

尖晶石/岩盐型($\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}$) Co_xO_y 高熵陶瓷的制备 与吸波性能

王中义¹, 任玉美¹, 杨 帅¹, 席 通¹, 郭晓琴¹, 赵 彪², 张 锐^{1,3}

(1. 郑州航空工业管理学院材料学院, 郑州 450046; 2. 复旦大学微电子学院, 上海 200433; 3. 河南省科学院, 郑州 450046)

摘 要: 高熵氧化物陶瓷因其独特的性质被认为是潜在的高性能吸波材料。采用简单的固相反应烧结法成功合成出尖晶石/岩盐型复相结构的($\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}$) Co_xO_y 高熵陶瓷。全面分析了其晶体结构、微观结构、元素含量及价态, 并测定其电磁波吸收性能, 探究了该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, 烧结温度为 900 °C 时所得样品具有最多的氧空位以及最大的介电常数, 在匹配厚度为 3.0 mm, 频率为 9.37 GHz 时, 可获得-36.14 dB 的最小反射损耗, 有效吸收带宽为 2.86 GHz, 表现出最佳的电磁波吸收性能。

关键词: 高熵氧化物陶瓷; 尖晶石结构; 岩盐结构; 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(2025)03-0647-11

网络出版时间: 2024-12-27



随着无线通讯技术的迅速发展, 电磁波作为能量和信息传输的主要媒介, 一直环绕在人们的身边。吸波材料, 作为近年来科研领域的焦点, 扮演着关键角色, 旨在有效减轻环境中的电磁辐射污染, 从而减少电磁波对人们的伤害^[1-3]。吸波材料的设计遵循“薄、轻、宽、强”的原则, 以满足实际应用需求^[4]。当前, 吸波材料的种类繁多, 主要包括磁性金属^[5-6]、聚合物基复合材料^[7]、铁氧体^[8]以及碳基材料^[9]。然而, 各类材料均有其局限性: 磁性材料虽性能优异, 但抗氧化性差且易产生涡流损耗, 影响吸波效率^[10]; 聚合物基复合材料制备成本高^[11], 应用领域受限; 铁氧体材料则面临温度稳定性不足和面密度较高的挑战; 碳基材料则存在阻抗匹配不佳和吸收频带狭窄的问题^[12]。这些固有限制阻碍了吸波材料在多样化应用场景中的广泛适用性。因此, 探索并研发具备卓越的抗氧化性和高温稳定性的新型吸波材料, 具有重要的实际意义和应用价值。

高熵陶瓷通常指由 5 种或 5 种以上陶瓷组元形成的固溶体, 由于高熵陶瓷具有独特的热力学上的高熵效应、结构上的晶格畸变效应、动力学上的迟滞扩散效应以及性能上的“鸡尾酒”效应, 近年来已成为陶瓷领域研究的热点^[13-15]。自 2015 年 Rost 等^[16]提出 1 种熵稳定氧化物陶瓷 ($\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}$)O 以来, 高熵氧化物陶瓷的研究迅速扩展, 因其具有价格低、热稳定性以及高熵效应且在性能方面具有优异的力学、电学及抗腐蚀性^[17-19], 得到了研究者的广泛关注^[20-21]。研究发现, 通过组分设计与晶格结构调控, 能够提高其高温热稳定性和抗氧化性能等^[22-24], 而且可以有效调控其介电常数和磁损耗性能, 进而对特性阻抗值和电磁波的吸收性能进行调控。目前, 高熵氧化物陶瓷已被广泛应用于电磁波吸收领域。例如, Chang 等^[25]通过简单的固相反应烧结方法合成了一系列高熵尖晶石铁氧体 ($\text{FeCoNiCrM})_x\text{O}_y$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Mn}$), 其中 HEO-Cu

收稿日期: 2024-09-20。 修订日期: 2024-10-08。

基金项目: 国家自然科学基金项目(U21A2064); 河南省自然科学基金重点项目(242300421188); 河南省航空材料与技术重点实验室开放基金(ZHKF-240104/05); 河南省高等学校重点科研项目(24A150045)资助。

第一作者: 王中义(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 任玉美(1987—), 女, 博士, 副教授。

赵 彪(1988—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2024-09-20. Revised date: 2024-10-08.

First author: WANG Zhongyi (1999—), male, Master candidate.

E-mail: wzyjun414@163.com

Correspondent author: REN Yumei (1987—), female, Ph.D., Associate Professor;
ZHAO Biao (1988—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: ymren@zua.edu.cn; zhao_biao@fudan.edu.cn

在 13.3 GHz 处, 反射损耗最小值($RL_{\min}$)值为-27.3 dB, 匹配的厚度为 9.1 mm, 其有效吸收宽带(EAB)为 7.5 GHz, 近乎为整个 X 波段范围。Radoń 等^[26]通过共沉淀非晶前驱体退火方法, 分 2 阶段合成了平均晶体尺寸为 11.8 nm 的新型(Zn、Mg、Ni、Fe、Cd) Fe_2O_4 高熵铁氧体。结果表明, 该高熵铁氧体在 1.9 GHz 范围内的微波吸收性能最好, $RL_{\min}$ 值为-25 dB, 吸收体厚度为 1 cm, 屏蔽效率低于-50 dB。然而这些陶瓷具有较低的吸波性能, 从而限制了其应用范围。Li 等^[27]利用固相反应合成法在 1300 °C 成功制备出了具有尖晶石-钙钛矿复相结构的高熵氧化物($FeCoNiCuZn$) Cr_xO_y 陶瓷, 其在 4.2 GHz 处的 $RL_{\min}$ 值为-34.6 dB, 匹配厚度为 2.1 mm。Yan 等^[28]制备了具有复相结构的高熵氧化物($FeCoNiZn$) $_xV_2O_y$ 陶瓷, 且体系具有丰富的氧空位, 改善了介电损耗性能, 在 10.72 GHz 处的 $RL_{\min}$ 值为-36.5 dB, 匹配厚度为 2.2 mm, 最佳带宽为 2.77 GHz。

根据已报道的研究, 具有复相结构的高熵陶瓷是指在单相高熵陶瓷的基础上使异质相保留在陶瓷基体中形成的多相材料, 其本质仍然是高熵陶瓷^[29–30]。相比于单相高熵陶瓷, 复相高熵陶瓷在电磁波吸收领域表现出显著优势, 复相结构的存在有利于体系界面极化的增强, 从而有效提高体系的吸波性能。特别选择具有多价态和多相转变特性的元素, 更有利于高熵氧化物陶瓷复相结构的设计。基于此, 根据典型的高熵氧化物晶体结构 AB_2O_4 , 本工作选用 Fe、Co、Ni、Cu、Zn 做为 A 位金属离子, Co 做为 B 位金属离子, 采用简单的烧结工艺成功合成了尖晶石/岩盐型复相结构的高熵氧化物陶瓷($Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2}$) Co_xO_y , 并讨论了不同温度下的高熵氧化物陶瓷的结构和组成对吸波性能的影响。在 HEO-900 成功合成复相结构的高熵氧化物, 在厚度为 3.0 mm 的 9.37 GHz 处, $RL_{\min}$ 值为-36.14 dB, EAB 为 2.86 GHz, 具备最佳的电磁波吸收性能。

1 实验

1.1 原材料

氧化亚铁(FeO, 广翁江化学试剂有限公司)、氧化钴(CoO, 上海麦克林生化科技有限公司)、氧化镍(NiO, 山东西亚化学科技有限公司)、氧化铜(CuO, 天津市科密欧化学科技有限公司)、氧化锌(ZnO, 天津市科密欧化学试剂有限公司)、三氧化二钴(Co_2O_3 , 天津市科密欧化学试剂有限公司), 所有原

料均为分析纯。

1.2 样品制备

采用固相反应法制备了高熵复相氧化物陶瓷。其制备流程如下: 将 6 种氧化物原料 FeO、CoO、NiO、CuO、ZnO 和 Co_2O_3 按照摩尔比为 1:1:1:1:1:5 在无水乙醇中进行湿磨, 以 200 r/min 球磨 8 h, 然后在 80 °C 干燥, 得到混合粉末。随后, 称量 8 g 的粉体在 10 MPa 的压力下压成直径为 30 mm 的圆坯, 之后将所得圆坯在马弗炉(BR-12N)中进行加热反应 6 h, 反应温度可设置为 800、900、1000 °C 和 1100 °C。样品分别命名为样品 HEO-800、样品 HEO-900、样品 HEO-1000 和样品 HEO-1100。

1.3 样品表征

采用 SmartLab 型 X 射线粉末衍射仪(德国)对样品进行物相分析。采用 ZEISS Sigma 300 型扫描电子显微镜(德国 SEM)观察样品形貌和显微结构。用 JEOL JEM 2100F 型透射电子显微镜(日本 TEM)对样品进行(HRTEM)图像和 EDS 组成映射图像的采集。通过 Thermo Scientific ESCALAB 250Xi 型射线光电子能谱对样品的元素含量以及化学价态进行分析。采用 BEST-300C 型导电材料电阻率测试仪对样品进行电导率测试。用 Keysight N5234A 型矢量网络分析仪(VNA)对样品进行, 在 8.2~12.4 GHz 范围内对样品进行吸波测试, 为了避免测量产生的误差, 在负载测量之前进行了双端口校准, 并将样品切割成 $22.86(\pm 0.01)$ mm $\times$ $10.16(\pm 0.01)$ mm $\times$ 2.5 mm 的方块体进行测量。利用传输线理论对样品的反射损耗(RL)进行了模拟。

根据测量的电磁参数和金属背板模型, 通过以下方程计算 RL 值^[31]:

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

$$Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \quad (2)$$

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r} \tanh \left[j \left(\frac{2\pi}{c} \right) f d \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right]} \quad (3)$$

式中: Z_0 为自由空间阻抗; Z_{in} 为吸波材料的输入阻抗; RL 为电磁波反射损耗; f 为吸收器的频率; d 为吸波材料的厚度; c 为电磁波在自由空间的传播速度。当 RL 小于-10 dB 时, 表明材料会耗散 90% 的电磁波能量, 当 RL 小于-20 dB 时, 表明材料会耗散 99% 的电磁波能量, RL 值是高性能电磁波吸收材料的重要指标。

2 结果与讨论

图 1 为不同温度烧结的高熵复相氧化物陶瓷的 XRD 谱。由图 1 可见, 在衍射角 2θ 等于 19.0° 、 31.2° 、 36.5° 、 44.8° 、 59.3° 和 65.2° 等处的峰值分别与尖晶石型结构的 ICDD/JCPDS 卡片 ZnCo_2O_4 (PDF 23-1390)^[32] 的 (111)、(220)、(311)、(400)、(511) 和 (440) 晶面的衍射峰相吻合; 在衍射角 $2\theta=36.5^\circ$ 、 42.4° 和 61.5° 等处的峰值分别与岩盐型结构的 CoO (PDF 43-1004)^[33] 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面相吻合, 随着温度的升高, 2 种晶体结构逐渐发生相变, 尖晶石相结构逐渐减少, 岩盐型相逐渐增多, 这主要是由于高温下体系中会产生富 Co, Co^{2+} 使其氧离子周围的电荷重新分布^[34-35], 致使尖晶石相结构的减少。表明此高熵氧化物陶瓷是由尖

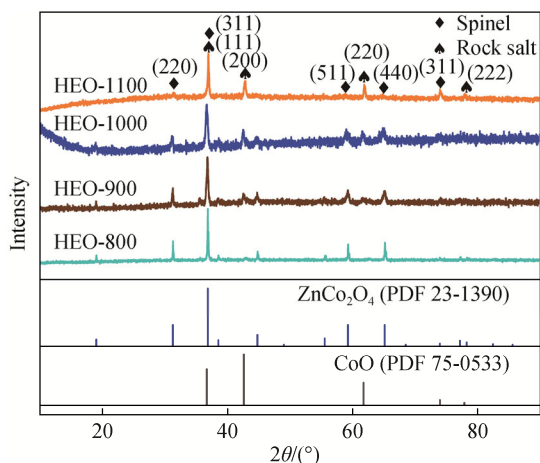


图 1 不同温度烧结的高熵复相氧化物陶瓷的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of the high-entropy multiphase oxide ceramics sintered at different temperatures

晶石型和岩盐型 2 种结构构成, 而复相结构的存在有利于产生界面极化效应, 从而增强高熵氧化物的介电损耗能力, 有利于电磁波的吸收^[27]。

表 1 为不同温度烧结的高熵复相氧化物陶瓷的尖晶石结构和岩盐型结构的晶格常数。由表 1 可以看出, 尖晶石相与岩盐型相的晶格常数随温度的升高逐渐增大, 这主要得益于复相结构的存在导致其产生了晶格畸变效应^[36]。

表 1 不同温度烧结的高熵复相氧化物陶瓷样品的尖晶石相和岩盐型相的晶格常数

Table 1 Lattice constants of spinel and rock salt phases in high entropy composite oxide ceramic samples sintered at different temperatures

Sample No.	Lattice constant $a=b=c/\text{\AA}$	
	Spiner	Rock salt
HEO-800	8.084	4.202
HEO-900	8.090	4.236
HEO-1000	8.106	4.245
HEO-1100	8.162	4.255

图 2 为不同温度烧结的高熵复相氧化物陶瓷的 SEM 照片。由图 2 可见, 样品 HEO-800、样品 HEO-900、样品 HEO-1000 和样品 HEO-1100 中存在孔隙结构以及不规则的块体。随着温度的升高, 样品 HEO-800、样品 HEO-900、样品 HEO-1000 和样品 HEO-1100 的晶化程度开始逐渐增高, 而孔隙逐渐减小, 这一现象可归因于原子在界面上的扩散加速, 以及氧空位的存在导致晶粒尺寸在逐渐增加^[28,37]。这表明高熵陶瓷材料中存在一定的空隙结构可以为电磁波的多次反射和散射提供有力的条件^[38]。

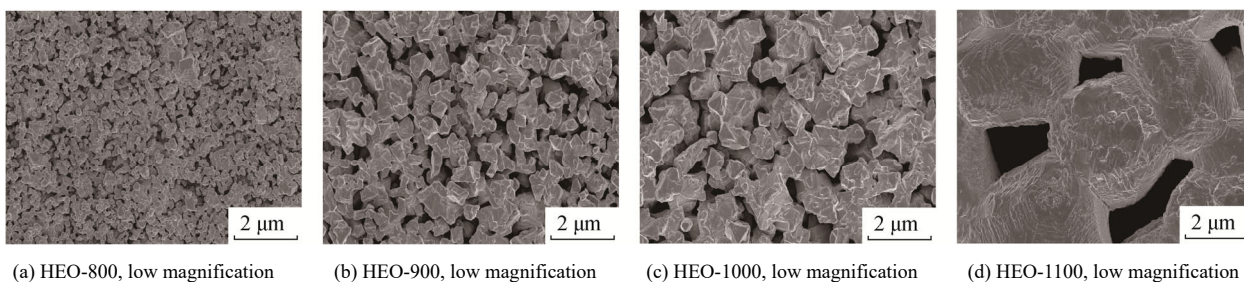


图 2 不同温度烧结的高熵复相氧化物陶瓷样品的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of high entropy multiphase oxide ceramic samples sintered at different temperatures

图 3 为 HEO-900 的高分辨率 TEM(HRTEM)照片。由图 3a 的局部放大图图 3b 和图 3c 可以看出, 晶格间距分别为 0.245 nm 和 0.213 nm , 分别对应 ZnCo_2O_4 的 (311) 和 CoO 的 (200) 晶面, 这与 XRD 的

分析一致, 证明了其复相结构。由图 3d 可见, 元素 Fe、Co、Ni、Cu、Zn 和 O 分布均匀, 无明显偏析现象。

图 4 为不同温度烧结的高熵复相氧化物陶瓷的

XPS 谱。由图 4a 可以看出, 样品中均存在 Fe、Co、Ni、Cu、Zn 和 O 元素。为准确了解该高熵复相氧化物陶瓷的相组成和氧缺陷情况, 对其主要元素 Co 和 O 进行了具体分析。从图 4b 中 Co 2p 的光谱有 779.7、781.4、794.7、796.1 eV 的 4 个峰, 以及 2 个弱的卫星峰, 分别位于 789.97 eV 和 804.97 eV,

而 779.7 eV 和 794.7 eV 处的峰属于 Co^{3+} , 而 781.4 eV 和 796.1 eV 处的峰属于 Co^{2+} [39], Co^{2+} 和 Co^{3+} 分别代表尖晶石结构和岩盐结构。通过 XPS 对 Co^{2+} 和 Co^{3+} 的元素含量进行分析(见表 2), 发现随着烧结温度的升高, 岩盐相逐渐增加, 而尖晶石相则逐渐减少, 这一结果与 XRD 分析一致。

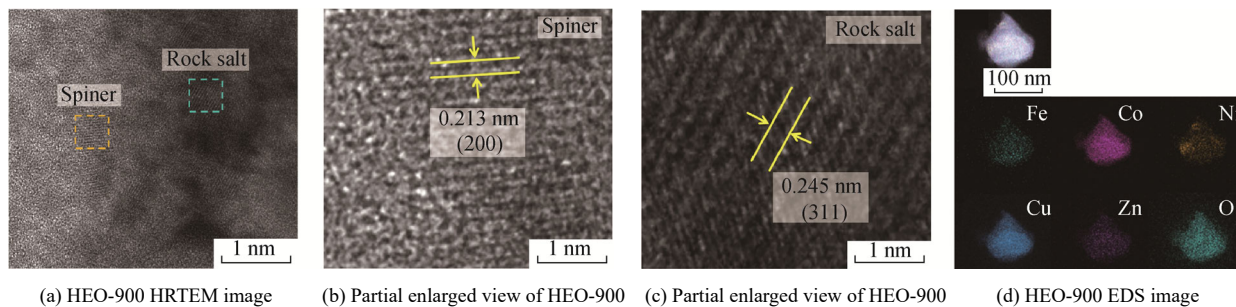


图 3 HEO-900 的 TEM 分析
Fig. 3 TEM analysis of HEO-900

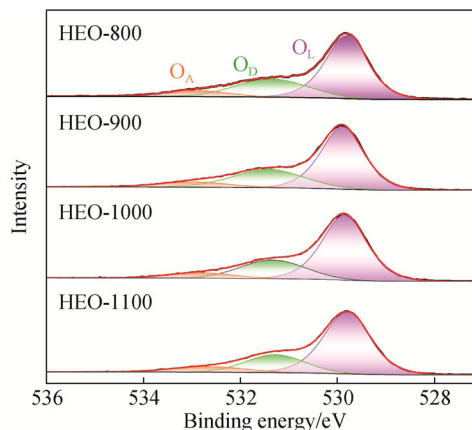
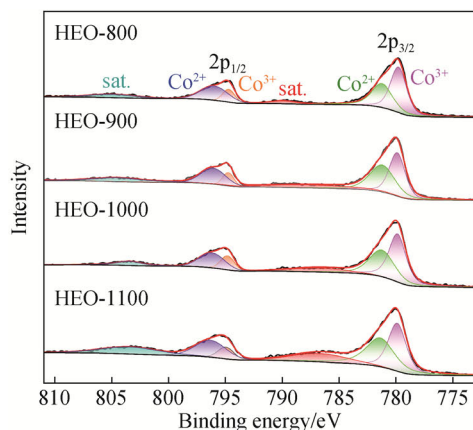
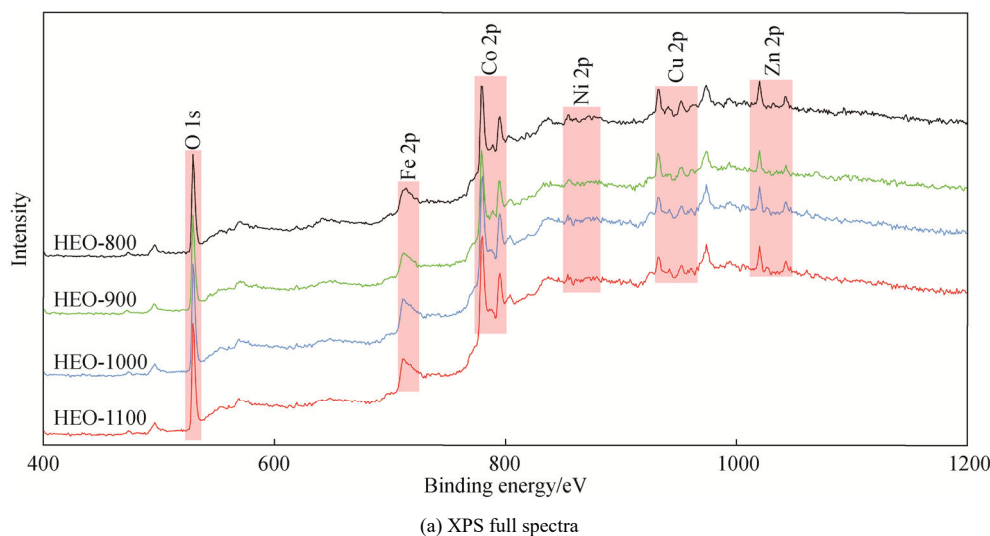


图 4 不同温度烧结的高熵复相氧化物陶瓷的 XPS 谱分析
Fig. 4 XPS spectral analysis of high-entropy multiphase oxide ceramics sintered at different temperatures

表 2 Co^{2+} 和 Co^{3+} 在 $\text{Co } 2p$ 光谱中的比例Table 2 Proportion of Co^{2+} and Co^{3+} in $\text{Co } 2p$ spectrum

Sample No.	$x(\text{Co}^{2+})/\%$	$x(\text{Co}^{3+})/\%$
HEO-800	71.66	28.34
HEO-900	61.59	38.41
HEO-1000	51.55	49.45
HEO-1100	45.83	54.17

 x —Mole fraction.表 3 晶格氧(O_L)、缺陷氧(O_D)和吸附氧(O_A)在 $\text{O } 1s$ 谱中的比例Table 3 Proportion of lattice oxygen (O_L), defects oxygen (O_D) and adsorbed oxygen (O_A) in $\text{O } 1s$ spectrum

Sample No.	$x(\text{O}_L)/\%$	$x(\text{O}_D)/\%$	$x(\text{O}_A)/\%$
HEO-800	61.24	28.84	9.91
HEO-900	61.54	29.96	8.51
HEO-1000	65.41	25.63	8.95
HEO-1100	66.72	24.77	8.52

另外, $\text{O } 1s$ 光谱(图 4c)在 529.9、531.6 eV 和 533.8 eV 处的峰分别为晶格氧(O_L)、缺陷氧(O_D)和表面吸附氧(O_A)^[40], 其中, 缺陷氧的存在表明晶格中形成了氧空位, 有助于形成缺陷区域, 可以通过缺陷极化来消减电磁波^[41]。

表 3 为不同温度烧结的高熵复相氧化物陶瓷的 $\text{O } 1s$ 谱。由表 3 可知, 随着温度的升高, 样品中的缺陷氧(O_D)呈现出先升高后降低的现象, 其中, HEO-900 中的 O_D 值最高, 表明该样品中存在大量的氧空位。氧空位的存在可以提高电子转移的能力, 有利于提高介电性能和电磁吸收能力^[42-43]。根据数据表明, 材料的吸波性能通常与 $\text{RL}_{\min}$ 值相关, 当 $\text{RL}_{\min}$ 越小其吸波性能往往越好。

根据 Debye 弛豫理论, 材料的复介电常数公式如下^[44]:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau + \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \quad (5)$$

式中: ε_s 、 ε_{∞} 分别为自由空间的光学介电常数和静态介电常数; ω 为角频率; τ 为极化弛豫时间; ε_0 为真空介电常数; σ 为材料的电导率。

图 5 为不同温度下烧结的高熵复相氧化物陶瓷的电导率。由图 5 可以看出, 随着温度的增加, 样品的电导率呈现出先增大后减小趋势, 样品 HEO-900(0.065 mS/mm)的电导率比样品 HEO-800(0.013 mS/mm)、样品 HEO-1000(0.015 mS/mm)和样

品 HEO-1100(0.005 mS/mm)的都要高, 这主要是因为样品 HEO-900 中存在大量的氧空位致使电导率升高, 高导电性有利于增强入射电磁波的电导损耗, 从而有利于提高吸波性能^[45]。

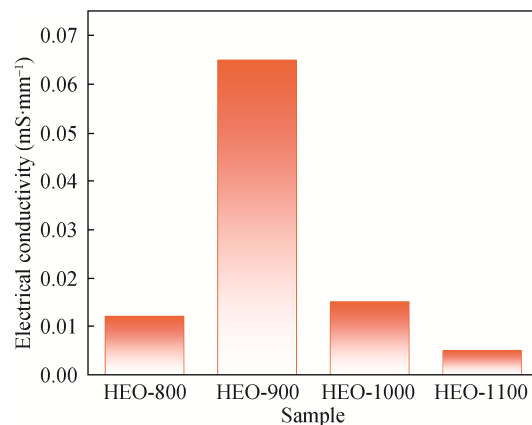


图 5 不同温度下烧结的高熵复相氧化物陶瓷的电导率
Fig. 5 Electrical conductivity of high-entropy multiphase oxide ceramics sintered at different temperatures

图 6 为不同温度烧结的高熵复相氧化物陶瓷的反射损耗三维图。由图 6 可见, 不同温度烧结的高熵复相氧化物陶瓷的反射损耗三维图中, 样品 HEO-800、样品 HEO-900、样品 HEO-1000 和样品 HEO-1100 的 $\text{RL}_{\min}$ 值分别为 -9.85、-36.14、-13.73 dB 和 -4.61 dB, 其中 900 °C 条件下烧结所得的样品 HEO-900 具有最好的吸波性能, 其 EAB 为 2.86 GHz, 这是由于该样品适当多孔结构的存在有利于电磁波的多重反射和散射, 并且此温度下可以诱导产生大量的氧空位, 致使其具有较高的介电损耗, 而尖晶石/岩盐型复相结构的存在容易产生界面极化效应, 从而使得样品 HEO-900 表现出良好的微波吸收能力。

众所周知, 复介电常数的实部 ε' 和复磁导率的实部 μ' 通常表示为电场和磁场能量的存储容量, 虚部 ε'' 和 μ'' 表示电磁波的耗散能力^[46-47]。介电损耗正切 ($\tan \delta_{\varepsilon} = \varepsilon''/\varepsilon'$) 和磁损耗正切 ($\tan \delta_{\mu} = \mu''/\mu'$) 用于估计功率损耗。通常情况下, 电磁波吸收性能与电磁参数密切相关^[48]。

图 7 为不同温度烧结的高熵复相氧化物陶瓷的电磁参数。由图 7a 可以看出, 随着频率的增加, 样品 HEO-800、样品 HEO-900 和样品 HEO-1000 的 ε' 值呈现出连续下降的趋势, 这一变化主要是由于色散现象导致的, 而样品 HEO-1100 的 ε' 值呈现出先下降然后缓慢上升的趋势。由图 7b 可以看出,

HEO-900 的 ε'' 值随着频率的变化先平稳后缓慢下降, 而样品 HEO-800、样品 HEO-1000 和样品 HEO-1100 的 ε'' 值趋于平稳。由图 7c 可见, $\varepsilon''/\varepsilon'$ 值变化规律与图 7a 变化相同, 其中, 样品 HEO-900 具有最大的 $\varepsilon''/\varepsilon'$ 值。由 XPS 分析可知, 样品 HEO-900 中存在大量氧空位, 使得元素与元素内部扩散加剧, 导致材料内部的无序性。并且由于内部结构的无序性和复相结构的存在, 使得材料产生极化弛豫, 有利于材料内部电介质的存储。此外, 通过介电常数虚部可以看出, 样品 HEO-900 存在最大的介电常数虚部, 这是由于样品存在电导损耗导致的。因此, 体系中极化弛豫和电导损耗的共同存在使得介电性能提高, 从而进一步提高了体系的介电损耗^[49–51]。由图 7d 可见, 随着频率的增加, 样品 HEO-900 的 μ' 值呈现出先平稳后上升的趋势, 而样品 HEO-1100 的 μ' 值是先平稳后下降的趋势, 其它 2 个样品的 μ' 值

趋于稳定。由图 7e 可见, 样品 HEO-800 和样品 HEO-900 的 μ'' 值随着频率的增加先下降后上升, 其余 2 个样品的 μ'' 值趋于稳定。由图 7f 可见, μ''/μ' 值变化规律与图 7e 相同。由于样品 HEO-900 的值在 8.2~12.4 GHz 范围内为负值, 在高频范围内固有的磁损耗无法抵消磁能量的辐射从而导致复磁导率的虚部和磁损耗正切值为负值^[52], 致使 ε'' 值增大。由图 7c 和图 7f 的正切值分析得出, 样品 HEO-900 的 $\tan\delta_\varepsilon$ 与 $\tan\delta_\mu$ 值随着频率的变化呈现负相关特性, 使得介电损耗与磁损耗之间相互配合从而共同促使材料的吸收性能, 这有利于材料吸波性能的提高。因此, 所得高熵复相氧化物陶瓷是以介电损耗为主磁损耗为辅的吸波材料。

介电损耗对样品的电磁波衰减起着重要的作用。通常, Cole–Cole 曲线可以用来描述吸波材料中的 Debye 弛豫和介电极化行为。

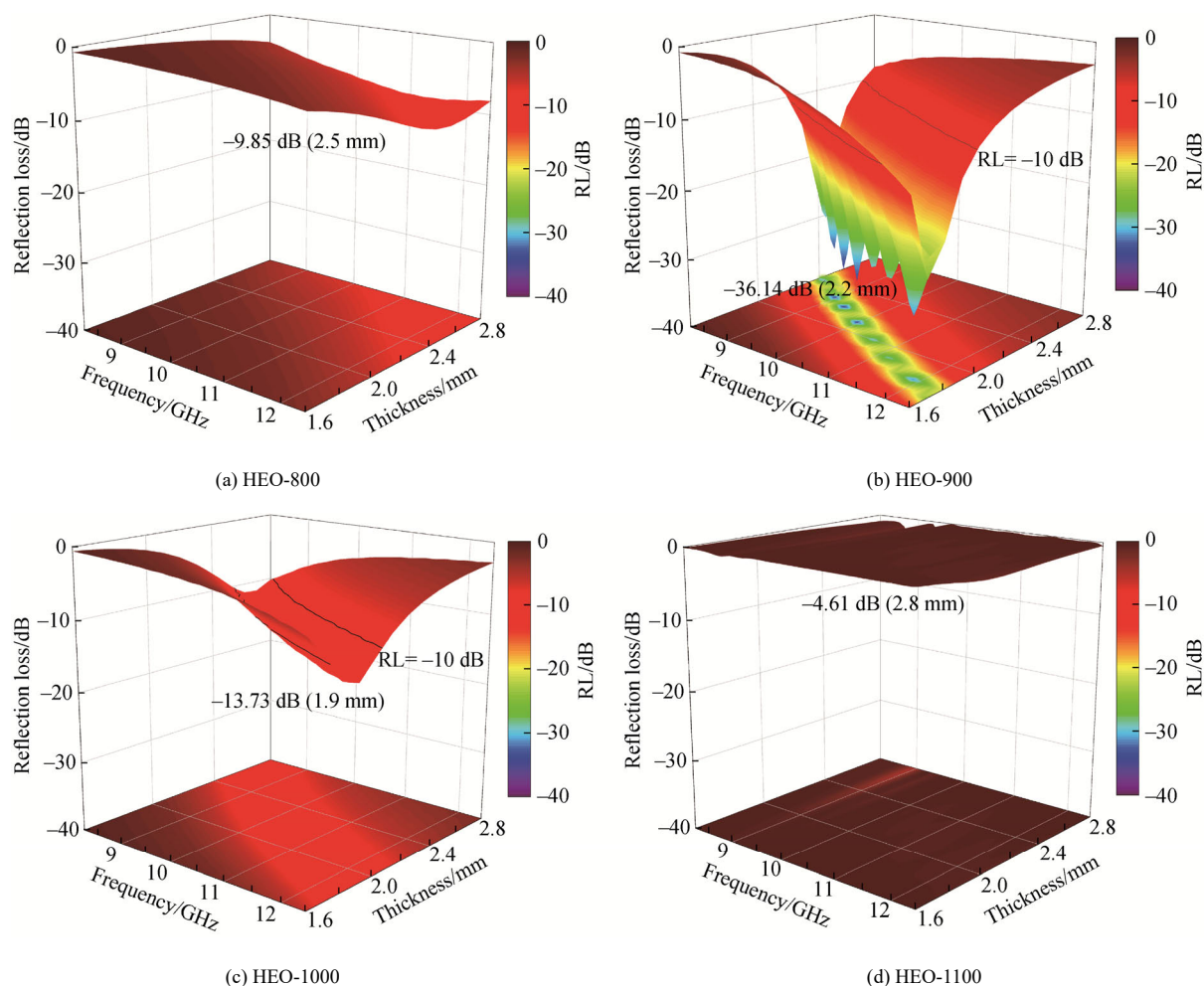


图 6 不同温度烧结的高熵复相氧化物陶瓷的反射损耗三维图

Fig. 6 Three dimensional reflection loss of high-entropy multiphase oxide ceramics sintered at different temperatures

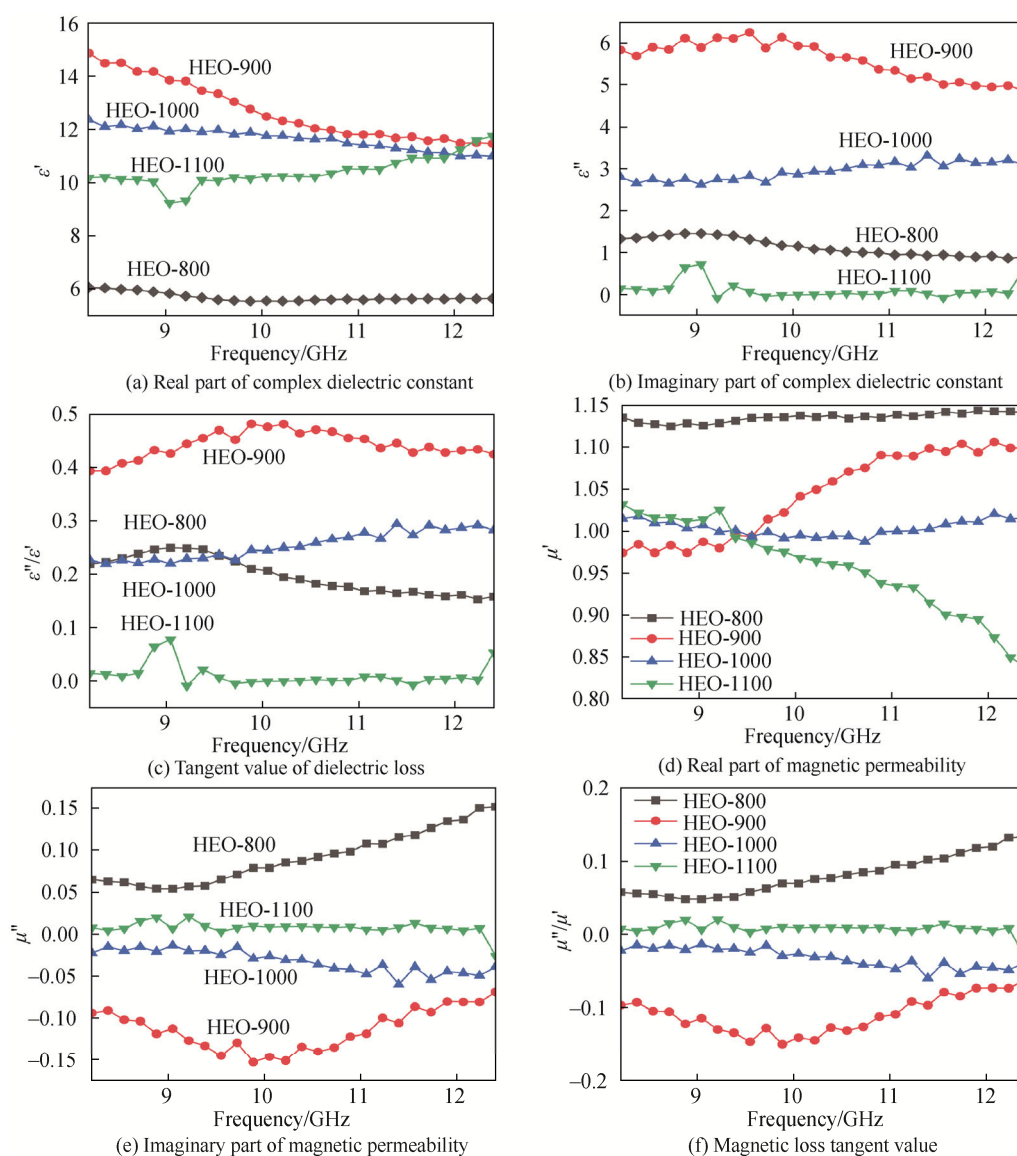


图 7 不同温度烧结的高熵复相氧化物陶瓷的电磁参数

Fig. 7 Electromagnetic parameters of high-entropy multiphase oxide ceramics sintered at different temperatures

图 8 为高熵复相氧化物陶瓷的 Cole-Cole 曲线。由图 8 可见, 各温度条件下的 Cole-Cole 曲线均呈现出半圆特征这一迹象有力佐证了 Debye 弛豫现象的存在。材料内部的缺陷(偶极子)与界面极化共同作用, 导致了在千兆赫频段的电磁波吸收中显著的极化损耗。XPS 分析可知样品中含有大量氧空位, 这些空位具有捕获电子的能力, 进而在电磁场作用下诱发偶极子极化。此外, 复相结构内固有的电荷分布非均匀性, 促成了界面极化现象的产生。综上所述, Debye 弛豫过程可归因于偶极子极化与界面极化这 2 种机制的协同作用。

当电磁入射波接触到材料表面时, 电磁波会产生反射和吸收 2 种效应, 电磁波被反射出去时, 会降低材料的吸收效果, 而良好的阻抗匹配有利于电

磁波的吸收。当阻抗匹配值无限接近于 1 时, 会使更多的电磁波进入材料内部, 能有效提高材料的吸波性能。

图 9 为不同烧结温度的样品的阻抗匹配(Z_{in}/Z_0)二维轮廓图。由图 9 可以看出, 样品 HEO-900 的 Z_{in}/Z_0 值在 0.8~1.2 范围内占据较大且集中的面积, 这表明有大量的电磁波得以穿透材料表层并深入其内部。这些电磁波在复相高熵氧化物陶瓷的介电与磁损耗机制协同作用下被有效消耗, 进而显著提升吸波效果。相比之下, 图 9a、图 9c 和图 9d 中的样品 HEO-800、样品 HEO-1000 及样品 HEO-1100 在相同 Z_{in}/Z_0 值范围内所占面积较小, 表明入射至材料内部的电磁波量减少, 吸收效能随之降低, 这一结果与前述分析相一致。

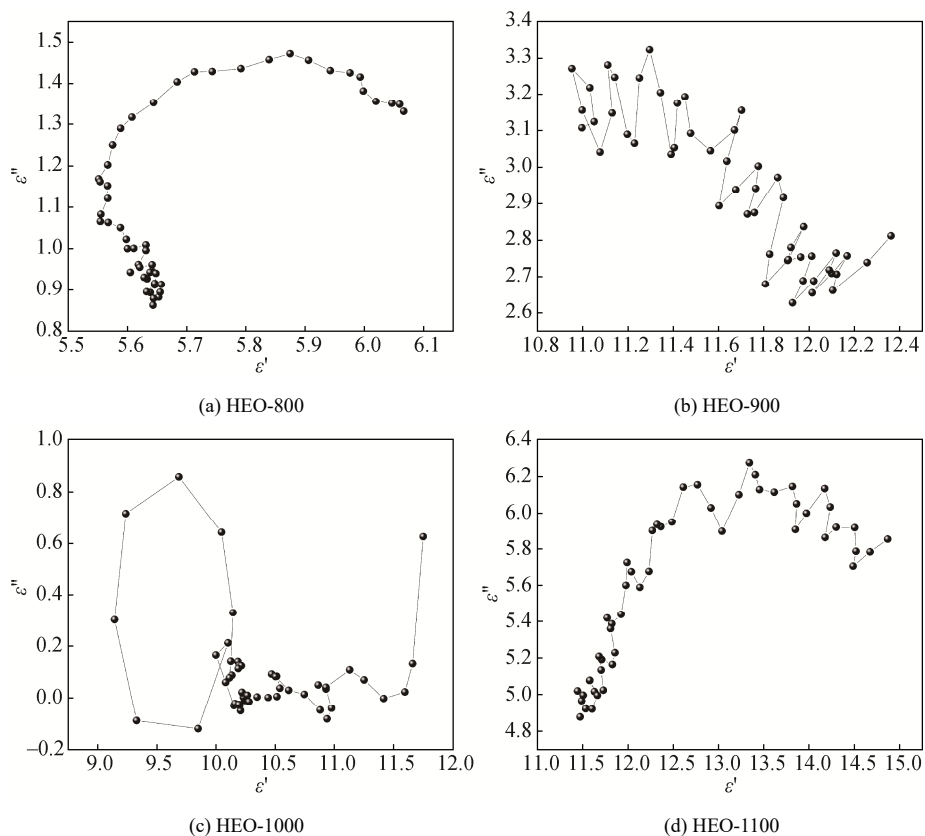


图 8 不同温度烧结的高熵复相氧化物陶瓷的 Cole-Cole 曲线

Fig. 8 Cole-Cole curves of the high-entropy multiphase oxide ceramics sintered at different temperatures

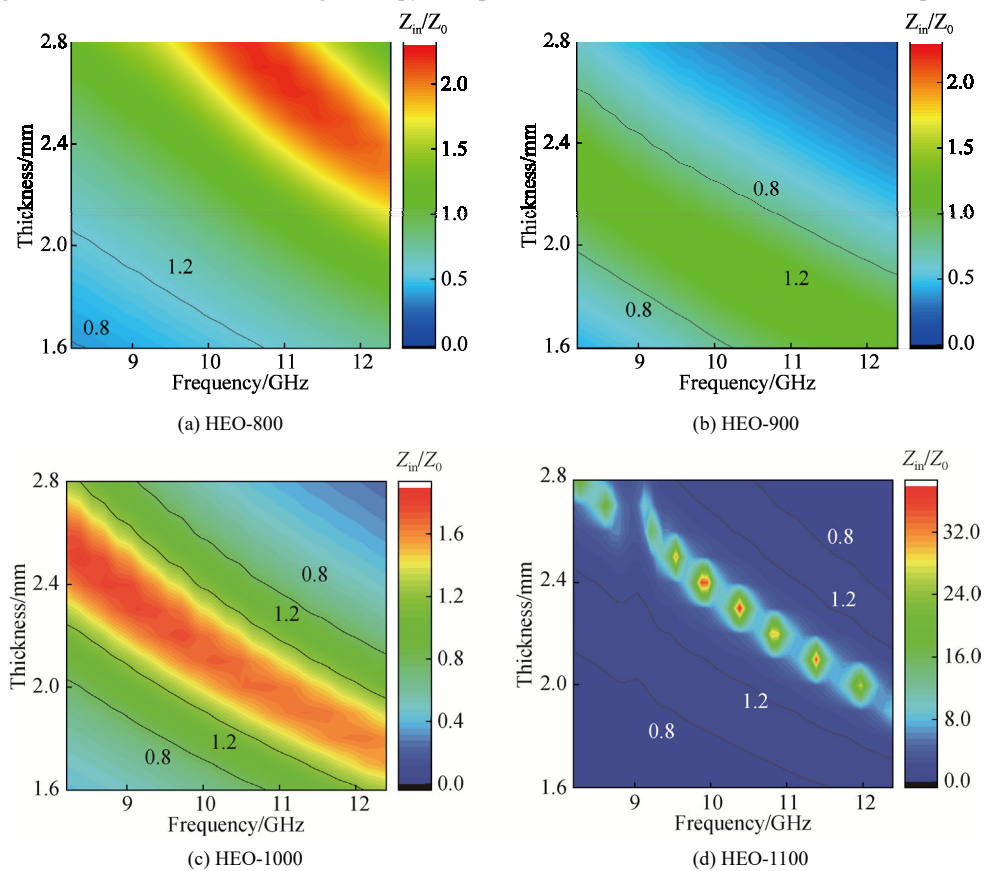


图 9 不同温度烧结的高熵复相氧化物陶瓷的阻抗匹配图

Fig. 9 Impedance matching diagram of high-entropy multiphase oxide ceramics sintered at different temperatures

3 结论

本工作采用简单的固相烧结工艺成功制备了高熵复相氧化物陶瓷($\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}$) Co_xO_y 。通过 XRD、XPS 和 TEM 分析表明所得体系具有尖晶石/岩盐型复相结构。由于 Co 元素具有多价态和多项转变的特性,在材料中容易产生氧空位,有利于电子的转移。复相结构和氧空位的存在增加了材料的介电损耗,增强了体系的界面极化和缺陷极化,显著提升电磁波的吸收能力。研究发现 900 °C 条件下烧结所得的样品 HEO-900 具有最优的吸波性能,在匹配厚度为 3.0 mm 以及频率为 9.37 GHz 处 $\text{RL}_{\min}$ 值为-36.14 dB,最佳带宽为 2.86 GHz。结果表明,具有独特尖晶石/岩盐型复相结构高熵氧化物陶瓷的制备为新型吸波材料的设计和开发提供了新的思路。

参考文献:

- [1] ZENG X J, CHENG X Y, YU R H, et al. Electromagnetic microwave absorption theory and recent achievements in microwave absorbers[J]. Carbon, 2020, 168: 606–623.
- [2] ZHAO B, DENG J S, ZHAO C X, et al. Achieving wideband microwave absorption properties in PVDF nanocomposite foams with an ultra-low MWCNT content by introducing a microcellular structure[J]. J Mater Chem C, 2020, 8(1): 58–70.
- [3] REN Y M, LI P C, QIN Z, et al. Homodispersed $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8$ heterostructure nanoparticles confined in rGO aerogels via Kirkendall effect for efficient electromagnetic interference shielding[J]. J Alloys Compd, 2024, 989: 174310.
- [4] ZHANG F, WU L J, SUN K, et al. Microwave absorption properties and mechanism analyses of core-shell structured high-entropy oxides coated with PPy[J]. J Alloys Compd, 2024, 988: 174151.
- [5] 国洪晨. (Mg、Co、Ni、Cu、Zn)O 基高熵氧化物制备及性能研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2022.
GUO Hongchen. Preparation and properties of (Mg, Co, Ni, Cu, Zn)O-based high entropy oxides[D]. Jinan: Qilu University of Technology, 2022.
- [6] DAI G H, DENG R X, YOU X, et al. Entropy-driven phase regulation of high-entropy transition metal oxide and its enhanced high-temperature microwave absorption by *in situ* dual phases[J]. J Mater Sci Technol, 2022, 116: 11–21.
- [7] BAI L, CHANG N, ZHAO M Y, et al. Broadband absorption performance of 3D-printed polyetheretherketone-based electromagnetic wave-absorbing composites[J]. Chin J Aeronaut, 2024, 37(8): 547–558.
- [8] YE Z W, WANG K J, LI X Q, et al. Preparation and characterization of ferrite/carbon aerogel composites for electromagnetic wave absorbing materials[J]. J Alloys Compd, 2022, 893: 162396.
- [9] KIM S H, LEE S Y, ZHANG Y L, et al. Carbon-based radar absorbing materials toward stealth technologies[J]. Adv Sci, 2023, 10(32): e2303104.
- [10] XU H, DENG J S, BAI Z Y, et al. Natural magnetite/coke composite: A novel promising microwave absorption material[J]. J Alloys Compd, 2023, 931: 167497.
- [11] 魏玉鹏, 朱俊志, 蔺景鹏, 等. 碳微/纳米纤维复合微波吸收材料的研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(15): 15205–15211.
WEI Yupeng, ZHU Junzhi, LIN Jingpeng, et al. Mater Rep, 2021, 35(15): 15205–15211.
- [12] QIN M, ZHANG L M, ZHAO X R, et al. Defect induced polarization loss in multi-shelled spinel hollow spheres for electromagnetic wave absorption application[J]. Adv Sci, 2021, 8(8): 2004640.
- [13] XIANG H M, XING Y, DAI F Z, et al. High-entropy ceramics: Present status, challenges, and a look forward[J]. J Adv Ceram, 2021, 10(3): 385–441.
- [14] AAMLID S S, OUDAH M, ROTTLE J, et al. Understanding the role of entropy in high entropy oxides[J]. J Am Chem Soc, 2023, 145(11): 5991–6006.
- [15] 颜邓伊, 许文举, 吉利, 等. 高熵陶瓷材料的研究进展[J]. 材料保护, 2023, 56(8): 35–49.
YAN Dengyi, XU Wenju, JI Li, et al. Mater Prot, 2023, 56(8): 35–49.
- [16] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, et al. Entropy-stabilized oxides[J]. Nat Commun, 2015, 6: 8485.
- [17] 张扬, 邹芳, 李艳国, 等. 高熵氧化物的研究进展与展望[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2022, 42(1): 30–41.
ZHANG Yang, ZOU Qin, LI Yanguo, et al. Diam Abr Eng, 2022, 42(1): 30–41.
- [18] ZHOU L, LI F, LIU J X, et al. High-entropy $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ -type oxide ceramics: A potential immobilising matrix for high-level radioactive waste[J]. J Hazard Mater, 2021, 415: 125596.
- [19] KRYSKO E, MIN L J, WANG Y, et al. Studies on the structure and the magnetic properties of high-entropy spinel oxide ($\text{MgMnFeCoNiAl}_2\text{O}_4$) [J]. APL Mater, 2023, 11(10): 101123.
- [20] MCCORMACK S J, NAVROTSKY A. Thermodynamics of high entropy oxides[J]. Acta Mater, 2021, 202: 1–21.
- [21] JIAO Y T, DAI J, FAN Z H, et al. Overview of high-entropy oxide ceramics[J]. Mater Today, 2024, 77: 92–117.
- [22] 张伟明, 向会敏, 戴付志, 等. 高熵陶瓷: 吸波材料设计新策略[J]. 宇航材料工艺, 2022, 52(2): 13–25.
ZHANG Weiming, XIANG Huimin, DAI Fuzhi, et al. Aerosp Mater Technol, 2022, 52(2): 13–25.
- [23] ZHOU Y B, SHEN X W, QIAN T, et al. A review on the rational design and fabrication of nanosized high-entropy materials[J]. Nano Res, 2023, 16(5): 7874–7905.
- [24] YAO Y G, DONG Q, BROZENA A, et al. High-entropy nanoparticles: Synthesis–structure–property relationships and data-driven discovery[J]. Science, 2022, 376(6589): eabn3103.
- [25] CHANG X, DUAN Z W, WANG D S, et al. High-entropy spinel ferrites with broadband wave absorption synthesized by simple solid-phase reaction[J]. Molecules, 2023, 28(8): 3468.
- [26] RADOŃ A, HAWELEK Ł, ŁUKOWIEC D, et al. Dielectric and electromagnetic interference shielding properties of high entropy (Zn, Fe, Ni, Mg, Cd) Fe_2O_4 ferrite[J]. Sci Rep, 2019, 9(1): 20078.
- [27] 李德鹏, 严智楷, 赵彪, 等. (Fe, Co, Ni, Cu, Zn) Cr_xO_y 高熵复相陶瓷的制备及其吸波性能[J]. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(6): 1489–1498.
LI Depeng, YAN Zhikai, BIAO Zhao, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(6): 1489–1498.
- [28] YAN Z K, LI D P, ZHANG X, et al. Dual-phase high-entropy (FeCoNiZn) V_2O_y oxides with promising microwave absorption

- properties[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(24): 36871–36879.
- [29] 范冰冰, 邱洪辰, 李梦茹, 等. 高熵陶瓷吸波材料研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(12): 3204–3214.
FAN Bingbing, QIU Hongchen, LI Mengru, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(12): 3204–3214.
- [30] ZHAO J, WANG D, JIN X, et al. Highly electro-conductive B_4C - TiB_2 composites with three-dimensional interconnected intergranular TiB_2 network[J]. *J Adv Ceram*, 2023, 12(1): 182–195.
- [31] ZHAO B, FAN B B, SHAO G, et al. Facile synthesis of novel heterostructure based on SnO_2 nanorods grown on submicron Ni walnut with tunable electromagnetic wave absorption capabilities[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(33): 18815–18823.
- [32] SHI R, ZHANG Y Y, WANG Z H. Facile synthesis of a $ZnCo_2O_4$ electrocatalyst with three-dimensional architecture for methanol oxidation[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 810: 151879.
- [33] ZHANG Y C, SHEN Y Q, DANG M M, et al. *In situ* synthesis hydrophobic Co/CoO/C nanofibers with enhanced microwave absorption[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(7): 9178–9187.
- [34] REEVES-MCLAREN N, SHARP J, BELTRÁN-MIR H, et al. Spinel-rock salt transformation in $LiCoMnO_{4-\delta}$ [J]. *Proc Math Phys Eng Sci*, 2016, 472(2185): 20140991.
- [35] WINDISCH C F Jr, EXARHOS G J, OWINGS R R. Vibrational spectroscopic study of the site occupancy distribution of cations in nickel cobalt oxides[J]. *J Appl Phys*, 2004, 95(10): 5435–5442.
- [36] ZHONG W L, PENG Q, TANG X K, et al. Mn-regulated $CuFe_2O_4$ spinel based active component continuous exsolution catalyst for long-term degradation of tetracycline[J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 343: 127104.
- [37] ZHOU X M, ZHANG X Y, WANG G Y, et al. Preparation of $(ZrTiCoNiNb)_x$ high-entropy oxide powders by microwave heating with thermal field modulation[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(22): 35544–35551.
- [38] LIU X Y, TIAN F Y, SHENG J, et al. High-entropy porous spinel ferrite @ amorphous carbon nanocomposites with abundant structural defects for wide-band electromagnetic wave absorption[J]. *Chem Eng J*, 2024, 490: 151848.
- [39] HE X Y, ZHAO Y H, CHEN R R, et al. Hierarchical $FeCo_2O_4$ @polypyrrole core/shell nanowires on carbon cloth for high-performance flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2018, 6(11): 14945–14954.
- [40] LI Y, DUAN F, LIU S L, et al. Hierarchical flower-like $Ni_3V_2O_8/Co_3V_2O_8$ composites as advanced anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Funct Mater Lett*, 2020, 13(3): 2050014.
- [41] QIAN J J, DU B, HE C, et al. Morphology-controlled preparation and tunable electromagnetic wave absorption performance of manganese dioxide nanostructures[J]. *J Am Ceram Soc*, 2022, 105(5): 3339–3352.
- [42] LI X L, BAO J, SHADIKE Z, et al. Stabilizing transition metal vacancy induced oxygen redox by Co^{2+}/Co^{3+} redox and sodium-site doping for layered cathode materials[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2021, 60(40): 22026–22034.
- [43] ZOU Y H, ZHANG W, CHEN N, et al. Generating oxygen vacancies in MnO hexagonal sheets for ultralong life lithium storage with high capacity[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(2): 2062–2071.
- [44] 高雨毅, 李千慧, 韩擎之, 等. 高温雷达吸波涂层研究进展[J]. *航空发动机*, 2024, 50(3): 17–32.
GAO Yuyi, LI Qianhui, HAN Qingzhi, et al. *Aeroengine*, 2024, 50(3): 17–32.
- [45] GAO L, ZHANG R D, WEI C K, et al. The dielectric and microwave absorption properties variation with temperature of $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ ceramics and improved microwave absorption by FSS[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(18): 26430–26437.
- [46] CHEN H, ZHAO B, ZHAO Z F, 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.
- [47] WANG J, LIU W, LUO G, et al. Synergistic effect of well-defined dual sites boosting the oxygen reduction reaction[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(12): 3375–3379.
- [48] GUAN P F, ZHANG X F, GUO J J. Assembled Fe_3O_4 nanoparticles on graphene for enhanced electromagnetic wave losses[J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 101(15): 153108.
- [49] 李天天, 夏龙, 黄小萧, 等. 介电损耗型微波吸收材料的研究进展[J]. *材料工程*, 2021, 49(6): 1–13.
LI Tiantian, XIA Long, HUANG Xiaoxiao, et al. *J Mater Eng*, 2021, 49(6): 1–13.
- [50] PU Y P, ZHANG Q W, LI R, et al. Dielectric properties and electrocaloric effect of high-entropy $(Na_{0.2}Bi_{0.2}Ba_{0.2}Sr_{0.2}Ca_{0.2})TiO_3$ ceramic[J]. *Appl Phys Lett*, 2019, 115(22): 223901.
- [51] ZHOU S Y, PU Y P, ZHANG Q W, et al. Microstructure and dielectric properties of high entropy $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.2}Sn_{0.2}Hf_{0.2}Me_{0.2})O_3$ perovskite oxides[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(6): 7430–7437.
- [52] XU Z, DU Y C, LIU D W, et al. Pea-like Fe/Fe_3C nanoparticles embedded in nitrogen-doped carbon nanotubes with tunable dielectric/magnetic loss and efficient electromagnetic absorption[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(4): 4268–4277.

Preparation and Microwave Absorption Properties of Spinel/Rock Salt $(Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})Co_xO_y$ High-Entropy Ceramics

WANG Zhongyi¹, REN Yumei¹, YANG Shuai¹, XI Tong¹, GUO Xiaoqin¹, ZHAO Biao², ZHANG Rui^{1,3}

(1. School of Material, Zhengzhou University of Aeronautics, Zhengzhou 450046, China; 2. School of Microelectronics, Fudan University, Shanghai 200433, China; 3. Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450046 China)

Extended Abstract

Introduction With the rapid development of wireless communication technology, electromagnetic waves are regarded as a main medium for energy and information transmission. Absorbing materials, as a focus of scientific research in recent years, play a key role

in effectively reducing electromagnetic radiation pollution in the environment, thereby reducing the negative effect of electromagnetic waves. The design of absorbing materials follows the principles of "thin, light, wide, and strong" to meet practical applications. At present, there are various types of absorbing materials, mainly including magnetic metals, polymer based composite materials, ferrites, and carbon-based materials. However, all the materials have their limitations. For instance, magnetic materials have a superior performance, but they have a poor oxidation resistance, which are prone to eddy current losses, thus affecting the absorption efficiency. The preparation cost of polymer-based composite materials is high, and their application fields are limited. Ferrite materials have an insufficient temperature stability and a high surface density. In addition, carbon-based materials suffer from poor impedance matching and narrow absorption frequency bands. These inherent limitations hinder a widespread applicability of absorbing materials in diverse application scenarios. Therefore, developing novel absorbing materials with superior oxidation resistance and high-temperature stability has an important practical significance.

Methods High-entropy multiphase oxide ceramics was prepared by a solid-state reaction method. In the preparation process, FeO, CoO, NiO, CuO, ZnO and Co_2O_3 as raw materials in a molar ratio of 1:1:1:1:1:5 were ground with anhydrous ethanol in a mill at 200 r/min for 8 h, and then dried at 80 °C to obtain a mixed powder. Subsequently, 8 g of the mixed powder was pressed into a round billet with a diameter of 30 mm at 10 MPa. The obtained round billet was then heated and reacted in a model BR-12N muffle furnace at different temperatures (*i.e.*, 800, 900, 1000 °C and 1100 °C) for 6 h to obtain the samples of $(\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Co}_x\text{O}_y$ high-entropy ceramics (HEO), which were named samples HEO-800, HEO-900, HEO-1000, and HEO-1100, respectively.

Results and discussion The results show that the obtained samples HEO-800, HEO-900, HEO-1000, and HEO-1100 all exhibit spinel and rock salt phases, as well as pore structures and irregular blocks. The degree of crystallization gradually increases with increasing temperature, which can be attributed to the accelerated diffusion of atoms at the interface and the gradual increase in grain size due to the presence of oxygen vacancies. The XPS analysis indicates that the high-entropy multiphase oxide ceramics sintered at different temperatures all have oxygen vacancies, and the maximum oxygen vacancies occur at 900 °C. The conductivity test shows that the sample HEO-900 has the maximum conductivity. The electromagnetic wave absorption test results reveal that the $RL_{\min}$ values of the samples HEO-800, HEO-900, HEO-1000, and HEO-1100 are -9.85, -36.14, -13.73 dB, and -4.61 dB, respectively. The sample HEO-900 obtained via sintering at 900 °C has the optimum absorbing property. Except for the sample HEO-900, the reflection loss of other samples is not high mainly due to the weak dielectric loss caused by low oxygen vacancy, while the magnetic loss is opposite to the dielectric loss. The magnetic loss and dielectric loss synergistically promote the improvement of absorption performance of the material. In addition, the impedance matching area also firstly increases and then decreases as the temperature increases. The impedance area of the sample HEO-900 is relatively large, indicating that there are more electromagnetic waves incident on the interior of the material and the absorption efficiency increases.

Conclusions The results indicated that oxygen vacancies were easily generated in $(\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Co}_x\text{O}_y$ high-entropy ceramics due to the multivalent state and multiple transformations of element Co, which was conducive to electron transfer. The presence of multiphase structure and oxygen vacancies increased the dielectric loss of the material and the interface polarization and defect polarization of the system, thus significantly improving the absorption capacity of electromagnetic waves. This study found that the sample HEO-900 sintered at 900 °C had the optimum absorption performance (*i.e.*, the $RL_{\min}$ value of -36.14 dB and an optimal bandwidth of 2.86 GHz at a matching thickness of 3.0 mm and a frequency of 9.37 GHz).

Keywords high-entropy oxide ceramics; spinel structure; rock salt structure; dielectric loss; electromagnetic wave absorption performance