文章编号: 1007 - 4252(2021)01 - 0001 - 026

高熵氧化物的研究进展

于　跃,任元文,白雪莹,张小可,刘世民*,姜薇薇,刘超前,王华林,王　楠,丁万昱
(大连交通大学 材料科学与工程学院,大连 辽宁 116028)

摘要: 高熵氧化物也可以称为熵稳定氧化物、多组分氧化物等,是一种新型材料,由于其独特的结构特征和定向获取某种功能的可能性,引起了人们极大的兴趣。这种多元方法也为材料设计和发现创造了新的机会。本文重点介绍了高熵氧化物领域的研究进展,包括一些基本概念、合成方法、性能与应用等,并展望了未来的发展方向。

关键词: 高熵氧化物; 相稳定机制; 合成方法; 研究进展
中图分类号: O6　　**文献标志码:** A

Research progress of high-entropy oxides

YU Yue, REN Yuan-wen, BAI Xue-ying, ZHANG Xiao-ke, LIU Si-min*, JIANG Wei-wei, LIU Chao-qian, WANG Hua-lin, WANG Nan, DING Wan-yu
(School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

Abstract: High entropy oxides are a new class of materials which are also called entropy stabilized oxides or multicomponent oxides. They have gained significant interest over the years due to their unique structural characteristics and correlated possibilities for control of functional properties. This multi-component approach has created new opportunities for materials design and discovery. The developments in the area of high entropy oxides are highlighted here, including the fundamental understanding, the synthesis methods, the property and applications. Lastly, the future development direction has pointed out.

Key words: High entropy oxides; Phase stability mechanisms; Synthesis methods; Research progress

0　引言

2004 年,Cantor 等人[1] 在工作中发现,等摩尔多组分合金中的相数与吉布斯相律所允许的最大值相比明显减少,甚至会形成单相。同年,中国台湾学者叶均蔚[2] 指出,单相固溶体的形成或与混合物较大的构型熵(S_{config})有关,进而提出“高熵合金”的概念。高熵合金(High-Entropy Alloy,HEA)所表现出的独特的高熵效应[3] 立即引起世界范围内对于高熵材料研究的热潮,目前研究范围已经从最开始的高熵合金扩展到高熵非金属领域,包括氧化物[4]、

收稿日期: 2020-12-16;　　**修订日期:** 2021-01-05
基金项目: 辽宁省自然科学基金(2019-ZD-0096).
作者简介: 刘世民,教授,主要研究方向为纳米材料(E-mail: 1773599199@qq.com).

硼化物[5]、碳化物[6]、氮化物[7]、氟化物[8]、硫化物[9]、硅化物[10]、磷化物[11]等。

2015 年,Rost 等人[4]将岩盐(rock salt)结构的 MgO、CoO、NiO,黑铜矿(tenorite)结构的 CuO 和纤锌矿(wurtzite)结构的 ZnO 粉体按等原子比均匀混合后在 875 ℃保温 12 h,在空气中骤冷至室温,得到单相岩盐结构氧化物(图 1.a),并将其称为熵稳定氧化物(Entropy-Stabilized Oxide,ESO),将所得产物重新加热到 750 ℃后观察到分相,再加热到 1000 ℃分相消失。不同温度下的 X 射线衍射强度如图 1.b 所示,表明 ESO 的相变受温度控制。Rost 等人的实验表明,熵驱动了体系由多相到单相的转变,且熵驱动的相变是可逆的。2016 年,Bérardan 在其发表的刊物中首次建立了与高熵合金类似的高熵氧化物(High-Entropy Oxide,HEO)的概念[12,13],并开始被一直沿用。本文将重点介绍近年来 HEO 的研究与应用进展,并对 HEO 的发展情况进行展望。

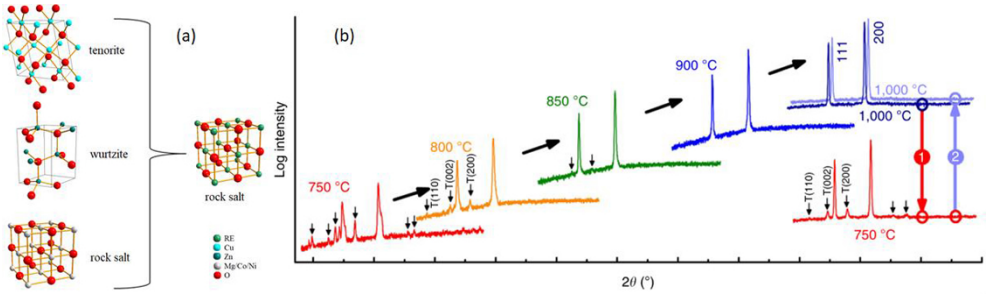

图 1　(a) 岩盐相的形成;(b) 不同温度 X 射线衍射强度[4]

Fig. 1 (a) Formation of rock salt phase; (b) X-ray diffraction patterns for entropy-stabilized oxide formulation

1　高熵氧化物的概念

1.1　定义

高熵材料是一类通过增加构型熵的方法降低体系的自由能从而使体系相稳定的材料。一个多组分体系的构型熵可由式(1)表示:

$$S_{config} = -R\sum x_i \ln x_i \tag{1}$$

其中,R 为理想气体常数,x_i 表示第 i 组分的摩尔数。对于高熵氧化物,Sarkar 等[14]总结了前人的工作并给出统一的计算公式,即具有 A、B 两种阳离子位点混合物($A_xB_yO_z$)的构型熵可由式(2)表示:

$$S_{config} = -R\left[x\left(\sum_{a=1}^{M} x_a \ln x_a\right)_{a-site} + y\left(\sum_{b=1}^{N} y_b \ln y_b\right)_{b-site} + \left(\sum_{o=1}^{P} z_o \ln z_o\right)_{O-site}\right] \tag{2}$$

x_a、y_b、z_o 分别为 A、B、O^{2-} 位点粒子的摩尔分数,M、N、P 为 3 种位点各自的粒子数。如果不考虑 O^{2-} 位点存在空位、置换、震动等情况,则其对构型熵的贡献为零。在某些只有单一种类阳离子位点的晶体结构中(如岩盐、萤石结构),式(2)可简化为式(3):

$$S_{config} = -R\left[x\left(\sum_{a=1}^{M} x_a \ln x_a\right)_{cation-site}\right] \tag{3}$$

从式(3)中可以看出,当多组分体系的每种阳离子摩尔数相等时,体系具有较大的构型熵。经计算[4],当组分数(N) = 5 且各组分摩尔数相等时 S_{config} = 1.61 R,通常将 $N \geqslant 5$ 的单相氧化物固溶体称为高熵氧化物。

1.2　相转变与相稳定

一个多组元混合物发生固溶时,其混和吉布斯自由能变(ΔG_{mix})可由式(4)表示:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \tag{4}$$

其中,混合焓变(ΔH_{mix})可以为正值(有序趋势固溶)、负值(聚集趋势固溶)或零(理想固溶体),混合熵变(ΔS_{mix})为正值[15],较低的混合焓与较高的混合熵熵有利于混合物的固溶,即 HEO 的形成过程中存在着焓与熵的协同作用。Anand 等人[16]通过分子动力学模拟计算的方法给出不同组分系统的平均 H_{mix} 和 S_{mix}(图 2.a)。计算结果显示,随着阳离子种类的增加 S_{mix} 增加,H_{mix} 同时增加,但阳离子增加所引起的焓损失越来越小,即 H_{mix} 的增加量越来越小。当阳离子的数目为 4、5 时,分别在 1 200 K、1000 K下熵值大于焓值,表明熵在焓与熵的协同作用中起到主导作用,符合现有 HEO 合成时的一般规

律。除此之外，Anand 等人还以(Co，Cu，Mg，Ni，Zn) O 型 HEO 为例计算了不同成分混合物的 H_{mix} (图 2.b) 和 G_{mix} 变为零(熵贡献等于焓贡献且系统熵稳定) 时的温度(图 2.c)，并引入 Ca 作为对比。从图 2.b 中可以看出，所有的氧化物混合物都有正的 H_{mix}，没有 Cu 或 Zn 的两种 4 组分混合物的 H_{mix} 低于 5 组分的混合物，表明 Cu 或 Zn 的引入增加了混合物的 H_{mix}，结合图 2.c 中可以看出对于(Co，Cu，Ni，Zn) O、(Co，Cu，Mg，Zn) O 和(Cu，Mg，Ni，Zn) O 体系 S_{mix} 减少，H_{mix} 增加，需要更高的温度才能使系统达到相稳定状态，对于(Co，Mg，Ni，Zn) O 和(Co，Cu，Mg，Ni) O 系统来说，熵与焓的同时损失使相稳定的温度降低，然而 Rost 的实验表明[4]，在同一温度下，从(Co，Cu，Mg，Ni，Zn) O 体系中除去任一成分都不能形成单一相，这或许可以解释为除去任一成分所引起熵与焓损失的实际值与计算值存在差异，即熵损失大于焓损失，也可以解释为力场的轻微限制作用。当引入 Ca 时，(Ca，Co，Ni，Cu，Zn) O 的 H_{mix} 远大于由 Mg、Co、Ni、Cu、Zn 任意 4 种或 5 种组成的混合物，这意味着在这样的系统中可能存在偏析趋势，即此体系不是热稳定的体系。

Dupuy 等人[17]得到不同尺寸的(Co，Cu，Mg，Ni，Zn) O 型 HEO 晶粒，并通过 X 射线衍射(XRD) 的方法研究了平均晶粒粒度对相行为的影响(图 2.d)，结果表明，平均晶粒粒度显著地影响了相行为，特别是在纳米晶粒粒度下，较小的晶粒增加了相变过程中次生相的总量，并降低了相变温度。此外，Wang 等人[18]还研究了元素掺杂引起的相行为，即 Li 的掺杂易引起尖晶石结构 HEO 向岩盐结构的转变。Tseng 等[19]还通过实验证明了 $Gd_{0.4}Tb_{0.4}Dy_{0.4}Ho_{0.4}Er_{0.4}O_3$ 型 HEO 的相变不可逆性，这种特性来源于晶体内部阳离子均匀、随机排列所引起的抑制作用。

1.3 成分与结构

研究人员陆续报道了其他结构的 HEO，如萤石(Fluorite)[20]、立方钙钛矿(Cubic-perovskite)[21]、正交钙钛矿(Ortho-perovskite)[22]、立方铁锰矿(Bixbyite)[19,23]、尖晶石(Spinel)[24]、烧绿石(Pyrochlore)[25]、金红石(Rutile)[26]、独居石(Monazite)[27]、层状臭氧型(Layered O3-type)[28]、单斜

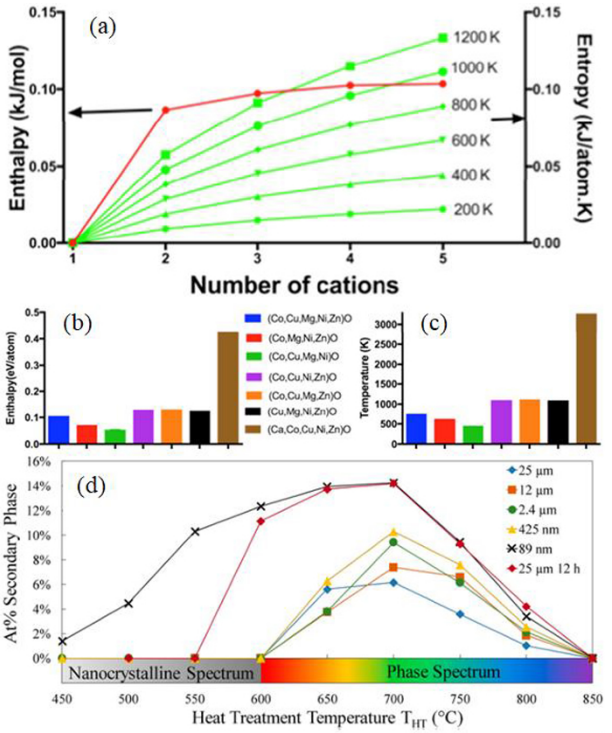

图 2 (a) 不同组分系统的平均 H_{mix} 和 S_{mix}[16]；(b)、(c) (Co，Cu，Mg，Ni，Zn) O 中不同成分的 H_{mix} 和 G_{mix} 变为零时的温度[16]；(d) 不同温度时各平均晶粒粒度的相组成[18]

Fig. 2 (a) Varlation in enthalpy and configurational entropy with number of cations; (b) Variation in enthalpy of mixing for different oxide systems and; (c) Temper at which free energy of mixing becomes zero; (d) Role of grain size on phase spectrum behavior

(Monoclinic)[29,30]、立方(Cubic)[31]、正交结构(Orthorhombic)[32]等。在形成的 HEO 结构中，O 呈近似理想的有序排列形成“晶格环境”，各组分阳离子分布在 O 形成的晶格中，阳离子被认为在格点上均匀分布[32]。

将更多种类的元素引入到一个高熵固溶体系中，以获得某些可预测或者不可预期的奇特性能，这是一种十分诱人的工作。对于同一结构，可引入体系的元素十分有限，往往是以几种元素作为基础，掺入某些元素或替换原有体系中的元素，如在岩盐结构的(Mg，Co，Ni，Cu，Zn) O 型 HEO 中掺入 Sc、Sb、Sn、Cr、Ge，并保持金属离子的等摩尔比可以形成单相[33]，又有用等摩尔的 Li 和 Ga 取代(Mg，Co，Ni，Cu，Zn) O 中的任一阳离子也是可行的[34]，目前岩盐结构 HEO 的成分大都基于 Mg、Co、Ni、Cu、

Zn 体系。一些其他常见结构的主要成分由图 3 所示。可以看出用于合成 HEO 的元素大都是第四周期的过渡金属元素和稀土元素,还有大量的元素有待学者们的开发与应用。

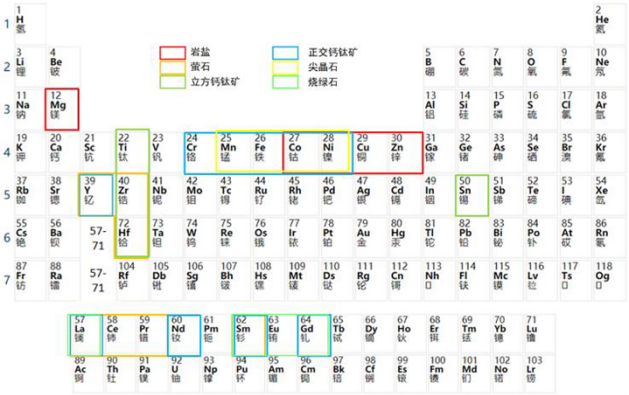

图 3　常见 HEO 结构的主要成分[14]

Fig.3 The main components of common HEO structures

2　高熵氧化物的设计与合成

由于高熵材料需要引入多种金属阳离子,如何选取适合的金属元素以实现熵稳定效应是一个非常重要的研究内容。HEO 的设计一方面要考虑相稳定机制,另一方面要考虑固溶体的形成条件。2016 年,Bérardan 等[13]提出熵稳定氧化物中的金属元素可被具有电荷补偿机制的等价元素取代,随后,Tang 等人[35]考虑了电平衡与几何相容性的因素,提出了一个适用于钙钛矿结构的 HEO 合成策略,并综合考虑鲍林第一定律和戈德施密特容差因子设计了 12 个高熵体系,其中 10 个体系形成了单相立方钙钛矿结构。Spiridigliozzi 等[36]分析了萤石结构 HEO 中特定阳离子(配位数: Ⅷ)半径的分布,并将其分布特点表示为标准偏差(s),计算表明当 $s > 0.095$ 时形成单相萤石结构体系,当 $s < 0.095$ 时首先形成两相(萤石与立方铁锰矿),然后形成单相立方铁锰矿结构,这项工作为设计萤石结构 HEO 提供了一个简单有效的预测模型。

HEO 的合成一般分为两个过程: 第一个过程是均匀混合的过程,这个过程中金属元素以氧化物或者阳离子的形式被均匀混合,构型熵基本形成; 第二个过程是高温扩散过程,在这个过程中通过提高温度使体系 G_{mix} 降低,并使粒子进一步扩散以完成结晶。目前 HEO 的合成按不同合成环境可分为固相法、液相法和气相法 3 种,其中液相法通常用来合成高熵粉体材料; 气相法用以合成高熵薄膜材料; 固相法既可以合成高熵块体材料也可以合成高熵粉体材料。

2.1　固相法

使用固相法制备 HEO 时,通常需要将所选阳离子的氧化物粉体进行预先的机械混合,随后可以选择将混合好的粉体进行成型和烧结(合成块体材料)或直接煅烧(合成粉体材料),烧结方式可以是常规烧结(Conventional Sintering,CS)、放电等离子烧结(Spark Plasma Sintering,SPS)、闪烧(Flash Sintering,FC)等。Rost 等[4]最早用常规烧结的方法合成出熵稳定块体氧化物,此方法简单快捷,是最常用的一种烧结方法。

SPS 又称等离子活化烧结(Plasma Estivated Sintering,PAS)或场助烧结(Field Assisted Sintering,FAS),此方法主要是在烧结初期,利用脉冲电流作用于粉体,在粉体间瞬间产生高温电场,从而对样品进行瞬时的加热,可以起到清洁粉体表面杂质,提高其烧结活性,因此可以大大降低烧结温度,实现快速烧结[37]。Mattia 等[38]使用 SPS 技术合成了 Sr$((Zr_{0.94}Y_{0.06})_{0.2}Sn_{0.2}Ti_{0.2}Hf_{0.2}Mn_{0.2})O_{3-x}$ 钙钛矿型 HEO,并对比了 SPS 与 CS 的烧结效果,实验表明使用 SPS 在 1 475 ℃烧结 9 min 的样品比 CS 在 1 500 ℃烧结 2 h 的样品更加致密。此外,Hong 等人[39]在合成(Co,Cu,Mg,Ni,Zn)O 型 HEO 时发现使用 SPS 的方法可以大量保存细小晶粒,此方法被之后的学者用以研究 HEO 形成过程中的相行为[18]。

FC 技术出现在 2010 年[40],其特点是在烧结过程的某一温度下施以外加电场,在电场作用下不仅提高了粒子扩散速度,也软化了晶格,可以在极短的时间内完成烧结。Bola 等[41]在 500 ℃的炉温与 60 Vcm^{-1} 的电场下($I = 150$ mA),几秒钟即获得单相岩盐结构 HEO。同样的,Kumar 等[42]在 350 ℃的炉温与 100 Vcm^{-1} 的电场下($I = 900$ mA),经过 3 min 后获得单相岩盐结构 HEO。此外 FC 也已被用于烧结钙钛矿结构的 HEO[43]。

除了各类烧结方法外,机械力化学合成(Mechanochemical Synthesis,MS)作为一种新兴的方法也被用于 HEO 粉体的合成。MS 通过粉体颗粒间的压延、压合、碾碎、再压合的反复过程以及局部的摩擦升温等过程,最终获得组织与成分均匀的 HEO 粉

末。Lin 等[44] 以 ZnO，CuO，MnO，FeO，NiO，CoO，MgO 为原料，选取其中 5 种（无 MgO，FeO / CuO）、6 种（无 MgO）、7 种加入到高能行星式球磨机中，设置转速为 500 r/min，球料重量比为 40∶1，经过 12 h 的机械研磨后获得的 4 种粉末均显示为单相岩盐结构。此外，Lin 等还将 LiF 与 4 种 HEO 分别按 1∶1 混合，经过同样的方法获得的 4 种 Li（HEO）F 氟氧化物也全部为单相岩盐结构。

使用传统的固相烧结方式合成 HEO 通常伴随着能耗大、效率低等缺点，但随着新型烧结技术与 MS 的出现，固相合成越来越成为制备 HEO 的一种有吸引力的途径。

2.2 液相法

液相法是合成 HEO 粉体的有效方法。因单相固溶体的形成往往需要较高的温度，所以液相合成 HEO 的过程并不一定完全在液相中进行，但由于金属离子在液相中有更好的分散效果，所需要的温度相对于固相方法较低。

喷雾热解法（Nebulized Spray Pyrolysis，NSP）、火焰热解法（Flame Spray Pyrolysis，FSP）和反向共沉淀法（Reverse Co-precipitation，RCP）是最早应用于 HEO 粉体制备的方法[45]。3 种方法均以金属阳离子溶液为前驱体，NSP，FSP 是将前驱体溶液雾化处理后，在高温、高压的条件下进行热解完成结晶生长；RCP 是将前驱体溶液引入到高浓度的 OH^- 或 CO_3^{2-} 中，将各阳离子迅速同时沉淀下来，再将所得沉淀物洗涤、干燥、煅烧得到 HEO 粉体。

Biesuz 等[46] 使用水热法（Hydrothermal synthesis，HT）和共沉淀法（Co-Precipitation，CP）制备了（Co，Cu，Mg，Ni，Zn）O 型 HEO，并对比了两种方法的合成效果。结果表明，CP 样品的化学计量比与预测值有一定的偏差，但两种样品均是单相岩盐结构的固溶体，并且都具有良好的可烧结性（经过 1050 ℃烧结后 CP 与 HT 样品的相对密度分别为 97%和 91%）。Okejiri 等[47] 在超声条件下进行 CP 操作，室温下即获得 BaSr（ZrHfTi）O_3、BaSrBi（ZrHfTiFe）O_3、Ru / BaSrBi（ZrHfTiFe）O_3 三种钙钛矿型 HEO。这种方法是利用超声条件下液体中微小气泡的连续增长和破裂，在极短的时间内产生局部高温、高压环境以驱动晶体颗粒的生长，此方法被称为声化学基法（sonochemical-based method），实验流程如图 4.a 所示。Wang 等[48] 使用溶胶-凝胶法（sol-gel）首次制备出了介孔球状的尖晶石结构 HEO，所制得样品的比表面积为 42～143 m^2/g，孔径为 5.5～8.3 nm，这项工作为设计和合成球形介孔高熵材料提供了一种简单易行的方法，同时拓宽了对于高熵材料性能与应用的研究范围。液相燃烧合成（Solution Combustion Synthesis，SCS）因其合成温度高、操作步骤少的特点，被认为是一种十分适合用于制备 HEO 粉体的方法（图 4.b）。Mao 等使用 SCS 法先后制备出（Co，Cu，Mg，Ni，Zn）O 岩盐结构 HEO[49]，与（CoCrFeMnNi）$_3O_4$ 尖晶石结构 HEO[50]，并讨论了他们的磁性。

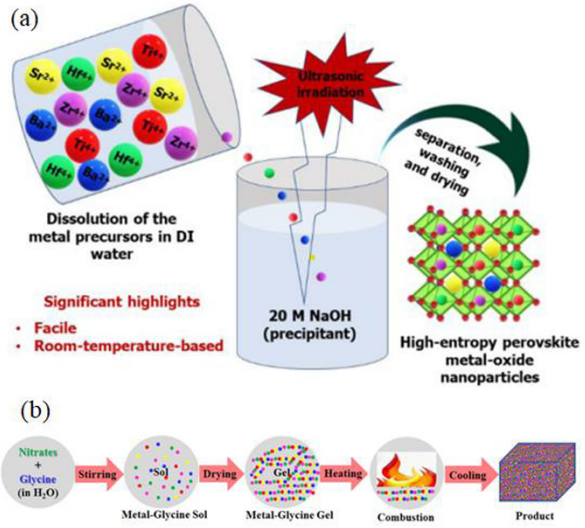

图 4 （a）声化学法实验流程[47]；（b）SCS 实验流程[49]

Fig. 4 (a) Schematic illustration of sonochemical-based synthesis of HEO; (b) Simplified scheme for synthesis of HEO by SCS method

2.3 气相法

目前 HEO 薄膜均使用物理气相沉积（PVD）的方法制取，如激光脉冲沉积（Pulsed-Laser Deposition，PLD）、磁控溅射沉积（Magnetron Sputtering Deposition，MSD）的方法。

Kotsonis 等[51] 将 MgO、CoO、NiO、CuO、ZnO、Sc_2O_3 粉体均匀混合后制成直径 2.5 cm 的衬底，PLD 采用 KrF 248 nm 相干准分子激光器，脉冲频率为 6 Hz，靶距 4 cm，激光通量为 1.3 J/cm^2，衬底加热器保持在 400 ℃，O_2 和 Ar 气体纯度分别为 99.6 %和 99.999 %，最终获得（$Mg_xCo_xCu_xNi_xZn_xSc_x$）O（x = 0.

167) 岩盐结构 HEO 薄膜。

Kirnbauer 等[26] 以等摩尔的 Al-Cr-Nb-Ta-Ti 复合金属靶材,在 400 ℃条件下,通过 MSD 合成了 $(Al_{0.19}Cr_{0.13}Nb_{0.19}Ta_{0.30}Ti_{0.19})O_2$ 金红石结构 HEO 单晶薄膜,并研究了不同 O 流量比(f_{O2}) 制得薄膜的相组成与力学性能。实验表明不同 f_{O2} 制备薄膜具有相近的化学组成和相同的结构,当 f_{O2} 从 30 %增加到 80 %时,薄膜的压痕硬度(H) 从 22 GPa 增加到 24 Gpa,弹性模量(E) 从 380 Gpa 增加到 410 Gpa。

3　高熵氧化物的性能及应用前景

2006 年,叶均蔚总结了 HEA 的 4 个多主元效应[3],其具体内容是: (1) 高熵效应: 简化微观结构,稳定物相; (2) 晶格畸变效应: 进一步影响物理、化学性能; (3) 迟滞扩散效应: 使合金形成纳米晶甚至非晶结构; (4) 鸡尾酒效应: 对性能的综合影响。虽然这 4 个效应提出时并没有 HEO 的出现,但因为 HEO 与 HEA 的基本特点相近且同样为多主元材料,所以这些效应同样适用于 HEO 材料,并具有各种独特的性能。

3.1　电学性能与应用

HEO 在电学方面主要表现为作为 Li^+ 电池电极材料与介电材料的两种应用前景,与传统的电极材料及介电材料相比 HEO 材料具有更好的电循环稳定性,更大的介电常数以及更低的介电损耗。2016 年,Bérardan 等[12,13] 发现,将 Li 通过电荷补偿机制引入到(Co, Cu, Mg, Ni, Zn) O 型 HEO 后,HEO-Li 在很宽的频率范围内(2.3 MHz ~ 100 Hz) 具有巨大的介电常数($\varepsilon > 1000$) 且保持稳定,同时保持着较低的介电损耗。此外,用 Li 替换(Co, Cu, Mg, Ni, Zn) O 中阳离子位置产生的 O 空位为 Li 提供了可能的扩散途径,使室温下 Li^+ 的电导率达到 10^{-3} Scm^{-1},是电导率最大的氧化物之一。Bérardan 等的工作为之后 HEO 电学性能的研究奠定了良好的基础。

氟氧化物是一种重要的电极材料,因为在其循环使用过程中 O 损失较低,且具有抵抗氟化氢蚀刻的能力。Wang 等[52] 以 LiF 为原料,使用 MS 法合成出 $Li_x(Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})OF_x$ 岩盐结构 HEO,所得样品相对于 Li^+/Li 表现出 3.4 V 的工作电势,同时显示出比普通氟氧化物更好的 Li 储存性能以及良好的循环稳定性,这些被认为来源于熵稳定的作用。

Zhou 等[53] 使用常规固相烧结的方法制备出 3 种 $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.2}Sn_{0.2}Hf_{0.2}Me_{0.2})O_3$ ($Me = Y^{3+}$, Nb^{5+}, Ta^{5+}) 钙钛矿结构(Pm3m) HEO。$Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.2}Sn_{0.2}Hf_{0.2}Me_{0.2})O_3$ 陶瓷具有一些特殊的介电性能,如介电常数在 25 ℃至 200 ℃的温度范围保持稳定,在 20 Hz 至 2 MHz 的低介电损耗(< 0.002),大电阻和中等击穿强度(290 KV/cm 和 370 KV/cm),为高熵介电材料设计提供了新的思路。

3.2　磁性 HEO 材料

HEO 独特的磁性与其熵稳定作用有关,并表现为相对于某一组元的增强或减弱作用。Mao 等[49,54,55] 先后合成出 5 组元岩盐结构 $(Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})O$ 和尖晶石结构 $(Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})_3O_4$、$(Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Co_{0.2}Zn_{0.2})_3O_4$、$(Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2})_3O_4$ 型 HEO,6 组元 $(Al_{1/6}Co_{1/6}Cr_{1/6}Fe_{1/6}Mn_{1/6}Ni_{1/6})_3O_4$ 尖晶石结构 HEO,并讨论了他们的磁性。研究表明 $(Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})O$ 粉末在低于奈尔温度($T_N = 106$ K) 时表现出长程反铁磁行为。对 5 组分尖晶石结构 HEO 的研究发现非磁性的 Zn^{2+} 取代了磁性的 Co^{2+} 或 Ni^{2+} 后消弱了材料的铁磁有序行为和磁矩。将 Al^{3+} 引入到 $(Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2})_3O_4$ 降低了 HEO 的磁化强度(M) 与剩余磁化强度(M_r),但矫顽力(H_c) 却有所增加,这可能由 HEO 的晶格畸变与化学无序引起。以上实验表明可以通过替换或引入新的金属阳离子实现对 HEO 的磁性可控。

Vinnik 等人[56,57] 报道了两种 $Ba(Fe_6Ti_{1.2}Co_{1.2}In_{1.2}Ga_{1.2}Cr_{1.2})O_{19}$、$Ba(Fe_{5.83}Al_{1.19}Ti_{1.08}Cr_{1.12}Cu_{0.78}Ga_{1.03}In_{0.97})O_{19}$ 磁铅石结构 HEO,两种 HEO 均表现为室温下的顺磁性。Sharma 等[58] 使用 PLD 的方法合成出一种 $La(Cr_{0.2}Mn_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2})O_3$ 钙钛矿结构 HEO 薄膜,该薄膜的磁性表现出明显的各向异性。

3.3　HEO 催化材料

HEO 可以作为催化剂或催化剂载体使用,在作为催化剂载体时,由于 S_{config} 的作用,使催化材料在 HEO 载体中拥有更好的高温稳定性与活性稳定性; 在作为催化剂时,多组分阳离子间的互相作用使

HEO 催化材料比普通催化材料具有更好的催化效果。

Chen 等[59,60] 以岩盐结构($Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2}$)O 型 HEO 为载体,先后引入了 Pt(0.3 wt%)与 CeO_2。测试显示在高达 900 ℃的温度下,Pt 在 HEO 中也有良好的分散效果,$PtNiMgCuZnCoO_x$ 在 CO 氧化中有较高的催化活性,并且在 40 h 的连续使用中(T=135 ℃、W=20 mg、Q=12.5 mL/min)活性没有任何的降低,而 $CuCeO_x$-HEO 可以在 900 ℃的煅烧后仍能对 CO 进行高效氧化,并可以经过 5 次重复使用而不降低催化活性。Okejiri 等[47] 将 Ru 分散在 $BaSrBi(ZrHfTiFe)O_3$ 钙钛矿结构 HEO 中,所得 $Ru_{0.13}/Ba_{0.3}Sr_{0.3}Bi_{0.4}(Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ti_{0.2}Fe_{0.27})O_3$ 同样表现出良好的 CO 氧化活性(T=90 ℃、转化率为 51 %,T=118 ℃、转化率为 100 %)与高温稳定性。

HEO 不仅可以作为催化剂载体,也可以直接作为催化剂使用。Edalati 等[61] 通过机械合金化、高压扭转(HPT)、高温氧化的一系列方法合成出 $TiHfZrNbTaO_{11}$ 钙钛矿型(40 %单斜型+60 %正交型)HEO。$TiHfZrNbTaO_{11}$ 在可见光吸收率大于 Ti-Hf-Zr-Nb-Ta-O 体系中的二元氧化物,其主要带隙为 2.9 eV,具有良好的光催化活性,而 TiO_2、ZrO_2、HfO_2、Nb_2O_5、Ta_2O_5 的带隙均在 3.1~5.7 eV,可见光吸收率可忽略不计。此实验同时说明只要有熵稳定作用的存在,即使所得氧化物固溶体不是单相,也可以称为 HEO。此外,HEO 催化剂在电催化析氧(ORE)[62]、氧化脱硫[63]、苯甲醇无溶剂氧化[64] 方面均表现出良好的催化效果,是一种十分有潜力的新型催化材料。

3.4 其他方面的性能与应用

除上述应用以外,HEO 还具有一定的力学性能、热学性能等。据报道,(Co, Cu, Mg, Ni, Zn)O 型 HEO 的最大抗弯强度为 323 Mpa,弹性模量为 108 Gpa[39];(TiZrHf)P_2O_7 立方结构 HEO 相较于 MeP_2O_7(Me=Ti, Zr, Hf)表现出更低的热导率(κ(300 K) = 0.78 $Wm^{-1}K^{-1}$)和更好的热稳定性[31];此外一些高熵硅酸盐材料[29,30,65] 被报道出具有良好的抗水蒸气腐蚀能力和热膨胀各向异性。以上信息表明了 HEO 作为耐磨涂层、切削工具材料和高温结构部件等材料的可行性。

4 结语与展望

HEO 是一种新型材料,因其独特的熵稳定作用使其相较于其他材料具有结构、功能的双优势。目前,人们关于 HEO 的研究热情极大,HEO 的发展速度也越来越快,但总的来说,对于 HEO 这种新型材料的开发与利用仍处在起步阶段。今后 HEO 材料可以在以下几个方面加强研究:

(1)强化对熵稳定作用机理的研究,指导 HEO 的设计与应用。

(2)将更多种类的元素引入到 HEO 的成分中,并尝试合成出更多复杂结构的 HEO,开发出 HEO 的新性能。

(3)优化生产工艺条件,降低 HEO 材料的合成温度,节约能耗。

(4)加快推进 HEO 材料走向实际应用,使 HEO 材料在工业发展中做出贡献。

参考文献:

[1] Cantor B, Chang I T H, Knight P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 375-377: 213-218.

[2] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, et al. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes [J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5): 299-303.

[3] Yeh J W. Recent progress in high-entropy alloys [J]. Annales de Chimie Science des Matériaux, 2006, 31(6): 633-648.

[4] Rost C M, Sachet E, Borman T, et al. Entropy-stabilized oxides [J]. Nat Commun, 2015, 6: 8485.

[5] Zhang R Z, Gucci F, Zhu H, et al. Data-Driven Design of Ecofriendly Thermoelectric High-Entropy Sulfides [J]. Inorg Chem, 2018, 57(20): 13027-13033.

[6] Castle E, Csanadi T, Grasso S, et al. Processing and Properties of High-Entropy Ultra-High Temperature Carbides [J]. Sci Rep, 2018, 8(1): 8609.

[7] Pogrebnjak A D, Yakushchenko I V, Bondar O V, et al. Irradiation resistance, microstructure and mechanical properties of nanostructured (TiZrHfVNbTa)N coatings [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 679: 155-163.

[8] Chen X, Wu Y. High-entropy transparent fluoride laser ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 103(2): 750-756.

[9] Zhang R Z, Gucci F, Zhu H, et al. Data-Driven Design of Ecofriendly Thermoelectric High-Entropy Sulfides [J]. Inorganic Chemistry, 2018, 57 (20): 13027-13033.

[10] Gild J, Braun J, Kaufmann K, et al. A high-entropy silicide: $(Mo_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}W_{0.2})Si_2$ [J]. Journal of Materiomics, 2019, 5 (3): 337-343.

[11] Zhao X, Xue Z, Chen W, et al. Eutectic Synthesis of High - Entropy Metal Phosphides for Electrocatalytic Water Splitting [J]. ChemSusChem, 2020, 13 (8): 2038 - 2042.

[12] Bérardan D, Franger S, Dragoe D, et al. Colossal dielectric constant in high entropy oxides [J]. physica status solidi- Rapid Research Letters (RRL), 2016, 10 (4): 328 -333.

[13] Bérardan D, Franger S, Meena A K, et al. Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4 (24): 9536-9541.

[14] Sarkar A, Breitung B, Hahn H. High entropy oxides: The role of entropy, enthalpy and synergy [J]. Scripta Materialia, 2020, 187: 43-48.

[15] Musicó B L, Gilbert D, Ward T Z, et al. The emergent field of high entropy oxides: Design, prospects, challenges, and opportunities for tailoring material properties [J]. APL Materials, 2020, 8 (4).

[16] Anand G, Wynn A P, Handley C M, et al. Phase stability and distortion in high-entropy oxides [J]. Acta Materialia, 2018, 146: 119-125.

[17] Dupuy A D, Wang X, Schoenung J M. Entropic phase transformation in nanocrystalline high entropy oxides [J]. Materials Research Letters, 2018, 7 (2): 60-67.

[18] Wang J, Stenzel D, Aami R, et al. Spinel to Rock-Salt Transformation in High Entropy Oxides with Li Incorporation [J]. Electrochem, 2020, 1 (1): 60-74.

[19] Tseng K P, Yang Q, Mccormack S J, et al. High-entropy, phase-constrained, lanthanide sesquioxide [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 103 (1): 569 -576.

[20] Djenadic R, Sarkar A, Clemens O, et al. Multicomponent equiatomic rare earth oxides [J]. Materials Research Letters, 2016, 5 (2): 102-109.

[21] Jiang S, Hu T, Gild J, et al. A new class of high-entropy perovskite oxides [J]. Scripta Materialia, 2018, 142: 116 -120.

[22] Sarkar A, Djenadic R, Wang D, et al. Rare earth and transition metal based entropy stabilised perovskite type oxides [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38 (5): 2318-2327.

[23] Sarkar A, Loho C, Velasco L, et al. Multicomponent equiatomic rare earth oxides with a narrow band gap and associated praseodymium multivalency [J]. Dalton Trans, 2017, 46 (36): 12167-12176.

[24] Dabrowa J, Stygar M, Mikula A, et al. Synthesis and microstructure of the $(Co,Cr,Fe,Mn,Ni)_3O_4$ high entropy oxide characterized by spinel structure [J]. Materials Letters, 2018, 216: 32-36.

[25] Zhao Z, Xiang H, Dai F Z, et al. $(La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})_2Zr_2O_7$: A novel high-entropy ceramic with low thermal conductivity and sluggish grain growth rate [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35 (11): 2647-2651.

[26] Kirnbauer A, Spadt C, Koller C M, et al. High-entropy oxide thin films based on Al - Cr - Nb - Ta - Ti [J]. Vacuum, 2019, 168.

[27] Zhao Z, Chen H, Xiang H, et al. $(La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})PO_4$: A high-entropy rare-earth phosphate monazite ceramic with low thermal conductivity and good compatibility with Al_2O_3 [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35 (12): 2892-2896.

[28] Zhao C, Ding F, Lu Y, et al. High-Entropy Layered Oxide Cathodes for Sodium-Ion Batteries [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2019, 59 (1): 264-269.

[29] Ren X, Tian Z, Zhang J, et al. Equiatomic quaternary $(Y_{0.25}Ho_{0.25}Er_{0.25}Yb_{0.25})_2SiO_5$ silicate: A perspective multifunctional thermal and environmental barrier coating material [J]. Scripta Materialia, 2019, 168: 47-50.

[30] Chen H, Xiang H, Dai F Z, et al. High entropy $(Yb_{0.25}Y_{0.25}Lu_{0.25}Er_{0.25})_2SiO_5$ with strong anisotropy in thermal expansion [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 36: 134-139.

[31] Zhao Z, Xiang H, Dai F Z, et al. $(TiZrHf)P_2O_7$: An equimolar multicomponent or high entropy ceramic with good thermal stability and low thermal conductivity [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35 (10): 2227 -2231.

[32] Zhao Z, Chen H, Xiang H, et al. High-entropy $(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})AlO_3$: A promising thermal / environmental barrier material for oxide / oxide composites [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 47: 45-51.

[33] Braun J L, Rost C M, Lim M, et al. Charge-Induced Disorder Controls the Thermal Conductivity of Entropy-Stabi-

lized Oxides [J]. Adv Mater, 2018, 30(51): e1805004.
[34] Jimenez-Segura M P, Takayama T, Bérardan D, et al. Long-range magnetic ordering in rocksalt-type high-entropy oxides [J]. Applied Physics Letters, 2019, 114(12).
[35] Tang L, Li Z, Chen K, et al. High-Entropy Oxides Based on Valence Combinations: Design and Practice [J]. SSRN Electronic Journal, 2020.
[36] Spiridigliozzi L, Ferone C, Cioffi R, et al. A simple and effective predictor to design novel fluorite-structured High Entropy Oxides (HEOs) [J]. Acta Materialia, 2021, 202: 181-189.
[37] 项厚政，权峰，李文超等. 高熵氧化物的制备及应用研究进展 [J]. 过程工程学报，2020，20(03)：245-253.
[38] Biesuz M, Fu S, Dong J, et al. High entropy Sr($(Zr_{0.94}Y_{0.06})_{0.2}Sn_{0.2}Ti_{0.2}Hf_{0.2}Mn_{0.2}$)$O_{3-x}$ perovskite synthesis by reactive spark plasma sintering [J]. Journal of Asian Ceramic Societies, 2019, 7(2): 127-132.
[39] Hong W, Chen F, Shen Q, et al. Microstructural evolution and mechanical properties of (Mg,Co,Ni,Cu,Zn)O high-entropy ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018.
[40] 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.
[41] Yoon B, Avila V, Raj R, et al. Reactive flash sintering of the entropy-stabilized oxide $Mg_{0.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2}O$ [J]. Scripta Materialia, 2020, 181: 48-52.
[42] Kumar A, Sharma G, Aftab A, et al. Flash assisted synthesis and densification of five component high entropy oxide (Mg, Co, Cu, Ni, Zn)O at 350 ℃ in 3 min [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(8): 3358-3362.
[43] Liu J, Ren K, Ma C, et al. Dielectric and energy storage properties of flash-sintered high-entropy ($Bi_{0.2}Na_{0.2}K_{0.2}Ba_{0.2}Ca_{0.2}$)$TiO_3$ ceramic [J]. Ceramics International, 2020, 46(12): 20576-20581.
[44] Lin L, Wang K, Azmi R, et al. Mechanochemical synthesis: route to novel rock-salt-structured high-entropy oxides and oxyfluorides [J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(36): 16879-16889.
[45] Sarkar A, Djenadic R, Usharani N J, et al. Nanocrystalline multicomponent entropy stabilised transition metal oxides [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(2): 747-754.
[46] Biesuz M, Spiridigliozzi L, Dell'agli G, et al. Synthesis and sintering of (Mg, Co, Ni, Cu, Zn)O entropy-stabilized oxides obtained by wet chemical methods [J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(11): 8074-8085.
[47] Okejiri F, Zhang Z, Liu J, et al. Room-Temperature Synthesis of High-Entropy Perovskite Oxide Nanoparticle Catalysts through Ultrasonication-Based Method [J]. ChemSusChem, 2020, 13(1): 111-115.
[48] Wang G, Qin J, Feng Y, et al. Sol-Gel Synthesis of Spherical Mesoporous High-Entropy Oxides [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(40): 45155-45164.
[49] Mao A, Xiang H-Z, Zhang Z-G, et al. Solution combustion synthesis and magnetic property of rock-salt ($Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2}$)O high-entropy oxide nanocrystalline powder [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2019, 484: 245-252.
[50] Mao A, Quan F, Xiang H Z, et al. Facile synthesis and ferrimagnetic property of spinel $(CoCrFeMnNi)_3O_4$ high-entropy oxide nanocrystalline powder [J]. Journal of Molecular Structure, 2019, 1194: 11-18.
[51] Kotsonis G N, Rost C M, Harris D T, et al. Epitaxial entropy-stabilized oxides: growth of chemically diverse phases via kinetic bombardment [J]. MRS Communications, 2018, 8(03): 1371-1377.
[52] Wang Q, Sarkar A, Wang D, et al. Multi-anionic and cationic compounds: new high entropy materials for advanced Liion batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(8): 2433-2442.
[53] Zhou S, Pu Y, Zhang Q, 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]. Ceramics International, 2020, 46(6): 7430-7437.
[54] Mao A, Xiang H Z, Zhang Z G, et al. A new class of spinel high-entropy oxides with controllable magnetic properties [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2020, 497.
[55] Mao A, Xie H X, Xiang H Z, et al. A novel six-component spinel-structure high-entropy oxide with ferrimagnetic property [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2020, 503.
[56] Vinnik D A, Trofimov E A, Zhivulin V E, et al. High-entropy oxide phases with magnetoplumbite structure [J]. Ceramics International, 2019, 45(10): 12942-12948.
[57] Vinnik D A, Trofimov E A, Zhivulin V E, et al. The new extremely substituted high entropy (Ba,Sr,Ca,La)Fe_{6-x}(Al,Ti,Cr,Ga,In,Cu,W)$_xO_{19}$ microcrystals with magnetoplumbite structure [J]. Ceramics International, 2020, 46(7): 9656-9660.

[58] Sharma Y, Zheng Q, Mazza A R, et al. Magnetic anisotropy in single-crystal high-entropy perovskite oxide La($Cr_{0.2}Mn_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}$)$O_3$ films [J]. Physical Review Materials, 2020, 4(1): 014404.

[59] Chen H, Fu J, Zhang P, et al. Entropy-stabilized metal oxide solid solutions as CO oxidation catalysts with high-temperature stability [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(24): 11129-11133.

[60] Chen H, Jie K, Jafta C J, et al. An ultrastable heterostructured oxide catalyst based on high-entropy materials: A new strategy toward catalyst stabilization via synergistic interfacial interaction [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 276.

[61] Edalati P, Wang Q, Razavi-Khosroshahi H, et al. Photocatalytic hydrogen evolution on a high-entropy oxide [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(7): 3814-3821.

[62] Wang D, Liu Z, Du S, et al. Low-temperature synthesis of small-sized high-entropy oxides for water oxidation [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(42): 24211-24216.

[63] Deng C, Wu P, Zhu L, et al. High-entropy oxide stabilized molybdenum oxide via high temperature for deep oxidative desulfurization [J]. Applied Materials Today, 2020, 20.

[64] Feng D, Dong Y, Zhang L, et al. Holey Lamellar High-Entropy Oxide as an Ultra-High-Activity Heterogeneous Catalyst for Solvent-free Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2020, 59(44): 19503-19509.

[65] Dong Y, Ren K, Lu Y, et al. High-entropy environmental barrier coating for the ceramic matrix composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(7): 2574-2579.