第 52 卷 第 5 期：2224-2239 高电压技术 Vol.52, No.5: 2224-2239
2026 年 5 月 31 日 High Voltage Engineering May 31, 2026
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20251053

氧化锌基电工陶瓷复合材料的低碳冷烧结研究进展

廖瑞金[1]，侯欣源[1]，赵学童[1]，康晟淋[1]，王　祺[1]，张　杰[2]，任成君[2]
（1. 输变电装备技术全国重点实验室(重庆大学电气工程学院)，重庆 400044;
2. 国家电网有限公司西南分部，成都 610041）

摘　要：传统的电工陶瓷材料通常需要在 1 000 ℃以上高温条件下进行烧结制备。然而，高温烧结条件易导致功能陶瓷材料性能劣化，同时限制了陶瓷与其他材料(如聚合物、金属等)的复合应用。冷烧结工艺(cold sintering process，CSP)作为一种新兴的低碳烧结技术，可将陶瓷材料的致密化烧结温度降低到 300 ℃以下，显著降低了制备过程中的能耗与碳排放，为新型电工陶瓷材料的研发和性能优化提供了新的技术手段。该文主要综述了典型的氧化锌(ZnO)基电工陶瓷及其复合材料的低碳冷烧结研究现状，介绍了 ZnO 陶瓷的冷烧结致密化机理，着重分析了 ZnO 压敏电阻、ZnO-聚合物、ZnO-二维材料、ZnO-金属等电工陶瓷复合材料的低碳冷烧结制备工艺，以及其表现出的良好电学、光学、力学性能和独特的超疏水、晶粒各向异性和“类开关特性”等性能。研究表明，冷烧结技术在 ZnO 基电工陶瓷及其复合材料中具有广阔的应用前景，也为其他新型电工陶瓷材料的开发和性能提升提供了新的思路和参考。

关键词：冷烧结工艺；氧化锌；复合材料；碳排放；电工陶瓷

Progress of Low-carbon Cold Sintering of Zinc Oxide-based Electroceramic Ceramic Composites

LIAO Ruijin[1], HOU Xinyuan[1], ZHAO Xuetong[1], KANG Shenglin[1], WANG Qi[1], ZHANG Jie[2], REN Chengjun[2]
(1. State Key Laboratory of Power Transmission Equipment Technology (School of Electrical Engineering, Chongqing University), Chongqing 400044, China; 2. Southwest Branch, State Grid Corporation of China, Chengdu 610041, China)

Abstract：Conventional electroceramic materials are typically sintered at high temperatures above 1 000 ℃. However, such high-temperature sintering conditions often result in performance degradation of functional ceramics and restrict their compositing with other materials, such as polymers and metals. As an emerging low-temperature sintering technique, the cold sintering process (CSP) allows ceramic densification at temperatures below 300 ℃, significantly reducing energy consumption and carbon emissions during manufacturing. This method provides a novel strategy for the development and performance optimization of advanced electroceramics. This paper mainly summarizes recent advances in cold sintering of zinc oxide (ZnO) based electroceramics and their composites. First, the densification mechanism of ZnO ceramics with CSP is discussed. Then, the low-temperature sintering processes for various electroceramic composites, including ZnO varistors, ZnO-polymer, ZnO based two-dimensional material composites, and ZnO-metal are analyzed. These materials exhibit excellent electrical, optical, and mechanical properties, along with unique features such as superhydrophobicity, grain anisotropy, and switch-like behavior. The results indicate that CSP exhibits promising application in ZnO-based electroceramics and their composites, while also providing valuable insights into the design and performance enhancement of other advanced electroceramic materials.

Key words：cold sintering process; zinc oxide; composites; carbon emissions; electroceramic materials

0　引言

传统电工陶瓷的致密化通常需要在材料熔点的 50%~80%温度区间(多高于 1 000 ℃)对坯体进行高温热烧结[1]。然而，高的烧结温度会造成诸多不利影响，例如：热应力的产生、液相烧结助剂的挥发、不同相之间的反应与扩散等。高温烧结必然导致制备过程中高碳排放、高能耗等经济与环境问题。此外，低温致密化烧结能够实现陶瓷-聚合物、陶瓷-金属等多种材料体系的共烧，有望开发出一系列具有独特性能的复合陶瓷材料[2]。上述问题驱动了

基金资助项目：国家电网有限公司科技项目(5500-202399372A-2-2-ZB)。
Project supported by Science and Technology Project of SGCC (5500-202399372A-2-2-ZB).

低温致密化技术的革新，使其成为先进电工陶瓷制造领域研究的新方向。

为突破高温烧结的局限，国内外学者开发了多种新型烧结技术，如微波烧结(microwave sintering，MS)[3]、等离子体烧结(spark plasma sintering，SPS)[4]、闪烧结(flash sintering，FS)[5-6]、液相烧结(liquid phase sintering，LPS)[7]等，试图通过引入外部压力、电场或添加液相等方式，在较低温度下实现陶瓷的致密化。尽管在降低烧结温度方面取得了一定进展，但这些工艺仍需较高温度(>600 ℃)才能实现陶瓷的致密化，仍难以满足陶瓷与热敏感材料(如聚合物、低维材料、金属)的共烧需求。2016 年，宾夕法尼亚州立大学的 Clive Randall 团队提出的冷烧结(cold sintering process，CSP)工艺实现了陶瓷材料低温致密化的颠覆性突破[8]，通过在烧结过程中施加压力和液相辅助，可在 300 ℃以下完成陶瓷材料的致密化烧结，克服了传统高温烧结的弊端，显著降低了烧结能耗。以 $BaTiO_3$ 陶瓷为例，冷烧结致密化过程中消耗的能量比传统固相烧结降低了 2 个数量级[9]。目前，冷烧结工艺已广泛应用于百余种陶瓷材料，包含功能陶瓷、陶瓷基复合材料、储能电解质陶瓷等，表现出显著的工业应用潜力。

ZnO 作为一种重要的半导体材料，禁带宽度为 3.2 eV[10]，常被设计成具有非欧姆特性的压敏电阻片，用于电子设备或电力系统中的过电压防护[11-13]。另外，ZnO 陶瓷在压电材料、热电材料[14-15]、气体传感器、太阳能电池[16]等多个领域也有广泛应用。2016 年，Funahashi 等首次通过冷烧结在 126、305 ℃下制备出致密度>90%的 ZnO 陶瓷，其晶粒生长活化能仅 43 kJ/mol，远小于传统固相法的 200 kJ/mol[17]。这表明冷烧结工艺可在极低温度条件下激活 ZnO 陶瓷的致密化进程，该研究为 ZnO 基陶瓷及其复合材料的冷烧结致密化提供了理论基础和研究思路。

ZnO 压敏陶瓷作为金属氧化物避雷器(metal oxide arrester，MOA)的核心器件，拥有优异的非线性欧姆特性，能够在过电压条件下快速从高阻态切换为低阻态，从而实现对电力系统设备的保护[18-20]。自 1968 年 ZnO 压敏陶瓷问世以来，国内外研究人员从 ZnO 压敏陶瓷的配方、工艺等方面对其展开了深入研究。高电压梯度 ZnO 压敏陶瓷的应用能够显著降低避雷器的体积和重量，降低生产成本的同时提高设备运行稳定性。目前我国避雷器用 ZnO 压敏陶瓷在电压梯度和能量吸收等方面，与世界先进水平仍有较大差距。由于 ZnO 压敏陶瓷的电压梯度和能量耐受特性与单位厚度内包含的晶界数量及 ZnO 晶粒的均匀性等相关[21]，因此减小晶粒粒径、提升 ZnO 晶粒尺寸分布的均匀性，是改善 ZnO 压敏陶瓷性能的关键[22]。传统高温烧结工艺会导致 ZnO 的晶粒过生长，并存在添加剂挥发、烧结过程易开裂等问题。冷烧结作为一种低温烧结工艺，为上述问题的解决提供了新的技术路线。相较于高温烧结技术，冷烧结技术可显著抑制 ZnO 晶粒的生长，有利于实现 ZnO 基电工陶瓷材料微观结构的调控。

此外，CSP 为 ZnO 基电工陶瓷复合材料的设计开辟了新的思路。研究表明，CSP 可实现 ZnO 与聚合物[23]、二维材料[24]、金属材料[25]、C_{60}[26]、金刚石[27]等材料的复合冷烧共烧，开发出具有优异电学性能、力学性能的陶瓷复合材料。这表明冷烧结技术在 ZnO 基陶瓷复合材料的制备和新性能开发中具有广阔的应用前景，为基于晶界工程开发设计新型功能陶瓷及其复合材料提供了新的途径[28]。

本文首先综述了冷烧结 ZnO 陶瓷的致密化机理、工艺优化与性能调控方法，重点分析了液相辅助及烧结工艺参数等关键问题。通过对比分析冷烧结与传统烧结工艺在陶瓷材料微观结构、电学性能及能耗效率等方面的差异，可揭示该技术在绿色制造与新材料开发中的独特优势。然后，对冷烧结制备 ZnO 基复合陶瓷的电学、力学等性能进行了概述。最后，讨论了冷烧结 ZnO 基电工陶瓷在性能提升、工业应用方面的优势及存在的技术问题。

1 ZnO 陶瓷冷烧结机理与工艺

1.1 冷烧结机理

Guo、Maria 等以液相烧结理论为基础，结合冷烧结过程中陶瓷的显微结构演变，将冷烧结陶瓷材料的致密化过程分为 3 个阶段[8,29]，如图 1 所示。在冷烧结初始阶段，辅助液相润湿陶瓷粉体颗粒，使其表面、棱角区域发生局部溶解。在外施压力作用下，陶瓷粉体颗粒间发生相对滑动和重排，从而实现颗粒的紧密堆积[9]。同时，液相降低了颗粒间的摩擦，通过毛细管力调控颗粒空间分布，为后续晶粒生长提供了液相条件。第 2 阶段以溶解-沉淀过程为主导，随着温度升高，陶瓷颗粒在液相中的溶解度增加，但当温度进一步上升时，液相中的溶剂加速挥发，导致溶解的物质达到过饱和状态并发生沉淀，这些沉淀物填充了颗粒间的孔隙，在外施压

力作用下进一步促进了晶粒生长和材料的致密化。同时，样品孔隙率显著降低，致密化的动力学机制发生改变，最终过渡到第 3 阶段。在第 3 阶段，随着温度的持续升高和保温时间的延长，沉淀形成的中间相发生传质和再结晶。总体来看，冷烧结陶瓷的致密化机制主要体现在 3 个方面(在图 1 中分别用 ΔP、$\Delta\gamma$、Δc 代指)：1）液相在固-固界面处增强了蠕变作用，使颗粒能够更有效地重新排列；2）液-液界面处的马兰戈尼流(由液体表面张力梯度引起的传质现象)促进了物质的传输和再分布；3）固-液界面处的梯度扩散加速了原子的迁移，从而推动了颗粒间的结合和致密化。此外，外部压力引起的塑性变形也可能对致密化过程起到一定的辅助作用。这些机制的协同作用，使得冷烧结能够在较低温度下实现材料的高效致密化。

从吉布斯自由能变化的角度进行分析，在烧结初始阶段，陶瓷颗粒在液相和外部压力的共同作用下发生重排，这一过程的能耗为 Δg_1。随后，在特定压力和温度条件下，通过液相辅助的溶解-沉淀过程实现气孔的填充和晶粒的生长，其能耗为 Δg_2。在溶解-沉淀过程中，颗粒的非接触区域由于化学势较低，离子和/或原子团簇会优先向这些区域迁移，从而降低表面自由能，该过程不仅改变了晶粒的形貌和尺寸，还有效填充了气孔。相比之下，传统烧结通常在液压机压制陶瓷坯体后直接进行高温烧结，其能耗为 ΔG。经测算[30]，冷烧结总能耗($\Delta g_1+\Delta g_2$)远低于传统烧结能耗(ΔG)，具有显著节能优势。

1.2 冷烧结 ZnO 工艺流程及装置

冷烧结制备 ZnO 基复合陶瓷材料的工艺流程如图 2(a)所示。将初始粉体置于研钵中，加入辅助液相并充分研磨使初始粉体表面均匀润湿。随后将研磨好的粉体装入模具中，施加 50~500 MPa 的压强，并对模具均匀加热(≤300 ℃)。保温保压一段时间(10 min~1 h)即可制备致密的 ZnO 基陶瓷材料。

图 2(b)为典型冷烧结装置，通常由液压设备、加热模块和金属模具组成。陶瓷粉体在外施压力作用下完成颗粒重排，同时加热设备为烧结提供分子动力学条件，使陶瓷粉体在模腔中完成致密化过程。

本章系统阐述了 ZnO 陶瓷冷烧结机理与工艺，从微观结构角度分析了冷烧结条件下陶瓷的致密化机制，并基于晶粒生长活化能分析了冷烧结降低能耗的机理。实验采用的冷烧结设备具有结构简单、

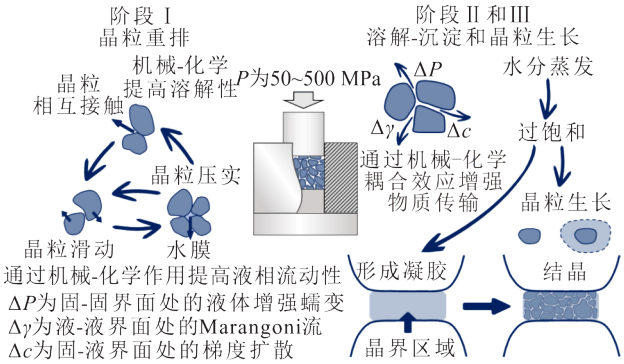
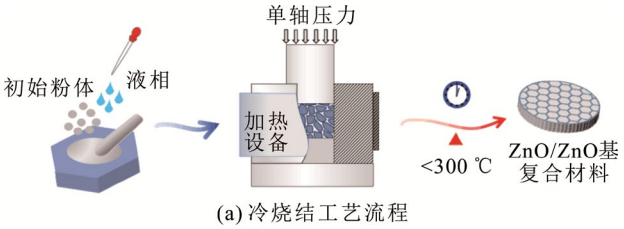
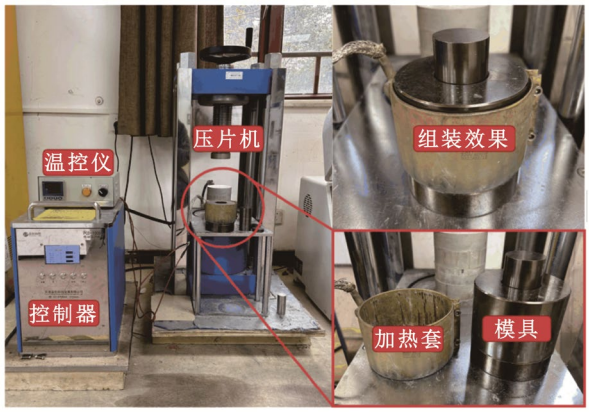


图 1 冷烧结过程微观结构和主要机理示意图

Fig.1 Schematic diagram of microstructure and primary mechanisms during the CSP



(a) 冷烧结工艺流程



(b) 冷烧结装置

图 2 冷烧结工艺流程及装置

Fig.2 Cold sintering process and equipment

操作便捷等特点，为 ZnO 陶瓷的工业化制备奠定了技术基础。

2 ZnO 陶瓷的冷烧结影响因素及能耗研究

2.1 液相对 ZnO 陶瓷致密化的影响

在冷烧结过程中，辅助液相的种类和浓度对 ZnO 陶瓷的致密化过程起着至关重要的作用。研究表明，液相中离子种类、浓度及 pH 值对冷烧结效果具有显著影响。Kang 等发现，乙酸锌溶液和乙酸溶液在冷烧结中表现出良好的致密化效果，其中乙酸锌溶液中的 CH_3COO^-和 Zn^{2+}离子通过协同作用显著提高了 ZnO 陶瓷的致密度[31]，具体而言，通过

降低液相 pH 值提高了 ZnO 颗粒的溶解性。而 Zn^{2+} 则通过增大液相与固体颗粒之间的化学势梯度，加速了冷烧结的传质过程。这种协同作用实现了 ZnO 陶瓷的高度致密化。Jabr 等进一步对比了甲酸、乙酸和柠檬酸等有机弱酸的冷烧结效果，发现甲酸和乙酸所制样品的密度较高，而柠檬酸所制样品的密度较低，这可能与柠檬酸锌络合物的高形成常数和高热稳定性有关，这些特性阻碍了冷烧结中的沉淀过程[32]。Floyd 等研究了非水溶液环境下，仅通过结晶水和吸附水进行冷烧结的可能性。结果表明，适量结晶水和吸附水对于致密化过程必不可少，且相对湿度对烧结效果有显著影响[33]。Cao 等则通过干燥的 ZnO 和 $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ 混合物实现了冷烧结，证明在无额外自由水的条件下，$Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ 的熔融作用对 ZnO 的快速传质和致密化起着关键作用[34]。表 1 总结了现有研究中不同冷烧结辅助液相对 ZnO 陶瓷性能的影响。研究结果表明，水对于冷烧结 ZnO 的致密化过程是必不可少的。辅助液相的种类和浓度对 ZnO 陶瓷的冷烧结效果具有显著影响，不同的液相或同一种液相的不同浓度可能导致不同的致密化效果。由于 CH_3COO^- 能够调节辅助液相 pH 值，促进 ZnO 的溶解过程[31]，目前乙酸及乙酸锌仍被认为是较理想的辅助液相体系。

表 1 不同辅助液相冷烧结 ZnO 陶瓷

Table 1 Cold sintering of ZnO ceramics with different assisted liquid phases

研究者	研究对象	辅助液相	致密度/%	结论
Kang[31]	乙酸锌溶液与乙酸溶液	1.66 mol/L 乙酸(pH=2)	98	pH 值能影响粉体的溶解性，但与致密化的关联性不大；CH_3COO^-和 Zn^{2+}离子是实现 ZnO 陶瓷致密化的关键
		0.53 mol/L 乙酸锌和 0.60 mol/L 乙酸(pH=5)	99	
		0.83 mol/L 乙酸锌(pH=7)	99	
		纯水(pH=7)	71	
Jabr[34]	有机弱酸对比	甲酸(2 mol/L)	约 95	甲酸既能促进 ZnO 陶瓷致密化，也能抑制晶粒生长，柠檬酸不利于 ZnO 陶瓷的冷烧结
		乙酸(2 mol/L)	约 93	
		柠檬酸(2 mol/L)	约 72	
Floyd[32]	质量分数 0.95% $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ 条件下，改变相对湿度	相对湿度 23%	86	除醋酸盐的结构结合水外，还必须有少量水被吸附到 ZnO 颗粒表面或被醋酸盐吸收，才能发生致密化
		相对湿度 43%	90	
		相对湿度 54%	96	
		相对湿度 75%	94	
		相对湿度 85%	95	
	相对湿度 85%条件下，改变传质 Zn 离子比例	质量分数 0.17% $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$	<75	提升传质 Zn 离子比例在一定程度上可促进致密化过程，过量提升传质 Zn 离子比例会造成晶粒过生长
		质量分数 0.5% $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$	<75	
		质量分数 0.65% $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$	约 82	
		质量分数 0.8% $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$	约 82	
		质量分数 0.95% $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$	约 85	
		质量分数 1.54% $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$	约 85	
Cao[33]	仅通过结晶水水合物辅助烧结	质量分数 5% $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$	98	乙酸锌水合物中的水可提供冷烧结所需液相

2.2 压强、密封条件、粒径、热处理气氛对 ZnO 陶瓷致密化的影响

压强、烧结密封条件、初始粉体的粒径以及热处理气氛等工艺参数也会对 ZnO 冷烧结过程产生显著影响。Shi 等实验结果[35]如图 3(a)所示，样品致密度随压强升高先增大后减小。对晶粒尺寸研究发现，当压强小于 1 GPa 时，随着压强增加，晶粒尺寸逐渐增大，而当压强继续上升至 2 GPa 时，晶粒尺寸逐渐减小。这表明适当的压强可促进颗粒重排和溶解，但过高的压强可能导致晶粒破碎，从而影响最终的致密化效果。ZnO 的冷烧结是一个动态过程，其中大部分辅助液相必须通过挤出或蒸发从不完全密封的模具中逸出。液相逸出的难易程度直接影响致密化效果，这主要取决于模具的密封性和外部压力、烧结温度等工艺参数。Kang 等探索了不同密封条件的冷烧结效果[31]，结果如图 3(b)所示，发现对于存在密封剂的情况，在施加压力比未密封条件低 100 MPa 即可达到完全致密。Smirnov 等进一步研究了模具密封结构和材料对密封性能的影响，发现使用双层聚四氟乙烯密封圈密封的模具制备的陶瓷效果最佳[36]。这表明适当的密封条件可以有效限制液相挥发，促进辅助液相持续作用，从而提高致密化效果。初始粉末的粒径同样是影响冷烧结效果的关键因素之一。Nur 等研究了纳米尺寸 ZnO 粉末对烧结结果的影响(如图 3(c)所示)[37]。结果表明，在其他烧结条件相同的情况下，晶粒尺寸在 40~100 nm 范围内的 ZnO 粉末相较于 20~30 nm

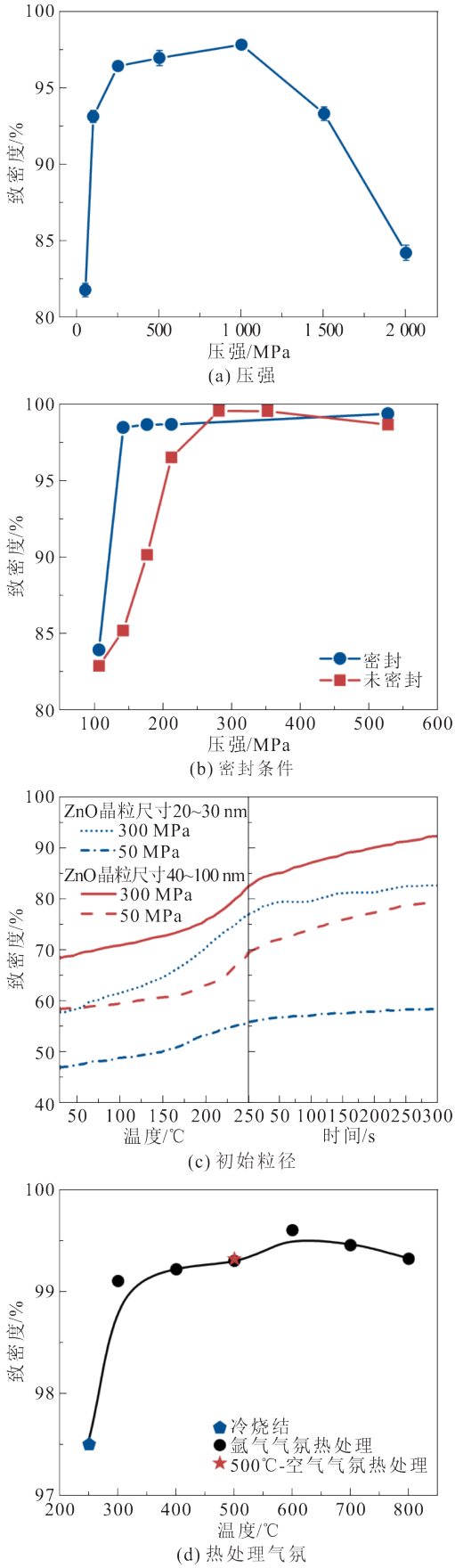


图 3 烧结条件对冷烧结 ZnO 致密化的影响

Fig.3 Effect of sintering conditions on the densification of cold-sintered ZnO

的 ZnO 粉末表现出更高的致密度，表明较大的颗粒粒径能够减少颗粒间的摩擦系数，从而有利于颗粒的重排和致密化。Yang 等通过在不同气氛下对冷烧结 ZnO 陶瓷进行热处理，发现在氩气气氛中处理的样品相较于空气气氛中处理的样品具有更好的结晶度和更低的电导率，这是由于氩气气氛有助于氧的脱附，从而增加了氧空位和锌间隙的浓度，进而影响了材料的电学性能[38]。如图 3(d)所示，冷烧结样品可达到 97.5%的致密度。在氩气气氛中 300 ℃进行热处理后观察到致密度明显提高。进一步提高热处理温度，样品致密度缓慢增加，并在 600 ℃时达到最大值 99.6%。在氩气气氛和空气中进行 500 ℃热处理可获得相近的致密度。结果表明热处理有助于进一步提高致密度，不同气氛条件热处理对 ZnO 陶瓷的致密化过程影响不大。

2.3 ZnO 陶瓷致密化烧结能耗对比

冷烧结技术具有烧结温度低的特点，在 ZnO 陶瓷烧结节能减排方面具有显著优势。为进一步探究冷烧结技术与其他烧结技术能耗的定量关系，Zhao 等探究了高致密 ZnO 陶瓷在传统固相烧结(conventional solid-phase sintering，CS)、放电等离子体烧结(SPS)、冷烧结(CSP)、等离子体辅助冷烧结(spark plasma-assisted cold sintering process，CSP-SPS)这 4 种烧结工艺下的烧结能耗[39]。

图 4(a)为不同烧结工艺制备的 ZnO 陶瓷致密度随烧结温度的变化规律。实验结果表明，所有试样的致密度均随烧结温度升高而增加。其中，冷烧结及等离子体辅助冷烧结的 ZnO 陶瓷在 300 ℃即可实现 99%的致密度。采用放电等离子体烧结与常规的固相烧结则分别需升温至 800 ℃与 1 200 ℃才能实现同等致密化效果。这一现象表明，冷烧结外施压力和液相的引入能大幅降低 ZnO 晶粒生长活化能，在更低温度下激活传质过程，实现致密化。

冷烧结、放电等离子体烧结、等离子体辅助冷烧结 3 种烧结的能耗可分为加热模具的能耗和压制粉末的做功能耗两部分，前者可通过监测制备过程中电压、电流和时间来计算，后者可通过公式 $W=Fd$ 来估算，其中 F 为力，d 为位移，即样品在冷烧前后的厚度差。F 可通过公式 $F=\sigma S$ 计算(其中 S 是样品的横截面积，σ 为压强)。结果如图 4(b)所示，冷烧结和等离子体辅助冷烧结分别只需 622.5 kJ/g 和 679.2 kJ/g 的能耗即可实现 ZnO 陶瓷的致密化，远低于传统固相烧结的 59 080 kJ/g，相较于放电等离

子体烧结 3 715.7 kJ/g 的能耗也具有较大优势。这表明冷烧结与等离子体辅助冷烧结可显著降低 ZnO 陶瓷的能耗。

本章系统探讨了冷烧结 ZnO 陶瓷的关键影响因素，包括辅助液相类型、烧结压力、密封条件、初始粉体粒径及热处理气氛。研究表明，液相的选择对 ZnO 的致密化进程影响显著。适宜的压强等参数也是 ZnO 陶瓷实现高致密度的关键因素。通过对比 4 种烧结工艺的能耗数据，进一步验证了冷烧结技术在 ZnO 陶瓷低能耗制备方面的显著优势。

3 ZnO 基电工陶瓷复合材料的冷烧结

3.1 ZnO 压敏陶瓷

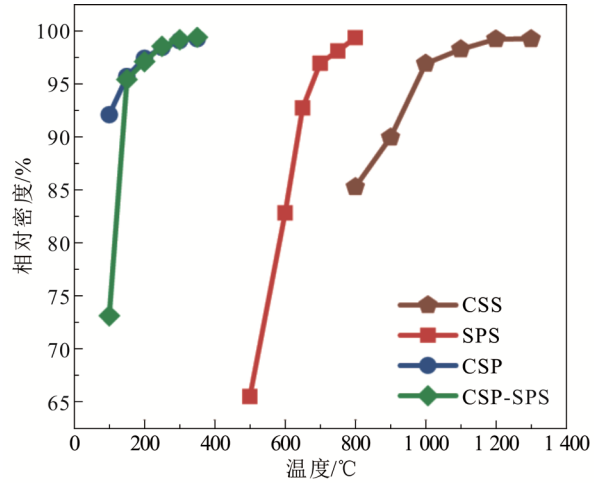
3.1.1 ZnO 压敏陶瓷的冷烧结

2020 年，Zhao 等首次将冷烧结技术应用于 ZnO 压敏陶瓷的制备中，在 300 ℃、250~300 MPa 的条件下成功制备出具有低晶粒尺寸和薄晶界的致密四元 ZnO(Zn-Bi-Mn-Co)压敏陶瓷，并与传统烧结进行了对比[20]。冷烧结和传统工艺烧结样品的制备工艺及配方如表 2 所示。ZnO 基压敏陶瓷的伏安特性如图 5(a)所示，图中 E 是施加在 ZnO 压敏陶瓷上的电压，I 为在响应电压作用下流经 ZnO 压敏陶瓷的电流。冷烧结四元配方 ZnO 压敏陶瓷电压梯度可达 3 550 V/mm，非线性系数可达 33.5。相较于相同配方传统烧结工艺制备的 ZnO 压敏陶瓷分别提升约 24.3 倍和 2.3 倍。对 A—D 样品的势垒高度 Φ 测试(如图 5(b)所示)表明，冷烧结四元配方 ZnO 压敏陶瓷具有最高的肖特基势垒高度 0.67 eV。

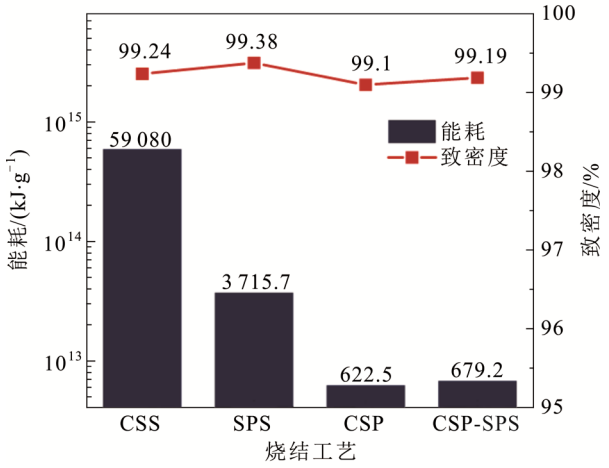
图 5(c)、(d)为样品的扫描电镜(scanning electron microscopy，SEM)图像，结果表明冷烧结显著抑制了 ZnO 晶粒的生长，使得晶粒尺寸远小于常规烧结样品。通过透视电镜(transmission electron microscope，TEM)观察和 STEM-EDS 能谱分析，冷烧结 ZnO 压敏陶瓷中观察到厚度约为(2±5) nm 的富 Bi 薄膜和沿晶界分布的(30±50) nm 的富 Bi 相。值得注意的是，这种微观结构通常仅存在于高温传统工艺烧结的 ZnO 压敏陶瓷中，而且传统工艺烧结样品中的富 Bi 相厚度更高(300~500 nm)，比冷烧结样品高出 1 个数量级(如图 5(c)、(d)所示)。

3.1.2 冷烧结 ZnO 压敏陶瓷的热处理

针对 ZnO 压敏陶瓷的冷烧结，Zhao 等进行了进一步的电性能研究[40]，发现仅通过冷烧结制备的 ZnO 压敏陶瓷泄漏电流可达 529 μA/cm^2，易造成局部热崩溃以及寿命缩减等不利影响，且过高的电压梯度会影响样品通流能力的提升，难以满足商用 ZnO 压敏陶瓷对综合电性能的需求，其主要原因是当烧结温度较低时，在晶界处会形成大量非晶相，非线性伏安特性所必须的双肖特基势垒结构性能不佳，导致电学性能较差，针对这一问题，该团队进一步提出了冷烧结-热处理工艺。



(a) 致密化程度随烧结温度的变化



(b) 能耗和致密度对比

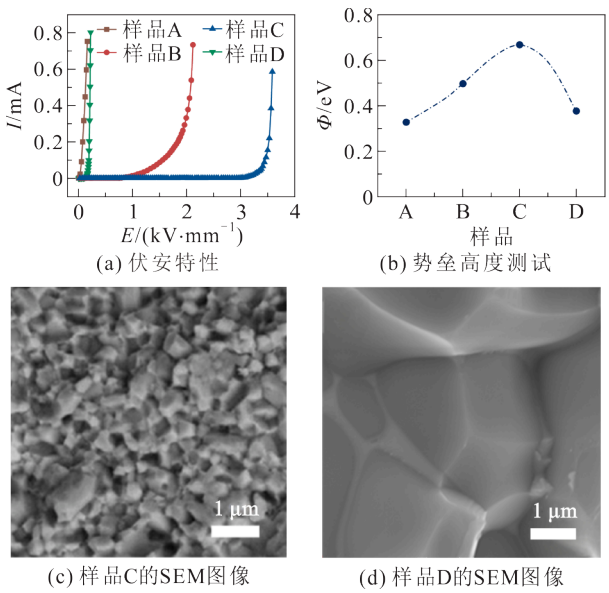
图 4 不同烧结工艺制备 ZnO 陶瓷的致密化及能耗

Fig.4 Densification and energy consumption of ZnO ceramics prepared by different sintering processes

表 2 ZnO 基压敏陶瓷的致密度及晶粒尺寸[20]

Table 2 Density and grain size of ZnO-based ceramics

样品	烧结工艺	烧结温度/℃	致密度/%	晶粒尺寸/μm
纯 ZnO(A)	冷烧结	300	98.75	1.10
ZnO-Bi-Mn(B)	冷烧结	300	99.16	0.63
ZnO-Bi-Mn-Co(C)	冷烧结	300	97.52	0.51
ZnO-Bi-Mn-Co(D)	传统烧结	1 100	95.36	6.40



(a) 伏安特性 (b) 势垒高度测试

(c) 样品C的SEM图像 (d) 样品D的SEM图像

图 5 ZnO 基压敏陶瓷的电学性能及微观形貌

Fig.5 Electrical properties and microscopic morphology of ZnO-based ceramics

图 6(a)、(b)为 ZnO 压敏陶瓷热处理前、后 SEM 图，图中 l 为 ZnO 压敏陶瓷晶粒平均尺寸。对比样品热处理前后微观结构变化的形貌图，可明显观察到热处理后晶粒生长、晶粒间孔隙数量减少、形状不规则的小颗粒消失等现象，且 850 ℃热处理后晶界处出现明显的富铋相和尖晶石结构颗粒，表明热处理工艺成功解决了 CSP 制备多元掺杂 ZnO 样品非晶相多的问题。热处理后样品的晶粒尺寸有所提升，850 ℃热处理达到 1.75 μm，但仍小于商用 ZnO 压敏陶瓷的粒径，相较于传统工艺烧结仍具有控制晶粒尺寸的优势。热处理前后 ZnO 压敏陶瓷的电性能测试如图 6(c)、(d)所示。图像表明，热处理显著提升了冷烧结 ZnO 压敏陶瓷的电性能。冷烧结-热处理 ZnO 压敏陶瓷的电压梯度随热处理温度的升高逐渐下降，非线性系数在热处理温度为 850 ℃时达到最高值 96，泄漏电流小于 0.5 μA/cm^2。

图 6(e)为不同烧结工艺制备 ZnO 压敏陶瓷的电性能[41]。基于冷烧结及其相关工艺制备的压敏陶瓷在提升电压梯度方面具有显著优势。在特定工艺条件下，可以实现电压梯度和非线性系数均优于当前国内外商用试样的效果。然而，关于冷烧结 ZnO 压敏陶瓷通流能力的研究尚属空白，因此其大电流冲击特性仍有待进一步验证。

3.2 ZnO-聚合物复合陶瓷的冷烧结

聚合物材料因其优异的理化性能，常被作为添加剂引入其他材料体系中，以调控材料的电学、力学、机械等多种性能。然而，聚合物通常热稳定性较差，难以承受传统烧结工艺制备 ZnO 陶瓷的高温。冷烧结技术凭借其低温烧结特性，有效克服了高温对陶瓷-聚合物共烧的限制，为新型复合材料的研发开辟了新的途径。

现有冷烧结 ZnO-聚合物的研究中，聚合物通常填充在 ZnO 晶粒之间形成晶界相，起到调控冷烧结传质进程、界面应力和界面缺陷的作用。聚合物的引入能够改变 ZnO 复合材料各方面性能，包括产生压敏特性、降低介电常数、改善机械性能等作用。此外，还可赋予材料诸如超疏水特性、晶粒各向异性生长等独特的性能。

3.2.1 ZnO-聚四氟乙烯复合陶瓷

1）ZnO-PTFE 复合陶瓷的压敏特性

聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene，PTFE)是一种性能优异的高分子材料，具有良好的疏水性、耐腐蚀性、绝缘性、柔韧性等性能[42]。2018 年，Zhao 等以乙酸为辅助液相，在 285 ℃条件下首次实现了 ZnO-PTFE 的复合烧结，所得样品的致密度均达到 90%以上[18]。复合材料的透射电镜、据能量色散谱(energy dispersion spectrum，EDS)图像如图 7(a)所示，PTFE 在 ZnO 晶界区域形成了一层纳米尺度的绝缘相，从而大幅提升了材料的电压梯度，并具备一定的非线性，当 PTFE 掺杂体积分数为 5%时，非线性系数 α 最高可达 7。在此基础上，Zhao 等于 2023 年将 CoO、Mn_2O_3 引入 ZnO-PTFE 基复合材料中，通过对其晶界结构的调控改善了理化性能和电学性能[43]。金属氧化物的加入显著增加了晶界电阻，从纯 ZnO 的 1.59×10^6 Ω 增加到掺杂 PTFE 和金属氧化物的 ZnO 基陶瓷的 6.21×10^{10} Ω。ZnO-PTFE 基复合材料的 J-E 测试结果如图 7(b)所示，图中 J 和 E 分别表示电流密度和电场强度。当 PTFE、CoO、Mn_2O_3 添加摩尔百分数分别为 15%、1%、0.5%时，样品的电压梯度和非线性系数分别达到 3 611 V/mm 和 13.55。

2）ZnO-PTFE 复合陶瓷电导特性的各向异性

PTFE 在晶界处的分布赋予了 ZnO-PTFE 复合材料一些独特的性能。2020 年，Beauvoir 等发现，以 PTFE 作为添加剂的冷烧结 ZnO 陶瓷表现出晶粒各向异性生长的现象[44]。图 8(a)为 PTFE 质量分数为 3%时复合材料中心区域的 SEM 图像，结果显示 ZnO 晶粒在径向方向的生长显著增加，而轴向方向

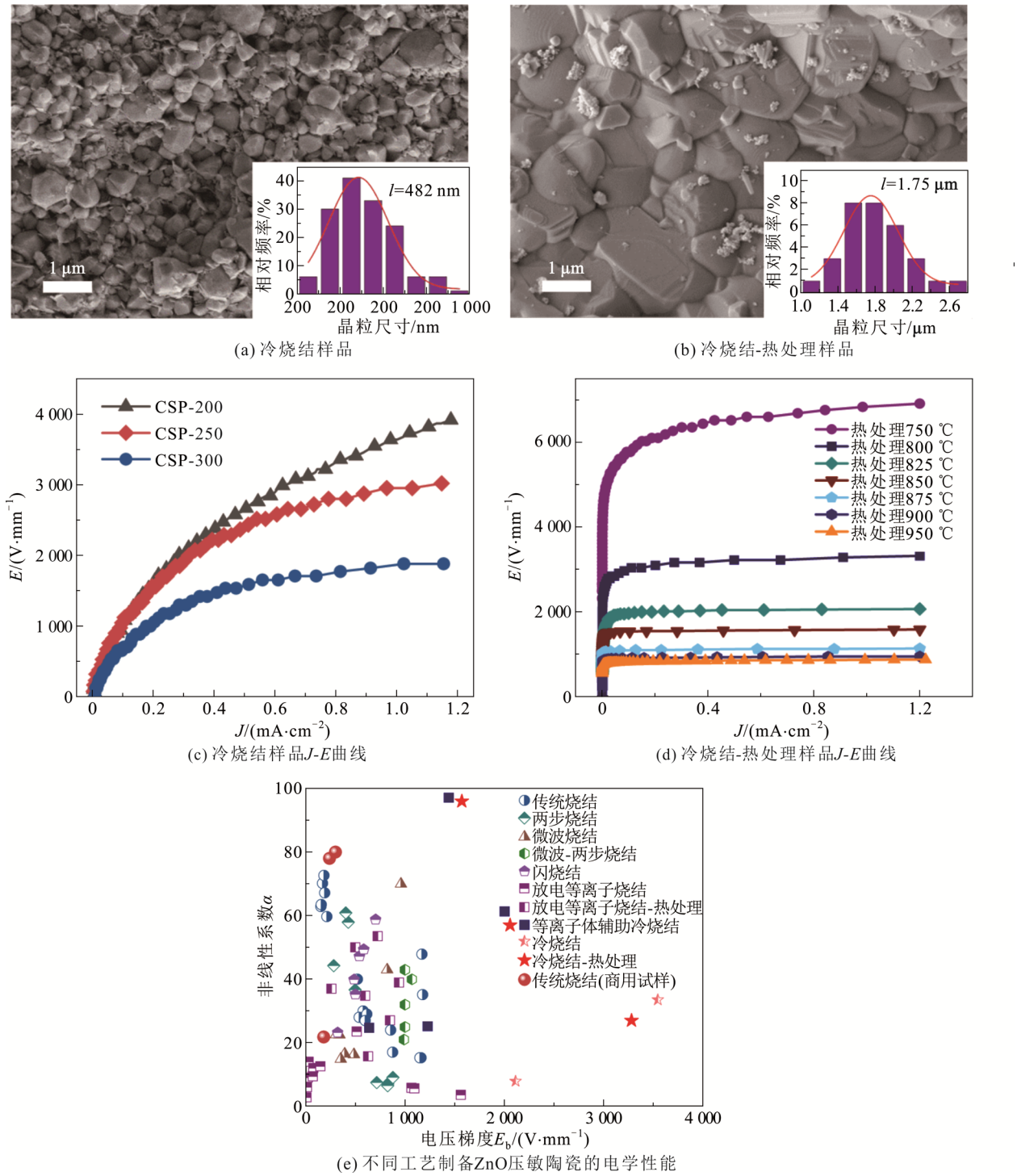


图 6 ZnO 压敏陶瓷的微观形貌及不同工艺制备 ZnO 压敏陶瓷电学性能

Fig.6 Microscopic morphology of ZnO ceramic composites and electrical properties of ZnO ceramic composites prepared by different processes

的生长受到明显抑制。在复合材料的边缘区域(如图8(b)所示)，ZnO 晶粒生长呈现由材料中心指向模具边缘的取向方式。这一现象可归因于 PTFE 对液相传质的影响。当液相较多时会从模具边缘逸出，而 PTFE 阻止了液相沿轴向方向的流动。这导致用于传质的液相在中心区域促进了径向的传质过程，在边缘区域促进了指向模具边缘方向的晶粒生长。这一现象在 Ndayishimiye 等报道的 ZnO-PDMS 复合材料中也被发现，说明聚合物在特定冷烧结条件下能够影响 ZnO 晶粒的生长方向[45]。实验结果表明，复合材料的径向电导率增加，轴向电导率降低。当 PTFE 质量分数从 0 增加到 1%时，径向/轴向电导率

比从 0.64 增加到 6.35，而后趋于稳定，这一特性有望在定向信号采集传感器、固体氧化物燃料电池等领域得到应用。ZnO 基复合陶瓷各向异性还有望实现材料在特定方向上断裂韧性的提升。

3）ZnO-PTFE 复合陶瓷的超疏水特性

此外，Zhao 等于 2023 年发现，当 PTFE 体积分数达到一定比例时，(1–x)ZnO–xPTFE(其中 x 为 PTFE 的体积分数)复合材料将呈现稳定的超疏水特性[46]。如图 9(a)所示，当 PTFE 体积分数为 40%时，静态水接触角和滑动角达到最优，分别为 162°和 7°。该样品的原子力显微镜(Atomic Force Microscope，AFM)图像如图 9(b)所示，当 PTFE 含量提高时，样品的表面粗糙度提高，表面能降低，二者协同构建了复合材料的超疏水特性。然而，当 PTFE 含量过高，体积分数达到 70%时，ZnO 晶粒会被 PTFE 包覆，导致表面粗糙度降低进而劣化超疏水性能。复合材料表现出良好的均一性，如图 9(c)所示，即使将复合材料打磨至不同厚度，其超疏水特性依然能够保持稳定，接触角保持在 157°~160°，滑动角保持在 7°~9.3°。在复合材料表面放置模拟灰尘/颗粒物的石墨粉末，在 7°倾斜角的条件下持续滴加去离子水，发现滚动的水珠能够吸附并带走石墨粉末，最终使复合材料表面恢复清洁(如图 9(d)所示)。这一特性展现出其在防覆冰、防污闪等领域具有一定的应用价值。

3.2.2 ZnO-PEEK 复合陶瓷的“类开关”效应

2021 年，Si 等将聚醚醚酮(polyetheretherketone，PEEK)粉末溶解在四氢呋喃和甲苯的混合溶液中，并在该溶液中添加 ZnO 粉末，经过机械研磨和干燥后得到 ZnO-PEEK 复合粉末[47]。然后以醋酸为液相，在 330 ℃、300 MPa 条件下制备了高于 98%致密度的复合材料。研究结果表明，PEEK 能够均匀分布在 ZnO 晶粒之间，形成纳米级的晶界结构。随着 PEEK 含量的增加，ZnO-PEEK 复合材料的晶界电阻呈现先增加后减小的变化趋势。电学性能测试表明，复合材料表现出非欧姆电阻特性，2021 年，Si 等在 ZnO-PEEK 复合材料基础上，进一步添加了 Bi_2O_3、MnO_2、Co_2O_3、Cr_2O_3 这 4 种金属氧化物作为添加剂对复合材料进行改性，进一步提高了复合材料的电压梯度和非线性系数[48]。如图 10(a)所示(图中 PEEK 含量数值均为质量分数)，复合材料的最高电压梯度可以达到 13 000 V/mm，并呈现独特的“类开关效应”。图 10(b)为复合材料晶界处的

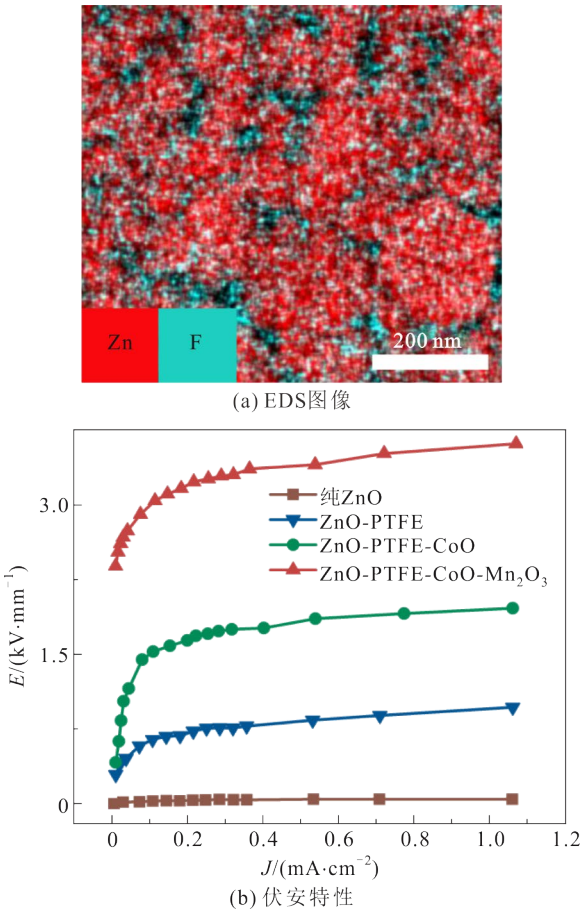
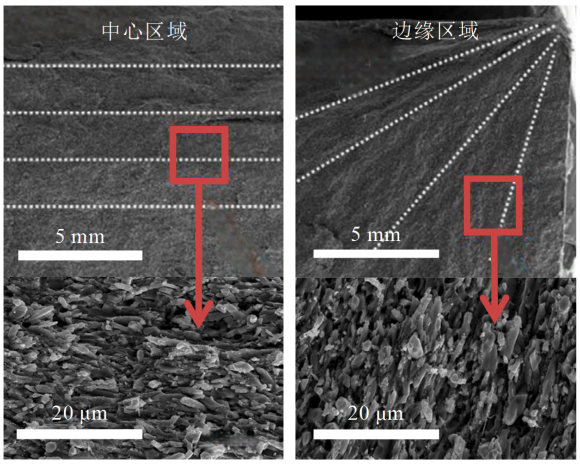


图 7 ZnO-PTFE 基复合材料的微观形貌和伏安特性

Fig.7 Microscopic morphology and voltage-current characterization of ZnO-PTFE ceramic composites

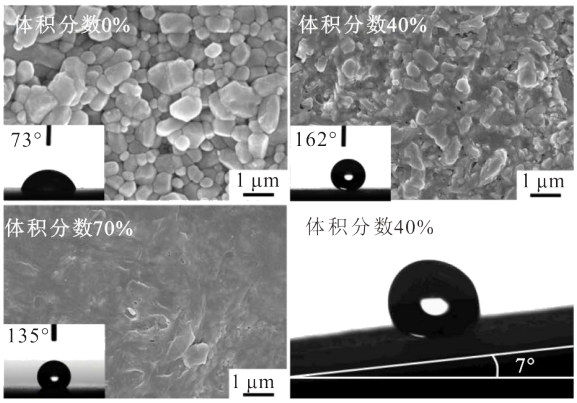


(a) 中心区域 (b) 边缘区域

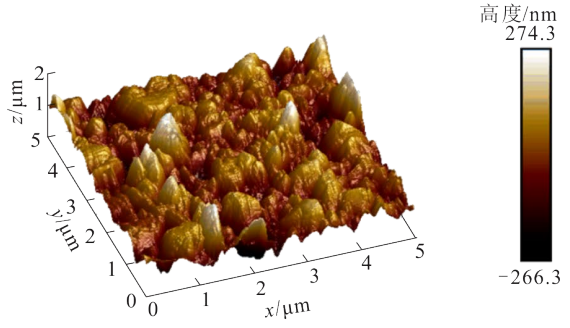
图 8 ZnO-PTFE 复合材料的 SEM 图像

Fig.8 SEM images of ZnO-PTFE composites

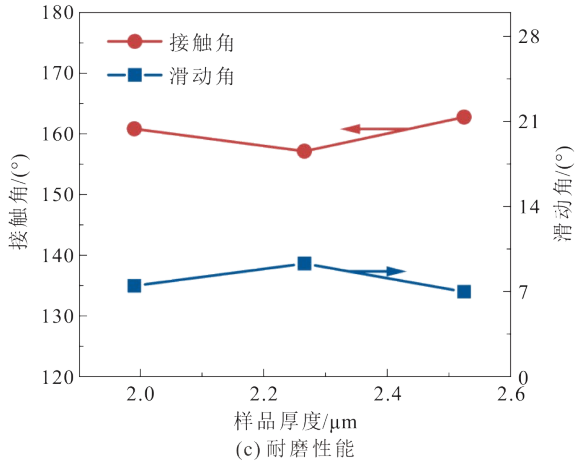
TEM 图像及其快速傅里叶变换(fast Fourier transform，FFT)分析，结果表明，复合材料形成了纳米尺度的薄晶界，且晶界处的 PEEK 提供的电荷陷阱改善了材料的电性能[20,49]。



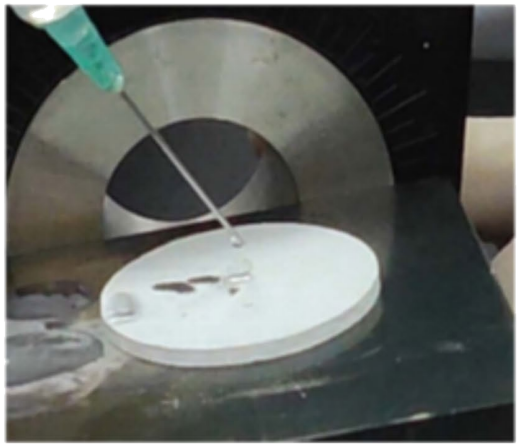
(a) 接触角和滑动角



(b) PTFE体积分数为40%



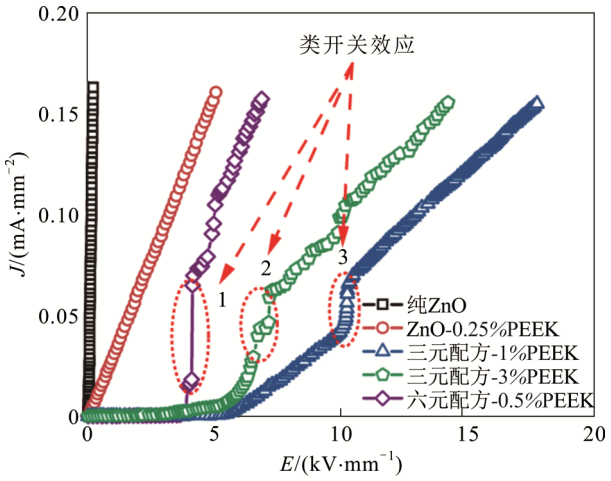
(c) 耐磨性能



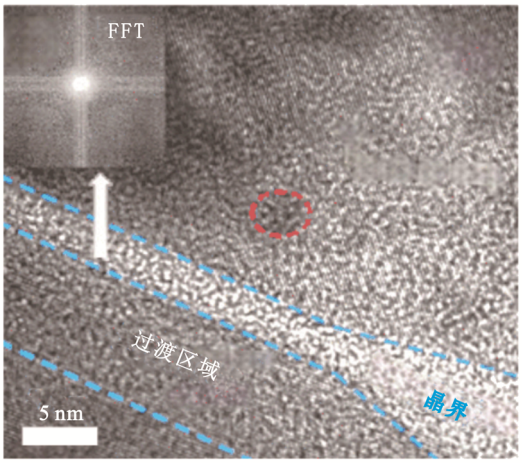
(d) 复合材料自清洁过程(倾斜角为7°)

图 9 ZnO-PTFE 复合材料的微观形貌及超疏水性能

Fig.9 Microscopic morphology and superhydrophobicity of ZnO-PTFE composites



(a) *J*-*E*曲线



(b) TEM图像及其FFT分析

图 10 ZnO-PEEK 基复合材料的“类开关”效应

Fig.10 Switch-like effect in ZnO-PEEK ceramic composites

3.2.3 ZnO-热固性聚合物

聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane，PDMS)是一种在电子、生物医学、食品等领域均有广泛应用聚合物，具有良好的成型性、化学和机械稳定性。其热分解温度在 320~450 ℃之间，远低于传统烧结工艺的烧结温度，因此难以实现 ZnO 和热固性材料的共烧结。通常 ZnO 被作为固化剂/催化剂引入热固性聚合物体系[50]。2019 年，Ndayishimiye 等成功将 ZnO 和 PDMS 实现了冷烧共烧，首次将热固性聚合物引入 ZnO 冷烧结中[45]。随着复合材料中 PDMS 含量的增加，ZnO 晶粒尺寸减小，并出现了晶粒各向异性生长的现象。图 11 为 ZnO-PDMS 复合材料的阻抗谱，图中 Z'、$|Z''|$分别表示该材料阻抗的实部及虚部绝对值。结果表明，PDMS 的加入显著增加了复合材料的阻抗，为聚合物掺杂调控 ZnO 陶瓷电学性能提供了参考。

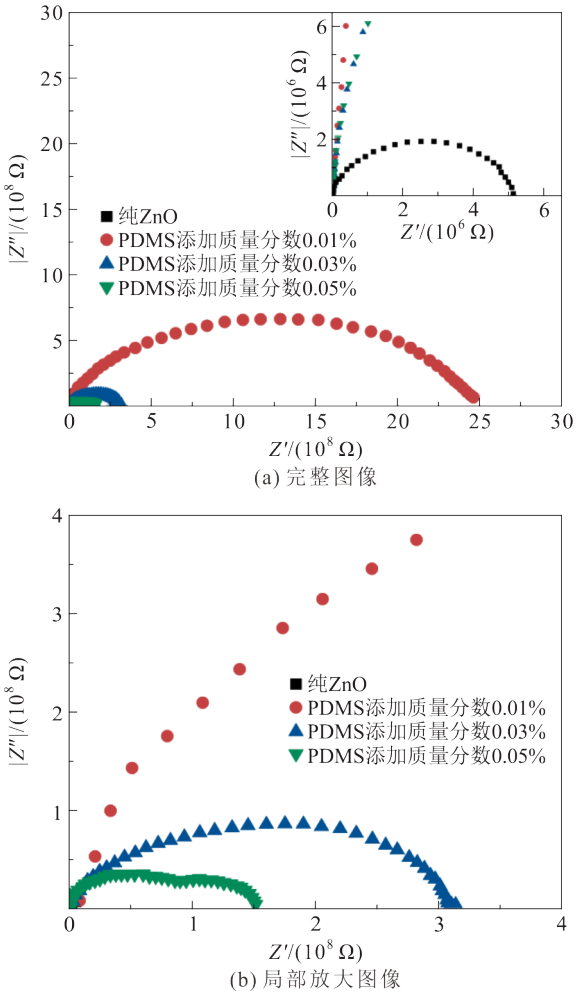


图 11 ZnO-PDMS 复合材料的阻抗谱

Fig.11 Impedance spectra of ZnO-PDMS composites

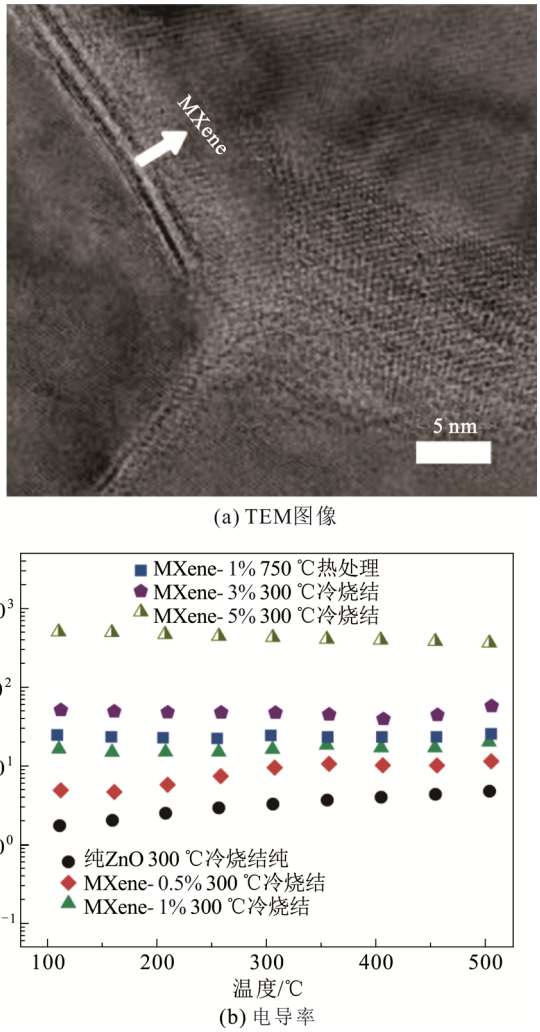


图 12 ZnO-MXene 复合材料的 TEM 图像和电导率

Fig.12 TEM images and conductivity of ZnO-MXene composites

3.3 ZnO-二维材料复合陶瓷的电导/机械特性

3.3.1 ZnO-MXene 的电导率调控

二维材料具有优异的机械、电学和化学性能，在与其他材料的复合中展现出巨大应用潜力[51-52]。通常，少量的二维材料添加即可大幅改变基体材料的机械、电学等性能[53]。然而，受限于传统陶瓷材料高温烧结的工艺条件，陶瓷-二维材料的复合烧结通常仅限于部分热稳定性良好的二维材料，且需要在惰性气体环境中烧结。

2018 年，Guo 等将一种高强度、导电的二维材料 MXene 与 ZnO 通过冷烧结实现了共烧[24]。图 12 为 ZnO-MXene 复合材料的 TEM 图像和电导率测试结果。图像显示 MXene 分布在 ZnO 晶界处，起到抑制 ZnO 晶粒生长的作用。5%质量分数 MXene 添加使得 ZnO 的电导率提升了 1~2 个数量级，同时硬度也提升了 1 倍。

3.3.2 ZnO-MoS_2 复合陶瓷的光学-机械特性

2023 年，Mamaghani 等将一种具有良好光电性能、耐磨性能的 MoS_2 纳米材料作为添加剂引入 ZnO 进行冷烧共烧，在 170 ℃、480 MPa 条件下制备了同时具有光吸收能力和一定热稳定性的 ZnO-MoS_2 复合材料[54]。图 13 为纯 ZnO 和 ZnO-MoS_2 复合材料在 200~800 nm 波长范围内对光的吸收能力对比。可以发现纯 ZnO 在紫外(UV)区域具有较强的光吸收能力，其吸收边位于 425 nm；而 ZnO-MoS_2 复合材料在全波长(200~800 nm)范围内均具备光吸收能力，这主要归因于 MoS_2 的窄带隙特性，使其在全波长范围内均具有活性。此外，从图 13 图像中可观察到 ZnO-MoS_2 复合材料出现红移现象[55]，这可能是由于 MoS_2 纳米粒子的均匀分散有效提高了复合材料的光吸收能力。

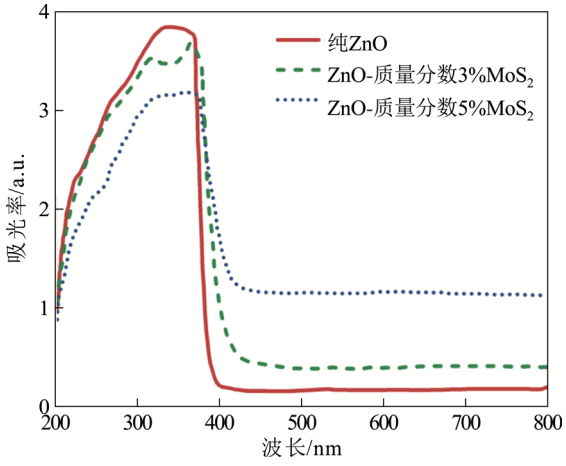


图 13 冷烧结 ZnO-MoS_2 复合材料的 DRS 光谱

Fig.13 DRS spectra of cold sintering ZnO-MoS_2 composites

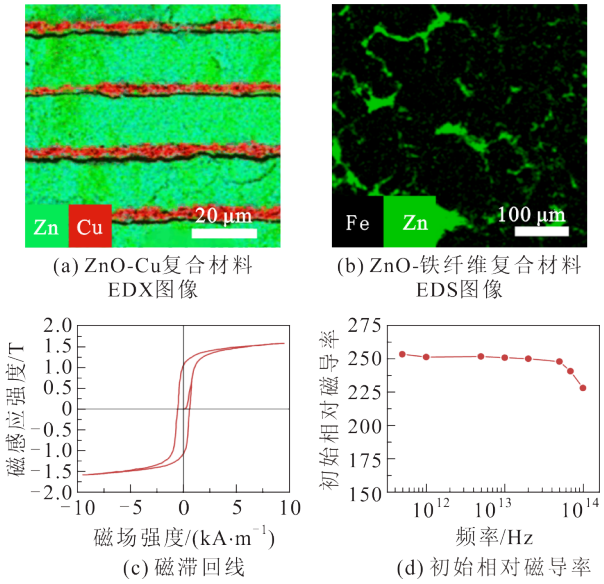


图 14 冷烧结 ZnO-Cu 复合电极材料的 EDX 图像及 ZnO-铁纤维复合材料的 EDS 图像和电磁性能

Fig.14 EDX images of cold sintering ZnO-Cu composite electrode materials and EDS images and electromagnetic properties of ZnO-Fe fiber composites

MoS_2 常被用作陶瓷基体中的固体润滑剂，以改善陶瓷材料的机械性能，并降低材料的摩擦系数和磨损率。Mamaghani 等报道的冷烧结 ZnO-MoS_2 复合材料表现出优异的机械性能[56]，其硬度达到了 2.22 GPa，断裂韧性达到了 2.33 MPa，同时耐磨度也提高了 23%，这主要归因于 MoS_2 纳米颗粒具有光滑的表面，能够有效改善复合材料的摩擦性能。

3.4 ZnO-金属界面调控

金属在传统陶瓷烧结工艺所需的高温条件下，难以精确控制其氧化和还原反应，且通常与陶瓷材料具有显著的热膨胀系数差异。因此，陶瓷-金属共烧对于传统工艺而言是一项极具挑战性的难题。目前，这一难题虽然可以通过采用气氛烧结、施加保护涂层等手段加以改善，但仍然存在成本较高、性能易劣化等问题。针对上述挑战，冷烧结技术为陶瓷-金属共烧提供了全新的解决方案。

电极材料的多层结构通过交替堆叠金属电极和陶瓷层形成连续的导电通路，同时减少单一金属层的缺陷，显著降低了电极的等效串联电阻(equivalent series resistance，ESR)，确保了电荷的高效传输。2019 年，Beauvoir 等在 260 ℃、200 MPa 条件下，通过 Cu、Fe 和 Al 与 ZnO 共烧，成功制备了多层高导电电极材料[25]。首先采用厚膜工艺，并使用聚丙烯碳酸酯(poly propylene carbonate，PPC)作为粘合剂将 ZnO 和金属材料进行组装。随后，在低温 N_2-H_2 气氛下，PPC 得以分解并去除，同时有效抑制了 Cu、Fe 和 Al 的氧化。研究结果表明，ZnO-Cu 复合电极材料的电导率最高，其串联等效电阻仅为 6.50 MΩ/sq。图 14(a)为冷烧结 ZnO-Cu 复合材料的能量色散 X 射线光谱(energy dispersive X-Ray spectroscopy，EDX)图像。图像表明，ZnO 和 Cu 界面并未出现相互扩散现象。

2023 年，Neamtu 等将铁纤维和铁粉末作为铁磁相与 ZnO 进行冷烧共烧，得到一种新型软磁复合材料[57]。图 14(b)、(c)、(d)表明，当铁纤维基体中 ZnO 的质量分数达到 20%时，即可形成连续的绝缘层。这一结构可以显著抑制高频条件下的涡流损耗。复合材料的饱和磁感应强度(B_s)和最大相对磁导率(μ_{rmax})分别可达 1.58 T 和 824，均显著高于传统软磁复合材料。如图 14(d)所示，ZnO-铁纤维复合材料的初始相对磁导率可达 250 以上，这是由于铁纤维作为基体改善了复合材料的孔隙率[58]。此外，复合材料还具有稳定的初始相对磁导率，在 5 kHz 以内均未出现初始相对磁导率的明显下降。上述特性展现出 ZnO-铁纤维复合材料在高频电力电子器件中具有广阔的应用前景。

3.5 ZnO-C_{60}/金刚石

C_{60} 在高于 500 ℃的空气或氧气中会发生氧化，因此在不破坏 C_{60} 物相结构的情况下实现陶瓷与 C_{60} 的复合烧结极具挑战性。2022 年，Guo 等在 300 ℃、250 MPa 的条件下，使用乙酸为液相，成功制备了致密度超过 95%的 ZnO-C_{60} 复合材料[26]。

图 15(a)为复合材料的显微结构图(图中 Z 表示 ZnO 晶粒，C 表示位于 ZnO 晶界处的 C_{60} 分子)，从图中可清晰观察到 C_{60} 分子，并在 ZnO 晶界形成了小于 10 nm 的 C_{60} 薄层。C_{60} 分子的引入改变了 ZnO 陶瓷的界面结构，进而提升了复合材料的电性能。当 C_{60} 质量分数为 1%时，复合材料达到了 2 100 V/mm 的电压梯度和 8.5 的非线性系数。有限元分析结果表明，ZnO 和 C_{60} 界面处的电流密度更高，证明了 ZnO 和 C_{60} 的冷烧共烧可以实现对 ZnO 界面性能的调控。

Yan 等将纳米金刚石与 ZnO 冷烧共烧，提供了一种通过在 ZnO 陶瓷内部引入内部应力的新型陶瓷制备策略[27]。ZnO-纳米金刚石复合材料相较于纯 ZnO 陶瓷具有更高的机械强度，最大弯曲强度接近 164 MPa，比纯 ZnO 提高了 234%。此外，复合材料的维氏硬度也显著提升至 5.5 GPa。图 15(b)总结了纳米颗粒改性陶瓷材料机械性能的效果，图中 H_0、H_C 分别表示改性前后材料的维氏硬度；σ_0、σ_C 分别表示材料改性前后的抗弯强度。可以看出纳米金刚石对于 ZnO 复合材料机械性能的提升效果尤为显著。

本章介绍了基于冷烧结技术的多种 ZnO 基复合材料的研究现状。在各类体系中，ZnO 压敏陶瓷研究较为成熟，其电压梯度与非线性系数显著优于传统陶瓷材料，具备工业化应用潜力，但通流能力仍需系统验证；ZnO-聚合物复合材料(如 PTFE、PEEK、PDMS)表现出优良的超疏水性、电导各向异性及“类开关效应”等独特功能，在柔性电子材料与自清洁材料领域前景广阔。其他体系也分别在光学性能、电导特性、磁性能与机械性能等方向实现了性能提升。目前，冷烧结 ZnO 基复合材料整体仍面临工业化应用瓶颈，未来研究需聚焦界面精准调控、规模化制备及性能优化等问题，以推动冷烧结技术的商业化应用进程。

4 结论

冷烧结作为一种新型的低碳烧结工艺，为 ZnO 陶瓷及其复合材料的制备提供了全新的技术方案。与传统高温烧结相比，冷烧结工艺通过液相辅助传质、外施压力协同及溶解-沉淀机制，在低温(≤300 ℃)条件下实现了 ZnO 的高效致密化，降低了制备过程中的能耗和碳排放，其单位质量能耗可降至传统固相烧结的 1%，展现出显著的节能与环保优势。冷烧结 ZnO 的致密化过程高度依赖于辅助液相的 pH 值、离子浓度及外施压力等参数，通过优化这些条件可实现致密度的进一步提升。此外，模具密封条件、初始粉体粒径等因素也对冷烧结过程具有重要影响，工艺调控是实现高性能 ZnO 陶瓷的关键。

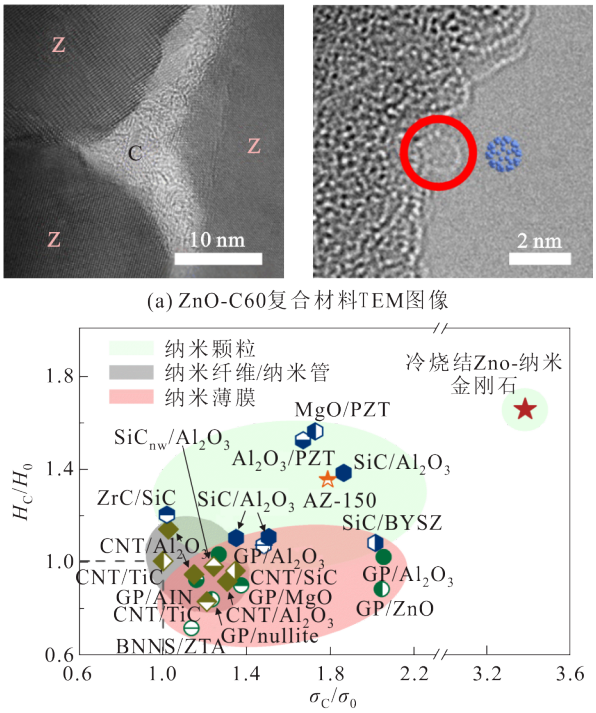


图 15 ZnO-C_{60} 微观形貌及 ZnO-纳米材料复合样品的机械性能

Fig.15 ZnO-C_{60} microscopic morphology and mechanical properties of ZnO-nanomaterial composites

冷烧结能够有效控制 ZnO 晶粒的生长，这使得基于冷烧结制备的 ZnO 压敏陶瓷在电学性能提升方面展现出显著优势。冷烧结金属氧化物掺杂 ZnO 压敏陶瓷在经过热处理后实现了电压梯度和非线性系数的显著提高，但目前对于综合电性能的研究仍不够全面。冷烧结技术成功突破了传统高温共烧的局限，实现了 ZnO 与聚合物(如 PTFE、PEEK、PDMS)、二维材料(如 MXene、MoS_2)、金属(如 Cu、Fe)及功能材料(如 C_{60}、纳米金刚石)的复合烧结。需要特别指出的是，ZnO-聚合物复合材料展现出超疏水特性、晶粒各向异性生长和“类开关效应”的独特性能。冷烧结不仅为 ZnO 基材料的性能调控提供了新思路，还拓宽了其在压敏电阻、柔性电子、光电传感等领域的应用潜力。

尽管冷烧结技术在 ZnO 基电工陶瓷材料领域展现出良好的应用前景，但仍面临以下挑战：

1）机理与模型研究亟待深化。当前对冷烧结过程中的传质机制、界面反应、晶界演化等基础科学问题的理解仍不充分，尤其是多相复合材料中的相互作用机制尚不明确。未来需结合原位表征技术、分子动力学模拟与多物理场建模，量化烧结驱动力，揭示低温致密化的本质，为材料设计与工艺优化提供理论支撑。

2）材料长期性能与可靠性需系统评估。冷烧结实现了 ZnO 与部分耐热性差材料(如聚合物、C60 等)的复合烧结，但复合材料在面临复杂环境及严苛电气条件下的长期热稳定性与界面结合强度尚未得到充分研究。未来应加强对其服役性能与失效机理的研究，建立可靠性评价体系，推动其在实际工程中的应用。

3）规模化制备与产业化应用仍面临瓶颈。当前冷烧结 ZnO 基复合材料的研究多处在实验室研究阶段，仍需进一步进行性能优化以实现产业化应用，另外，现有冷烧结设备多在实验室应用，还有待开发适用于批量生产的专用设备。

综上所述，冷烧结技术不仅为 ZnO 基电工陶瓷材料的低温、低碳制备提供了有效途径，也为新型多功能陶瓷复合材料的设计与开发开辟了广阔空间，成为推动陶瓷材料可持续发展的重要技术方向。

参考文献 References

[1] RAHAMAN M N. Sintering of ceramics[M]. Boca Raton, USA: CRC Press, 2007.

[2] 孟鹏飞，殷 越，缪 奎，等. 配方体系与烧结工艺对避雷器压敏电阻宏观性能的影响机制[J]. 高电压技术，2024，50(8)：3616-3624.
MENG Pengfei, YIN Yue, MIAO Kui, et al. Influence mechanism of formulation system and sintering process on macroscopic properties of ZnO varistors[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(8): 3616-3624.

[3] DORNER-REISEL A, SCHÖPS S, LENK A, et al. Microstructural comparison of conventional and microwave sintered $BaTiO_3$[J]. Advanced Engineering Materials, 2007, 9(5): 400-405.

[4] MINIAJLUK-GAWEŁ N, BOULESTEIX R, DEREŃ P J. Influence of the synthesis method on microstructural features of Ba_2MgWO_6 ceramics sintered by SPS[J]. Materials Today Communications, 2022, 33: 104273.

[5] COLOGNA M, RASHKOVA B, RAJ R. Flash sintering of nanograin zirconia in < 5 s at 850℃[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(11): 3556-3559.

[6] DANCER C E J. Flash sintering of ceramic materials[J]. Materials Research Express, 2016, 3(10): 102001.

[7] KIMURA T, DONG Q, YIN S, et al. Synthesis and piezoelectric properties of Li-doped $BaTiO_3$ by a solvothermal approach[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33(5): 1009-1015.

[8] GUO J, GUO H Z, BAKER A L, et al. Cold sintering: a paradigm shift for processing and integration of ceramics[J]. Angewandte Chemie, 2016, 128(38): 11629-11633.

[9] HEIDARY D S B, LANAGAN M, RANDALL C A. Contrasting energy efficiency in various ceramic sintering processes[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(4): 1018-1029.

[10] GUPTA T K. Application of zinc oxide varistors[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1990, 73(7): 1817-1840.

[11] 武康宁，程卓林，李 柔，等. 现代稳定型氧化锌压敏陶瓷的直流老化研究进展[J]. 高电压技术，2024，50(2)：621-633.
WU Kangning, CHENG Zhuolin, LI Rou, et al. Research progress in DC aging of modern stable ZnO varistor ceramics[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(2): 621-633.

[12] MATSUOKA M, MASUYAMA T, IIDA Y. Voltage nonlinearity of zinc oxide ceramics doped with alkali earth metal oxide[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1969, 8(10): 1275-1276.

[13] 王 超，杨兰均，张宏涛，等. 直流可控避雷器用并联可控间隙电弧的维持规律[J]. 高电压技术，2023，49(4)：1675-1684.
WANG Chao, YANG Lanjun, ZHANG Hongtao, et al. Arc maintenance law of controllable parallel gap for DC controllable arrester[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(4): 1675-1684.

[14] OHTAKI M, TSUBOTA T, EGUCHI K, et al. High-temperature thermoelectric properties of $(Zn_{1-x}Al_x)O$[J]. Journal of Applied Physics, 1996, 79(3): 1816-1818.

[15] NANTO H, MINAMI T, TAKATA S. Zinc-oxide thin-film ammonia gas sensors with high sensitivity and excellent selectivity[J]. Journal of Applied Physics, 1986, 60(2): 482-484.

[16] BOSCHLOO G, EDVINSSON T, HAGFELDT A. Dye-sensitized nanostructured ZnO electrodes for solar cell applications[M]//SOGA T. Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion. Boston, USA: Elsevier, 2006: 227-254.

[17] 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]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, 100(2): 546-553.

[18] 何金良，刘 俊，胡 军，等. 电力系统避雷器用 ZnO 压敏电阻研究进展[J]. 高电压技术，2011，37(3)：634-643.
HE Jinliang, LIU Jun, HU Jun, et al. Development of ZnO varistors in metal oxide arrestors utilized in ultra high voltage systems[J]. High Voltage Engineering, 2011, 37(3): 634-643.

[19] CLARKE D R. Varistor ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(3): 485-502.

[20] ZHAO X T, LIANG J, SUN J J, et al. Cold sintering ZnO based varistor ceramics with controlled grain growth to realize superior breakdown electric field[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(1): 430-435.

[21] 王超凡，何俊佳，张小旋，等. 包覆形成的核壳结构对 ZnO 压敏电阻的改性机制[J]. 高电压技术，2023，49(1)：215-225.
WANG Chaofan, HE Junjia, ZHANG Xiaoxuan, et al. Modification mechanism of ZnO varistor by core-shell structure formed by coating[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(1): 215-225.

[22] 程 宽，赵洪峰，周远翔. Y_2O_3、Ga_2O_3 和 B_2O_3 共掺杂对 ZnO 压敏电阻微观结构和电气性能的影响[J]. 高电压技术，2023，49(11)：4707-4716.
CHENG Kuan, ZHAO Hongfeng, ZHOU Yuanxiang. Effect of Y_2O_3, Ga_2O_3 and B_2O_3 Co-doping on microstructure and electrical properties of ZnO varistors[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(11): 4707-4716.

[23] ZHAO X T, GUO J, WANG K, et al. Introducing a ZnO-PTFE (polymer) nanocomposite varistor via the cold sintering process[J]. Advanced Engineering Materials, 2018, 20(7): 1700902.

[24] GUO J, LEGUM B, ANASORI B, et al. Cold sintered ceramic nanocomposites of 2D MXene and zinc oxide[M]. Stanford, USA: Jenny Stanford Publishing, 2023: 609-623.

[25] DE BEAUVOIR T H, DURSUN S, GAO L S, et al. New opportunities in metallization integration in cofired electroceramic multilayers by the cold sintering process[J]. ACS Applied Electronic Materials, 2019, 1(7): 1198-1207.

[26] 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.

[27] YAN P, SI M M, LIU Y P, et al. Large internal stress induced nonlinear current-voltage behavior in nanodiamond strengthened ZnO ceramics[J]. Nature Communications, 2024, 15(1): 9812.

[28] LI Y C, ZHAO X T, KANG S L, et al. Recent progress of cold sintering process on functional ceramic materials[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2023, 34(31): 2105.

[29] MARIA J P, KANG X Y, FLOYD R D, et al. Cold sintering: current status and prospects[J]. Journal of Materials Research, 2017, 32(17): 3205-3218.

[30] GUO H Z, BAKER A, GUO J, et al. Cold sintering process: a novel technique for low-temperature ceramic processing of ferroelectrics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99(11): 3489-3507.

[31] KANG X Y, FLOYD R, LOWUM S, et al. Mechanism studies of hydrothermal cold sintering of zinc oxide at near room temperature[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 102(8): 4459-4469.

[32] FLOYD R D JR, LOWUM S, MARIA J P. Cold sintering zinc oxide with a crystalline zinc acetate dihydrate mass transport phase[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(31): 15117-15129.

[33] CAO M, HONG W B, YANG X D, et al. Densification mechanism of ZnO ceramics prepared by cold sintering with molten zinc acetate dihydrate as the transient liquid medium[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2023, 43(16): 7524-7532.

[34] JABR A, FANGHANEL J, FAN Z M, et al. The effect of liquid phase chemistry on the densification and strength of cold sintered ZnO[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2023, 43(4): 1531-1541.

[35] SHI Y, HUANG Z Y, CHEN J J, et al. Fine-grained ZnO ceramic fabricated by high-pressure cold sintering[J]. Ceramics International, 2022, 48(20): 30517-30523.

[36] KAMANI M, YOURDKHANI A, POURSALEHI R, et al. Studying the cold sintering process of zinc ferrite as an incongruent dissolution system[J]. International Journal of Ceramic Engineering & Science, 2019, 1(3): 125-135.

[37] NUR K, MISHRA T P, DA SILVA J G P, et al. Influence of powder characteristics on cold sintering of nano-sized ZnO with density above 99%[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(4): 2648-2662.

[38] 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]. Ceramics International, 2018, 44(16): 20570-20574.

[39] ZHAO X T, XIAO Y J, KANG S L, et al. Comparative study on energy efficiency and densification of ZnO ceramics using various sintering processes[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2023, 34(26): 1798.

[40] WANG Q, ZHAO X T, XIAO Y J, et al. Cold sintering of large-sized ZnO varistor ceramics: unlocking superior non-ohmic behavior and breakdown strength via targeted thermal treatment[J]. Rare Metals, 2025: 1-16.

[41] KANG S L, ZHAO X T, WANG Q, et al. Ultrahigh voltage-gradient ZnO-based varistor ceramics via hybrid cold sintering/spark plasma sintering and post-annealing process[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2025, 14(5): 9221065.

[42] HANFORD W E, JOYCE R M. Polytetrafluoroethylene[J]. Journal of the American Chemical Society, 1946, 68(10): 2082-2085.

[43] XIAO Y J, YANG Y, KANG S L, et al. Cold-sintered ZnO ceramic composites Co-doped with polytetrafluoroethylene and oxides[J]. Molecules, 2023, 29(1): 129.

[44] DE BEAUVOIR T H, TSUJI K, ZHAO X T, et al. Cold sintering of ZnO-PTFE: utilizing polymer phase to promote ceramic anisotropic grain growth[J]. Acta Materialia, 2020, 186: 511-516.

[45] NDAYISHIMIYE A, GRADY Z A, TSUJI K, et al. Thermosetting polymers in cold sintering: the fabrication of ZnO-polydimethylsiloxane composites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(5): 3039-3050.

[46] ZHAO X T, YANG Y, CHENG L, et al. Cold sintering process for fabrication of a superhydrophobic ZnO-polytetrafluoroethylene (PTFE) ceramic composite[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2023, 12(9): 1758-1766.

[47] 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 Materialia, 2021, 215: 117036.

[48] 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]. Composites Part B: Engineering, 2021, 226: 109349.

[49] GIANTS T W. Crystallinity and dielectric properties of PEEK, poly (ether ether ketone)[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1994, 1(6): 991-999.

[50] 周 莉，张建中，吴海艳. 纳米 ZnO/不饱和聚酯复合材料固化反应的研究[J]. 现代塑料加工应用，2013，25(1)：10-12.
ZHOU Li, ZHANG Jianzhong, WU Haiyan. Curing reaction of Nano-ZnO/unsaturated polymer resin composites[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2013, 25(1): 10-12.

[51] GUPTA A, SAKTHIVEL T, SEAL S. Recent development in 2D materials beyond graphene[J]. Progress in Materials Science, 2015, 73: 44-126.

[52] MAS-BALLESTÉ R, GÓMEZ-NAVARRO C, GÓMEZ-HERRERO J, et al. 2D materials: to graphene and beyond[J]. Nanoscale, 2011, 3(1): 20-30.

[53] COLEMAN J N, KHAN U, BLAU W J, et al. Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites[J]. Carbon, 2006, 44(9): 1624-1652.

[54] MAMAGHANI K R, PARVIN N. Preparation and properties of bulk ZnO/MoS_2 nanocomposite by cold sintering process with three-component solvent[J]. Journal of Materials Science, 2023, 58(30): 12182-12201.

[55] HUNGE Y M, YADAV A A, KANG S W, et al. Visible light activated MoS_2/ZnO composites for photocatalytic degradation of ciprofloxacin antibiotic and hydrogen production[J]. Journal of Photochemistry and

Photobiology A: Chemistry, 2023, 434: 114250.

[56] MAMAGHANI K R, PARVIN N. The mechanical and tribological properties of ZnO/MoS_2 nanocomposite fabricated by cold sintering[J]. Materialia, 2023, 30: 101844.

[57] NEAMȚU B V, POPA F, MARINCA T F, et al. Soft magnetic composites based on Fe fibres and powders prepared by cold sintering process[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 933: 167799.

[58] SILVEYRA J M, FERRARA E, HUBER D L, et al. Soft magnetic materials for a sustainable and electrified world[J]. Science, 2018, 362(6413): eaao0195.



廖瑞金

1963—，男，博士，教授，博导

主要从事电力装备多物理场仿真分析与软件开发、电力设备先进数字孪生技术、先进电工材料技术和电力装备智能监测与寿命管理的研究

E-mail: rjliao@cqu.edu.cn

LIAO Ruijin

Ph.D., Professor



侯欣源

2000—，男，硕士生

主要从事高性能电工材料的制备工作

E-mail: 202311021031@stu.cqu.edu.cn

HOU Xinyuan



赵学童(通信作者)

1984—，男，博士，教授，博导

主要从事新型电工材料、电力设备缺陷检测、电介质理论等方面的研究工作

E-mail: zxt201314@cqu.edu.cn

ZHAO Xuetong

Ph.D., Professor

Corresponding author

收稿日期 2025-07-14 在线出版日期 2025-10-10 编辑 卫李静