,与前文中对 NaCl 的研究^[56–57]一致。与之类似, Medri 等^[65–66]也使用不同粒径的 TiO_2 粉末,在 150 °C、500 MPa 下、以水为瞬态液相进行冷烧结,制备了具有纳米结构的锐钛矿型 TiO_2 陶瓷材料。由最小比表面积为 370 m^2/g 的 TiO_2 粉末制备的陶瓷具有最高 68%的致密度。后续为进一步提升致密度, Zhao 等^[67]提出在冷烧结之后再进行了 2 次热处理的方法对 TiO_2 进行致密化,称之为

冷烧结辅助两步后续烧结(CSP-TS)。与传统烧结相比,该组合方法在 1 000 °C 即可得到具有 98.5%~99.8%高致密度及良好微波介电性能($\epsilon_r = 92.0 \sim 98.4$, $Q \times f = 27\,800 \sim 31\,900\text{ GHz}$)的制品。

冷烧结极低的烧结温度解决了传统烧结方法致密化温度差异巨大材料间的共烧难题,因此适于制备多种微波介电复合材料。 Al_2O_3 不溶于水,之前鲜有相关的冷烧结报道。将其与 NaCl 复合^[68],则可通过冷烧结在 120 °C、200 MPa 的条件下制备致密度达 96%的 Al_2O_3 -NaCl 微波介电材料。在 Faouri 等^[69]的研究中,采用冷烧结在 120 °C 将微波介电材料 Li_2MoO_4 和永磁体材料 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 进行复合,得到了致密且介电性能显著提升的 $(1-x)\text{Li}_2\text{MoO}_4$ - $x\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$) 复合材料。Randall 团队的 Ndayishimiye 等^[70]以 NaOH 溶液作瞬态液相,使用冷烧结工艺将 SiO_2 与具有低介电常数和低介电损耗的聚合物 PTFE 进行复合,制备了 $(1-x)\text{SiO}_2$ - $x\text{PTFE}$ ($x = 0.00, 0.05, 0.1, 0.15, 0.25$) 复合材料。复合材料的致密度均超过 90%,但 SiO_2 与 PTFE 界面处的空间电荷积累导致介电损耗较高。Falk 等^[71]还采用冷烧结的制备方法将 Nb_2O_5 与 TiO_2 进行复合,以达到抑制晶粒长大的作用。在 Ma 等^[72]的研究中,为了优化微波介电材料 K_2MoO_4 (KMO)的 τ_f ,以 160 °C、300 MPa 的冷烧结工艺将 KMO 与 LiWVO_6 (LWVO)进行复合,成功制备了致密的 $(1-x)\text{LWVO}$ - $x\text{KMO}$ 微波介电复合陶瓷,含量为 30% (质量分数)时获得近零的 τ_f 。此外,冷烧结还适用于微波介电陶瓷与金属电极的超低温共烧,适合制备多种单层/多层电容器、微带天线等原型器件^[73]。

2.4.2 铁电体

使用冷烧结技术制备诸如 BaTiO_3 ^[17]和 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ^[74]、 KH_2PO_4 ^[13]、 NaNO_2 ^[13] 等铁电陶瓷是冷烧结研究领域开展最早、也是最为重要的课题之一。由于 BaTiO_3 在水中的溶解度极低,同时 Ba^{2+} 和 Ti^{4+} 易在水中发生不一致溶解,故无法通过常规冷烧结实现致密化。为此, Randall 团队的 Guo 等^[17]通过在 BaTiO_3 粉末中加入适量 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液及 TiO_2 粉末,有效克服了 BaTiO_3 的不一致溶解,在 180 °C、430 MPa 的冷烧结条件下得到了致密度高达 93%的制品;后续经二次热处理,消除了晶界处存在的杂质相 BaCO_3 ,制品的致密度提升至 95%,且介电性能良好。在 Ma^[75]的研究中,同样采用该方法,最终得到了致密度达 96.8%的 BaTiO_3 制品,与同水平传统烧结制品相比,晶粒更小,介电性能更佳。以上研究为如何将冷烧结应用

于不一致溶解体系提供了重要参考。

以上方法已能够得到致密度较高的 BaTiO_3 陶瓷,但其微结构不均匀,尤其是晶界处存在非晶相,需依赖后续热处理工艺进行消除,成本消耗较大。于是,之后的研究多集中于采用不同瞬态液相,致力于仅用一步冷烧结完成 BaTiO_3 陶瓷的致密化,并获得优良性能。Randall 团队的 Tsuji 等^[76],以 1:1 的 NaOH 与 KOH 混合溶液为瞬态液相,在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 500 MPa 下,对 BaTiO_3 进行了一步冷烧结。制品不需经后续热处理,即可达到 98% 的高相对密度,且具有良好介电性能,其在室温下的介电常数和介电损耗分别为 $700\sim 1\,800$ 、 0.04 。随后, Randall 团队的 Sada 等^[14]利用 $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 作瞬态液相,在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、 350 MPa 的条件下,制备得到了相对密度为 95%、相对介电常数高于 1 000 的 BaTiO_3 陶瓷;还在 $225\text{ }^\circ\text{C}$ 、 350 MPa 下成功制备了致密度达 93.5%、电阻值大幅提升的 $0.95\text{BaTiO}_3\text{-}0.05\text{PTFE}$ 复合材料。近期, Guo 等^[77]继续使用反应型冷烧结成功制备 HA ^[20]之后,再次使用该方法以 $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2TiO_3 为反应前驱体,在 Ba/Ti 摩尔比等于 1.1、 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 500 MPa 的条件下得到了致密度达 97% 的纳米级 BaTiO_3 陶瓷材料。

2.4.3 无铅压电陶瓷 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3(\text{KNN})$ 陶瓷因其烧结性能差、钾元素易挥发、烧结温度范围窄等缺点,难以通过传统烧结方法获得高致密度和良好压电性能。为此, Ma 等^[78]率先采用冷烧结结合后续热处理的方法制备了 KNN 陶瓷,其致密度较传统烧结方法的 95% 提升至 98%,且压电性能良好。与之类似, Huang 等^[79]同样采用冷烧结和后续热处理的方法,成功制备了另一种重要的钙钛矿型无铅压电陶瓷 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3(\text{NBT})$ 。鉴于 NBT 在水中溶解度很低,此研究以 NBT 粉体的水热前驱体为冷烧结的瞬态液相,先依靠水热反应产物填充颗粒间隙,再经后续热处理,致密度得到进一步提升。Tang 等^[80]对 $\text{NaNbO}_3(\text{NN})$ 陶瓷的研究也表明,冷烧结结合后续热处理的方式在实现材料高度致密化和调节相应压电性能方面具有良好应用。

2.5 热电材料

传统烧结方法制备热电陶瓷 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 需在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 24 h,致密度仅为 50%,且在烧结过程中易分解为 $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ 和 Co_3O_4 ,严重影响材料的热电性能。在 Randall 团队 Funahashi 等^[81]的研究中,沿用先前对 ZnO ^[40]进行冷烧结时的乙酸水溶液为瞬态液相,在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 、 350 MPa 的条件下对同是 p 型

半导体的 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 进行了冷烧结。最终制品的致密度高达 90% 左右,且具有与热压烧结、放电等离子烧结等先进烧结方法制品接近的热电性能。随后,他们还尝试以 ZnO 、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 做热电层,使用冷烧结方法,与多种绝缘材料(8YSZ 、 Li_2MoO_4 、 PTFE) 分别进行共烧,得到了结合良好的多层结构。之后,在 Santos 等^[82]的研究中,进一步比较了在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、 350 MPa 、乙酸水溶液为瞬态液相条件下进行的冷烧结与传统烧结方法制备 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 材料的致密度和热电性能。结果表明,冷烧结所得样品不仅致密度较高,而且具有更高的 Seeback 系数和电导率、较小的热导率及约为传统方法制品 3 倍的热电优值 (ZT 值)。在 Yu 等^[83]对 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_{3.92}\text{O}_{9+\delta}$ 的冷烧结研究中,结合预先煅烧($930\text{ }^\circ\text{C}$)和后续热处理对现有工艺进行了优化,有效控制了第二相和气孔的形成,样品的功率因子和 ZT 值较常规冷烧结制备的 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 进一步提升。

2.6 高温下不稳定材料

SnO 在 $240\sim 420\text{ }^\circ\text{C}$ 时即易发生分解与相变,故传统烧结方法不适合制备 SnO 陶瓷。Randall 团队的 Bang 等^[84]采用冷烧结,成功在 $75\sim 265\text{ }^\circ\text{C}$ 、 350 MPa 、乙酸水溶液为瞬态液相的条件下制备了相对密度达 89% 的 SnO 陶瓷。冷烧结的制备温度低于 SnO 的分解与相变温度,故有效避免了第二相的形成。

ZrW_2O_8 因具备负热膨胀的特性,可作为第二相引入具有正膨胀系数的材料中,以制备低膨胀系数或是零膨胀系数的复合材料。然而 ZrW_2O_8 在 $777\text{ }^\circ\text{C}$ 以下即易发生分解,无法通过传统烧结方法制备。为此, Yang 等^[85]采用 ZrW_2O_8 的水热反应前驱体溶液为瞬态液相,在 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 、 350 MPa 下进行冷烧结,成功制备了相对密度达 94.3%、且具有良好负热膨胀性能的 ZrW_2O_8 陶瓷。在后续的研究中^[86],他们还系统分析了不同瞬态液相含量($0\sim 35\%$)对样品密度和维氏硬度的影响,并结合热膨胀系数测试结果,得出 25% 是冷烧结时理想的液相引入量,表明冷烧结中使用的瞬态液相量具有最优值,与前文中 Hong 等对 NaCl ^[58]工作得到的结论一致。另外,当瞬态液相含量仅为 10% 时,晶粒表现为无序生长;而当液相含量增大至 30% 时,晶粒呈现出沿垂直于外压方向的定向生长,该方向即液相运动方向,佐证了液相在冷烧结过程中的重要传质作用,与前文中有关 ZnO-PTFE ^[49]的冷烧结研究相一致。

石膏($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)块体被广泛用于建筑、医

药、化工和公共艺术等领域。通常将半水石膏粉($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)与水混合,利用其与水反应时固化的特性制备石膏块体材料,但所得材料的孔隙率高达 30%~60%,力学性能较差。同时, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 99 °C 和 163 °C 会脱水分解成 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 和 CaSO_4 ,故无法通过传统烧结制备石膏陶瓷。Li 等^[87]利用石膏微溶于水的特性(0.2 g/100 g),向石膏粉末中加入 5%的去离子水,在室温、0~700 MPa 的条件下,利用冷烧结制备了致密度最高达 96.8%的石膏陶瓷,制品的最佳抗压强度为 98.5 MPa、抗弯强度为 26.5 MPa,远优于传统方法。

CaCO_3 被广泛用作建筑材料、无机填料及工业原料等,但其在 627 °C 左右即会分解为 CaO 和 CO_2 ,故难以通过传统高温烧结实现致密化。受自然界中碳酸盐的沉积过程启发,Bouville 等^[88]率先在室温、280 MPa、水为瞬态液相的条件下对亚稳球霏石相 CaCO_3 进行了冷烧结,制品的相对密度达 84%。随后该团队对瞬态液相的 pH、温度和压强($10 \leq P \leq 800$ MPa)等参数进行了系统研究并发现,压强对球霏石相 CaCO_3 冷烧结后的致密度大小有着更为重要的作用^[89]。在 Cao 等^[90]对稳定的方解石相 CaCO_3 的最新研究中,则在室温、900 MPa、以水为瞬态液相的冷烧结条件下,得到了致密度达 92.1%的方解石陶瓷。制品表现出优秀的力学性能,其最佳抗压强度、抗弯强度、硬度、杨氏模量分别为 276.5 MPa、52.5 MPa、1.64 GPa、53.7 GPa。方解石在水中溶解度极低,但高压强显著提升了方解石的溶解度,从而激活了溶解-沉淀机理,促进了冷烧结的致密化进程。这一新型致密化机理有望应用于其他难溶材料的冷烧结中。

3 总结与展望

冷烧结技术是近年发展起来的崭新烧结技术,其简单的工艺设备和极低的烧结温度为陶瓷材料的低温烧结、陶瓷-聚合物复合材料的制备以及性能优化等提供了新的思路与方法。另外,对于无法使用冷烧结一步致密化的陶瓷,采用冷烧结结合后续热处理的组合方法,能够在保证制品高致密度的前提下,大幅降低其最终烧结温度,同时兼具优良的性能指标。虽然该技术发展时间不长,但在相关学者孜孜不倦的探索下,现已通过冷烧结实现了包括生物陶瓷材料、新能源材料、半导体材料、介电材料、热电材料、高温下不稳定材料等在内的 100 多种陶瓷的致密化,极具研究及应用前景。溶解-沉淀机理

是冷烧结中最为重要的致密化机理,这就要求陶瓷材料在瞬态液相中具有较高的溶解度。在水中溶解度高的陶瓷易通过冷烧结制备,但吸湿性强、应用范围有限;对于实用性强的难溶陶瓷,则需要通过引入合适的酸性、碱性溶液或非水系瞬态液相增加溶解度,以激活溶解-沉淀机理,促进致密化,这也决定了冷烧结在不同材料体系中的表现及实现方式有着显著区别。同时,可通过冷烧结制备的难溶陶瓷并不多,其根本原因在于找不到合适的瞬态液相,使陶瓷在其中的溶解度高至溶解-沉淀机理发挥显著作用。因此,有必要对冷烧结中具体现象及致密化机理的细节进行更加广泛、深入的探索,这应为将来相关研究中的一个关键课题,同时也可为更多陶瓷材料的冷烧结制备提供理论指导。

参考文献:

- [1] GUO J, FLOYD R, LOWUM S, et al. Cold sintering: progress, challenges, and future opportunities[J]. *Annul Rev Mater Res*, 2019, 49: 275–295.
- [2] ROSSI R C, FULRATH R M. Final stage densification in vacuum hot-pressing of alumina[J]. *J Am Ceram Soc*, 1965, 48(11): 558–564.
- [3] NING K J, WANG J, MA J, et al. Fabrication of laser grade Yb: Y_2O_3 transparent ceramics with ZrO_2 additive through hot isostatic pressing[J]. *Mater Today Commun*, 2020, 24: 101185.
- [4] ŠAJGALÍK P, CHENG Z L, HAN X X, et al. Ultra-high creep resistant SiC ceramics prepared by rapid hot pressing[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(3): 820–829.
- [5] SCHLUP A P, COSTAKIS W J, YOUNGBLOOD J P, et al. Microstructural development of platelet alumina while hot-pressing to transparency[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(2): 2492–2499.
- [6] TORAYA H, YOSHIMURA M, SOMIYA S. Hydrothermal reaction-sintering of monoclinic HfO_2 [J]. *J Am Ceram Soc*, 1982, 65(9): c159–c160.
- [7] YAMASAKI N, YANAGISAWA K, NISHIOKA M, et al. A hydrothermal hot-pressing method: Apparatus and application[J]. *J Mater Sci Lett*, 1986, 5(3): 355–356.
- [8] NDAYISHIMIYE A, SENGUL M Y, BANG S H, et al. Comparing hydrothermal sintering and cold sintering process: Mechanisms, microstructure, kinetics and chemistry[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(4): 1312–1324.
- [9] OGHBAEI M, MIRZAEI O. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications[J]. *J Alloys Compd*, 2010, 494(1–2): 175–189.
- [10] ROMUALDO R, POLLYANE M. Microwave fast sintering of ceramic materials[M]//*Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques: InTech*, 2012: 1–25.
- [11] LERDPROM W, ZAPATA-SOLVAS E, JAYASEELAN D D, et al. Impact of microwave processing on porcelain microstructure[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(16): 13765–13771.
- [12] LERDPROM W, GRASSO S, JAYASEELAN D D, et al. Densification behaviour and physico-mechanical properties of porcelains prepared using spark plasma sintering[J]. *Adv Appl Ceram*, 2017, 116(6): 307–315.

- [13] GUO H Z, BAKER A, GUO J, et al. Cold sintering process: A novel technique for low-temperature ceramic processing of ferroelectrics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99(11): 3489–3507.
- [14] SADA T K, TSUJI K, NDAYISHIMIYE A, et al. High permittivity BaTiO₃ and BaTiO₃-polymer nanocomposites enabled by cold sintering with a new transient chemistry: Ba(OH)₂·8H₂O[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(1): 409–417.
- [15] GRASSO S, BIESUZ M, ZOLI L, et al. A review of cold sintering processes[J]. *Adv Appl Ceram*, 2020, 119(3): 115–143.
- [16] GALOTTA A, SGLAVO V M. The cold sintering process: A review on processing features, densification mechanisms and perspectives[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(16): 1–17.
- [17] GUO H Z, GUO J, BAKER A, et al. Hydrothermal-assisted cold sintering process: A new guidance for low-temperature ceramic sintering[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(32): 20909–20915.
- [18] YU T, CHENG J, LI L, et al. Current understanding and applications of the cold sintering process[J]. *Front Chem Sci Eng*, 2019, 13(4): 654–664.
- [19] SHEN H Z, GUO N, ZHAO L, et al. Role of ion substitution and lattice water in the densification of cold-sintered hydroxyapatite[J]. *Scr Mater*, 2020, 177: 141–145.
- [20] SHEN H Z, GUO N, LIANG Y H, et al. Synthesis and densification of hydroxyapatite by mechanochemically-activated reactive cold sintering[J]. *Scr Mater*, 2021, 194: 113717.
- [21] GUO N, SHEN H Z, JIN Q, et al. Hydrated precursor-assisted densification of hydroxyapatite and its composites by cold sintering[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(10): 14348–14353.
- [22] AKMAL M, HASSAN M U, AFZAL M, et al. Novel approach to sintering hydroxyapatite-alumina nanocomposites at 300°C[J]. *Mater Chem Phys*, 2021, 260: 124187.
- [23] GUO N, SHEN H Z, SHEN P. Cold sintering of chitosan/hydroxyapatite composites[J]. *Materialia*, 2022, 21: 101294.
- [24] SEO J H, GUO J, GUO H Z, et al. Cold sintering of a Li-ion cathode: LiFePO₄-composite with high volumetric capacity[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(17): 15370–15374.
- [25] LUO N, LIN Y, CHAMAS M, et al. Cold isostatic sintering to enhance the ionic conductivity of LiFePO₄[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(7): 9296–9302.
- [26] SEO J, VERLINDE K, RAJAGOPALAN R, et al. Cold sintering process for fabrication of a high volumetric capacity Li₄Ti₅O₁₂ anode[J]. *Mater Sci Eng B*, 2019, 250: 114435.
- [27] BERBANO S S, GUO J, GUO H Z, et al. Cold sintering process of Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃ solid electrolyte[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(5): 2123–2135.
- [28] LENG H Y, HUANG J J, NIE J Y, et al. Cold sintering and ionic conductivities of Na_{3.256}Mg_{0.128}Zr_{1.872}Si₂PO₁₂ solid electrolytes[J]. *J Power Sources*, 2018, 391: 170–179.
- [29] PEREIRA DA SILVA J G, BRAM M, LAPTEV A M, et al. Sintering of a sodium-based NASICON electrolyte: A comparative study between cold, field assisted and conventional sintering methods[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(8): 2697–2702.
- [30] JIANG P, GUO P, SHI Y, et al. Solid-state Li metal battery enabled by cold sintering at 120°C[J]. *Mater Today Phys*, 2021, 20: 100476.
- [31] SEO J H, NAKAYA H, TAKEUCHI Y, et al. Broad temperature dependence, high conductivity, and structure-property relations of cold sintering of LLZO-based composite electrolytes[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(15): 6241–6248.
- [32] MURASE Y, KATO E. Role of water vapor in crystallite growth and tetragonal-monoclinic phase transformation of ZrO₂[J]. *J Am Ceram Soc*, 1983, 66(3): 196–200.
- [33] SATO T, SHIMADA M. Transformation of yttria-doped tetragonal ZrO₂ polycrystals by annealing in water[J]. *J Am Ceram Soc*, 1985, 68(6): 356.
- [34] GUO H Z, BAYER T J M, GUO J, et al. Cold sintering process for 8 mol%Y₂O₃-stabilized ZrO₂ ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(5): 2303–2308.
- [35] LIN C, LI H Y, HUANG Y M, et al. Phase evolution and enhanced sinterability of cold sintered Fe₂O₃-doped 8YSZ[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(9): 14217–14223.
- [36] SHI C, LAI Q Y, HE A P, et al. Structure and electrical properties of cold sintered 8mol% scandia stabilized zirconia ceramics[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(15): 21582–21587.
- [37] NAKAYA H, IWASAKI M, DE BEAUVOIR T H, et al. Applying cold sintering process to a proton electrolyte material: CsH₂PO₄[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(2–3): 396–401.
- [38] THABET K, QUAREZ E, JOUBERT O, et al. Application of the cold sintering process to the electrolyte material BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ}[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(9): 3445–3452.
- [39] ZHAO Z Y, GAO J, MENG Y Q, et al. Moderate temperature sintering of BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} protonic ceramics by A novel cold sintering pretreatment[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(8): 11313–11319.
- [40] FUNAHASHI S, GUO J, GUO H Z, et al. Demonstration of the cold sintering process study for the densification and grain growth of ZnO ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(2): 546–553.
- [41] GONZALEZ-JULIAN J, NEUHAUS K, BERNEMANN M, et al. Unveiling the mechanisms of cold sintering of ZnO at 250°C by varying applied stress and characterizing grain boundaries by Kelvin Probe Force Microscopy[J]. *Acta Mater*, 2018, 144: 116–128.
- [42] SERRANO A, CABALLERO-CALERO O, GARCÍA M Á, et al. Cold sintering process of ZnO ceramics: effect of the nanoparticle/microparticle ratio[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(15): 5535–5542.
- [43] NUR K, MISHRA P T, SILVA J G P, et al. Influence of powder characteristics on cold sintering of nano-sized ZnO with density above 99%[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(4): 2648–2662.
- [44] JING Y, LUO N N, WU S H, et al. Remarkably improved electrical conductivity of ZnO ceramics by cold sintering and post-heat-treatment[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(16): 20570–20574.
- [45] JIANG X P, ZHU G S, XU H R, et al. Preparation of high density ZnO ceramics by the Cold Sintering Process[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(14): 17382–17386.
- [46] HONG X Y, JIANG X P, ZHU G S, et al. The preparation of high-density aluminum-doped zinc oxide ceramics by cold sintering process[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 832: 153241.
- [47] KERMANI M, BIESUZ M, DONG J, et al. Flash cold sintering: Combining water and electricity[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(15): 6266–6271.
- [48] ZHAO X T, GUO J, WANG K, et al. Introducing a ZnO-PTFE (polymer) nanocomposite varistor via the cold sintering process[J]. *Adv Eng Mater*, 2018, 20(7): 1700902.
- [49] HÉRISSON DE BEAUVOIR T, TSUJI K, ZHAO X T, et al. Cold sintering of ZnO-PTFE: Utilizing polymer phase to promote ceramic anisotropic grain growth[J]. *Acta Mater*, 2020, 186: 511–516.
- [50] SI M M, HAO J Y, ZHAO E D, et al. Preparation of zinc oxide/poly-ether-ether-ketone (PEEK) composites via the cold sintering process[J]. *Acta Mater*, 2021, 215: 117036.
- [51] SI M M, GUO J, HAO J Y, et al. Cold sintered composites consisting of PEEK and metal oxides with improved electrical properties via the hybrid interfaces[J]. *Compos B Eng*, 2021, 226: 109349.

- [52] GUO J, SI M M, ZHAO X T, et al. Altering interfacial properties through the integration of C_{60} into ZnO ceramic via cold sintering process[J]. Carbon, 2022, 190: 255–261.
- [53] GUO J, GUO H Z, HEIDARY D S B, et al. Semiconducting properties of cold sintered V_2O_5 ceramics and Co-sintered V_2O_5 -PEDOT: PSS composites[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(4): 1529–1534.
- [54] ZHAO Y Y, BERBANO S S, GAO L S, et al. Cold-sintered V_2O_5 -PEDOT: PSS nanocomposites for negative temperature coefficient materials[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(4): 1257–1262.
- [55] 陈乃超, 程进, 汪宏. 基于冷烧结技术的微波介质陶瓷研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(4): 889–898.
CHEN Naichao, CHENG Jin, WANG Hong. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(4): 889–898.
- [56] KÄHÄRI H, TEIRIKANGAS M, JUUTI J, et al. Dielectric properties of lithium molybdate ceramic fabricated at room temperature[J]. J Am Ceram Soc, 2014, 97(11): 3378–3379.
- [57] HONG WEN bin, LI L, CAO M, et al. Plastic deformation and effects of water in room-temperature cold sintering of NaCl microwave dielectric ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2018, 101(9): 4038–4043.
- [58] LI L, HONG W B, YANG S, et al. Effects of water content during cold sintering process of NaCl ceramics[J]. J Alloys Compd, 2019, 787: 352–357.
- [59] SONG X Q, DU K, LI J, et al. Low-fired fluoride microwave dielectric ceramics with low dielectric loss[J]. Ceram Int, 2019, 45(1): 279–286.
- [60] LIU B, LI L, SONG K X, et al. Enhancement of densification and microwave dielectric properties in LiF ceramics via a cold sintering and post-annealing process[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(2): 1726–1729.
- [61] LIU B, SHA K, JIA Y Q, et al. High quality factor cold sintered LiF ceramics for microstrip patch antenna applications[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(9): 4835–4840.
- [62] JIA Y Q, HONG W B, LI L, et al. Dense LiF microwave dielectric ceramics with near-zero linear shrinkage during sintering[J]. Ceram Int, 2022, 48(19): 28463–28470.
- [63] HAO J Y, GUO J, ZHAO E D, et al. Grain size effect on microwave dielectric properties of Na_2WO_4 ceramics prepared by cold sintering process[J]. Ceram Int, 2020, 46(17): 27193–27198.
- [64] HAO J Y, GUO J, MA C S, et al. Cold sintering of Na_2WO_4 ceramics using a $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ chemistry [J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(12): 6029–6034.
- [65] MEDRI V, SERVADEI F, BENDONI R, et al. Nano-to-macroporous TiO_2 (anatase) by cold sintering process[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(7): 2453–2462.
- [66] HANAOR D A H, SORRELL C C. Review of the anatase to rutile phase transformation[J]. J Mater Sci, 2011, 46(4): 855–874.
- [67] ZHAO E D, HAO J Y, XUE X, et al. Rutile TiO_2 microwave dielectric ceramics prepared via cold sintering assisted two step sintering[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(6): 3459–3465.
- [68] INDUJA I J, SEBASTIAN M T. Microwave dielectric properties of cold sintered Al_2O_3 -NaCl composite[J]. Mater Lett, 2018, 211: 55–57.
- [69] FAOURI S S, MOSTAED A, DEAN J S, et al. High quality factor cold sintered $Li_2MoO_4BaFe_{12}O_{19}$ composites for microwave applications[J]. Acta Mater, 2019, 166: 202–207.
- [70] NDAYISHIMIYE A, TSUJI K, WANG K, et al. Sintering mechanisms and dielectric properties of cold sintered $(1-x) SiO_2-x$ PTFE composites[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(15): 4743–4751.
- [71] FALK G S, YESID GÓMEZ GONZÁLEZ S, HOTZA D. Low-energy microwave synthesis and cold sintering of nanograined TiO_2 - Nb_2O_5 [J]. Mater Lett, 2020, 278: 128418.
- [72] MA M T, SONG K X, JI Y P, et al. 5G microstrip patch antenna and microwave dielectric properties of cold sintered $LiWVO_6-K_2MoO_4$ composite ceramics[J]. Ceram Int, 2021, 47(13): 19241–19246.
- [73] WANG D W, LI L H, JIANG J, et al. Cold sintering of microwave dielectric ceramics and devices[J]. J Mater Res, 2021, 36(2): 333–349.
- [74] WANG D X, GUO H Z, MORANDI C S, et al. Cold sintering and electrical characterization of lead zirconate titanate piezoelectric ceramics[J]. APL Mater, 2018, 6(1): 016101.
- [75] MA J P, CHEN X M, OUYANG W Q, et al. Microstructure, dielectric, and energy storage properties of $BaTiO_3$ ceramics prepared via cold sintering[J]. Ceram Int, 2018, 44(4): 4436–4441.
- [76] TSUJI K, NDAYISHIMIYE A, LOWUM S, et al. Single step densification of high permittivity $BaTiO_3$ ceramics at 300 °C[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(4): 1280–1284.
- [77] GUO N, SHEN H Z, SHEN P. One-step synthesis and densification of $BaTiO_3$ by reactive cold sintering[J]. Scr Mater, 2022, 213: 114628.
- [78] MA J Z, LI H Y, WANG H J, et al. Composition, microstructure and electrical properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics fabricated by cold sintering assisted sintering[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(4): 986–993.
- [79] HUANG H Q, TANG J, LIU J. Preparation of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ceramics by hydrothermal-assisted cold sintering[J]. Ceram Int, 2019, 45(6): 6753–6758.
- [80] TANG X Y, LUO N N, FENG Q, et al. Microstructure and electrical property of $NaNbO_3$ ceramics prepared by cold sintering process assisted post-heat-treatment[J]. J Alloys Compd, 2021, 877: 160284.
- [81] FUNAHASHI S, GUO H Z, GUO J, et al. Cold sintering and co-firing of a multilayer device with thermoelectric materials[J]. J Am Ceram Soc, 2017, 100(8): 3488–3496.
- [82] DOS SANTOS A M, THOMAZINI D, GELFUSO M V. Cold sintering and thermoelectric properties of $Ca_3Co_4O_9$ ceramics[J]. Ceram Int, 2020, 46(9): 14064–14070.
- [83] YU J C, NELO M, LIU X D, et al. Enhancing the thermoelectric performance of cold sintered calcium cobaltite ceramics through optimised heat-treatment[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(9): 3920–3928.
- [84] BANG S H, HERISSON DE BEAUVOIR T, RANDALL C A. Densification of thermodynamically unstable tin monoxide using cold sintering process[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(4): 1230–1236.
- [85] YANG C, LI J P, YANG D L, et al. ZrW_2O_8 with negative thermal expansion fabricated at ultralow temperature: An energy-efficient strategy for metastable material fabrication[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2019, 7(17): 14747–14755.
- [86] YANG C, LI J P, SHI H F, et al. Effects of the liquid phase content on the microstructure and properties of the ZrW_2O_8 ceramics with negative thermal expansion fabricated by the cold sintering process[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(15): 6079–6086.
- [87] LI L, YAN H, HONG W B, et al. Dense gypsum ceramics prepared by room-temperature cold sintering with greatly improved mechanical properties[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(13): 4689–4693.
- [88] BOUVILLE F, STUDART A R. Geologically-inspired strong bulk ceramics made with water at room temperature[J]. Nat Commun, 2017, 8: 14655.
- [89] HAUG M, BOUVILLE F, RUIZ-AGUDO C, et al. Cold densification and sintering of nanovaterite by pressing with water[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(3): 893–900.
- [90] CAO M, HONG WEN bin, YANG XIAO dong, et al. Dense and strong calcite ceramics prepared by room-temperature cold sintering based on high-pressure-enhanced solubility[J]. J Am Ceram Soc, 2023, 106(3): 1668–1680.