

高熵陶瓷研究进展

徐亮 王红洁 苏磊

(西安交通大学金属强度国家重点实验室, 西安 710049)

文 摘 高熵陶瓷是一类新兴的陶瓷材料,因其独特的结构和性能,近年来受到广泛的关注。本文从高熵陶瓷的定义出发,通过概述固相反应法、前驱体热解法以及放电等离子烧结法等高熵陶瓷制备方法,介绍了合成高熵陶瓷的工艺流程;并且详细阐述了近年来高熵氧化物、高熵碳化物、高熵二硼化物等体系的高熵陶瓷的研究成果,对不同体系的高熵陶瓷的特点和应用前景进行了归纳和总结。

关键词 高熵陶瓷,制备方法,性能,应用

中图分类号:TQ174.1+2

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2021.01.001

Progress in Research on High-entropy Ceramics

XU Liang WANG Hongjie SU Lei

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xian 710049)

Abstract High-entropy ceramics are a novel class of ceramic materials, which have attracted extensive attention in recent years because of their unique structure and properties. In this review, the definition of high-entropy ceramics has been introduced and the preparation methods of high-entropy ceramics, such as solid-state reaction, precursor pyrolysis and spark plasma sintering, are summarized. The research progress of high-entropy ceramics, such as high-entropy oxides, high-entropy carbides and high-entropy diborides, are discussed in detail. Finally, the characteristics and application prospects of the high-entropy ceramics are summarized.

Key words High-entropy ceramics, Preparation methods, Properties, Applications

0 引言

近年来,高熵材料(High-entropy materials)因具有特殊的性质而备受关注。这类材料通常是由多个组元以等比例或近等比例的方式相互固溶而形成,具有不同于传统材料的结构特征和性能特点,有望在航空航天、新能源电子器件、核能应用等领域得到广泛的应用。最早关于高熵材料的报道是叶均蔚教授^[1]在2004年制备的高熵合金(High-entropy alloys)。从那以后,伴随着一系列高熵合金的发现,人们对于高熵材料的认识日渐加深^[2-5]。2015年ROST等人^[6]将高熵材料的定义扩展到无机非金属材料

域,并首次报道了大块高熵氧化物,考虑到构型熵对该氧化物单相结构形成所起到的作用,因此将其命名为熵稳定的氧化物(Entropy-stabilized oxides)。随后,高熵二硼化物(High-entropy diborides)^[7-8]、高熵金属氮化物(High-entropy nitrides)^[9]、高熵碳化物(High-entropy carbides)^[10-13]等陆续被发现。

图1为高熵陶瓷研究论文发表数量年度分布,可以看出,自从2015年第一篇关于块状高熵氧化物的文章开始,五年内高熵陶瓷的研究成果激增,到了2020年,高熵陶瓷报道的文章达102篇之多,所涉及的体系也从原来的氧化物体系发展到现在的多种体系。

收稿日期:2020-11-24

第一作者简介:徐亮,1995年出生,博士研究生,研究方向为高熵陶瓷基础与性能研究。E-mail:xuliang123@163.com

通信作者:王红洁,教授,博士生导师,主要从事先进陶瓷材料、结构功能一体化材料的研究工作。E-mail:hjwang@mail.xjtu.edu.cn

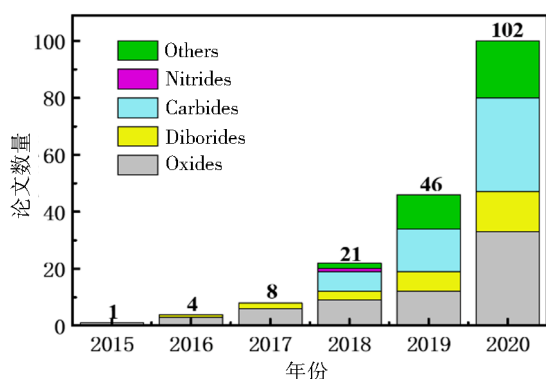


图1 高熵陶瓷研究论文(数据截止至2020年8月)

Fig. 1 The published papers on high-entropy ceramics (at the end of August 2020)

1 高熵陶瓷的定义与其核心效应

高熵陶瓷是由多个组元(一般大于5)以等比例或近等比例相互固溶而形成的一类无机非金属材料。熵是热力学中描述系统混乱程度的物理量,系统因其内部构型的无序所产生的熵叫作构型熵。根据玻尔兹曼熵函数关系式,在理想情况中,系统的构型熵和其内部粒子混乱度的定性关系:

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (1)$$

式中, ΔS_{conf} 表示系统的构型熵, $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$, 是指摩尔气体常数, n 表示组元数, x_i 是指第 i 个组分的所占的摩尔分数。可以看出,材料的构型熵主要与其所含组分的数目以及各组分所占的摩尔分数有关,即材料的组成成分越多,各组分所占的摩尔数越接近,材料的构型熵越大。根据材料构型熵的大小可将材料分为低熵($S_{\text{conf}} < 0.69R$)、中熵($0.69R \leq S_{\text{conf}} \leq 1.61R$)和高熵($S_{\text{conf}} > 1.61R$)材料^[14]。

高熵材料普遍具有四个核心效应。

(1)高熵效应:多组元按等摩尔或近等摩尔的比例进行固溶时,高的构型熵有利于单相固溶体的形成。

(2)严重的晶格畸变效应:由于高熵材料是由多种组元相互固溶而形成的,而每个组元的原子尺寸各不相同,这就使得高熵材料内部晶格产生严重畸变,原子尺寸相差越大,畸变越严重。严重的晶格畸变对材料的影响主要包括降低了材料 X-ray 衍射峰的强度,降低热导率和电导率,增加硬度。

(3)迟滞扩散效应:高熵合金中的扩散是非常缓慢的^[15-16],在高熵陶瓷材料内部同样具备这样的效应,迟滞扩散效应可能是高熵材料热/化学稳定性优异的原因之一。

(4)性能的“鸡尾酒”效应:即通过多组元协同作用可能使得材料的性能出现意料之外的结果。

正是因为高熵陶瓷具有这些核心效应,使其具有比其组成成分更加优异的性能,才使得材料学界对高熵陶瓷的兴趣逐渐增大,导致高熵陶瓷的研究也呈爆炸式的增长。

2 高熵陶瓷的制备方法

最早的高熵陶瓷是利用固相反应法制备的^[12,17-20],首先通过球磨的方法将原料充分混合并发生部分固溶,然后将混合好的原料置于高温下充分焙烧,以形成均匀且单一的高熵相。为了防止冷却过程中,已经形成的高熵相脱溶、分相或析出第二相,人们通常使用淬火等快速冷却的方法制备。固相反应法具有反应原理简单、产量高、设备要求低等优势,是目前最常见的制备高熵陶瓷的方法。但是固相反应法也存在明显的不足,即反应温度较高、反应时间久、产物比例难以准确控制、制备过程中极易引入杂质等缺点。

为了解决这些问题,借鉴前驱体制备陶瓷的方法,人们开发出了一种由前驱体出发,在相对温和的条件下合成高熵陶瓷的方法,即通过溶胶-凝胶法、反向共沉淀等方法,实现原料的原子级别混合,从而降低合成高熵材料所需要的能垒,随后再在相对较低的温度进行充分焙烧以去除多余的交联剂、沉淀剂或溶剂,从而实现高熵陶瓷的低温合成^[9,21-22]。前驱体热解法具有反应条件温和、产物粒径可控、产物更加纯净等优势。但是前驱体热解法存在产率较低、工艺复杂、设备要求高、产物颗粒再烧结困难等问题。

通过固相反应或前驱体热解法制备的高熵陶瓷粉体,再烧结时通常具有较低的致密度,这可能与其内部迟滞扩散效应有关。为了获得致密的高熵陶瓷,人们将放电等离子烧结法引入到高熵陶瓷的制备中^[13,23-25]。该方法在烧结过程中,通过电极施加直流脉冲电流,在粉体颗粒间隙产生放电等离子体,使得颗粒表面产生局部高温以实现颗粒的活化,从而有利于降低烧结温度且提高产物的致密度。利用这种烧结方式获得的高熵陶瓷晶粒细小、生产效率高、产物相对致密,但该方法对设备要求高,且烧结过程中需在无氧环境下进行,所以主要用于高熵碳化物和高熵硼化物陶瓷的制备。

除此之外,近年来其他新型合成高熵陶瓷的方法如水热法^[26-27]、电弧熔炼法^[28]、声波辐射辅助法^[29]、反应闪光烧结法^[30]等也陆续出现,高熵陶瓷的制备方法正向着多元化,实用化发展。

3 高熵陶瓷的性能

高熵陶瓷的性能具有很大的不确定性,主要因为:(1)高熵陶瓷因其组成成分较多,各组元之间并没有明显的主次之分,各组元间性能差异较大,这

就给从组成成分角度预测材料性能增大了难度；(2)组成高熵陶瓷的各个成分的晶体结构并不相同，形成的高熵陶瓷却是一个具有确切晶体结构的材料，这就使得从结构角度来也难以预测高熵陶瓷的性能。基于上述原因，高熵陶瓷的性能具有不确定性。研究高熵陶瓷的成分、组织和性能之间的关系，就显得尤为必要且颇具挑战性。

3.1 高熵氧化物陶瓷

高熵氧化物是目前高熵陶瓷体系中研究最多的一种，因其对制备过程中的环境要求低，所以其主要的制备方法以高温焙烧法和前驱体热解法为主。图2为不同晶体结构的高熵氧化物研究论文数量对比，可以看出在众多高熵氧化物中，对于岩盐型金属氧化物的研究最为广泛。截止到2020年8月，有关岩盐型高熵氧化物报道多达32篇，其次是钙钛矿型高熵氧化物和萤石型高熵氧化物，分别是16篇和6篇，磁铅石型高熵氧化物报道最少，仅有2篇。本文重点介绍岩盐型和萤石型高熵氧化物。

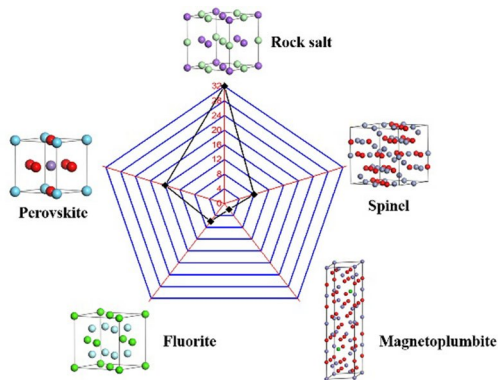


图2 不同高熵氧化物的研究对比

Fig. 2 The comparison of different high-entropy oxides

3.1.1 岩盐型高熵氧化物

岩盐型高熵氧化物体系主要是以(Co, Cu, Mg, Ni, Zn)O为代表以及在其基础上通过其他元素掺杂(如Li、Ga、K、F等)改性得到的改性(Co, Cu, Mg, Ni, Zn)O。在众多高熵陶瓷体系中，岩盐型体系由于其发现最早且合成过程简单，易于形成等特点成为目前研究最多的体系。

图3为高熵岩盐型氧化物(Co, Cu, Mg, Ni, Zn)O的合成与转化示意图^[31]，研究发现只有当制备温度高于1150 K时，有着不完全相同晶体结构的五种氧化物(CuO、ZnO、MgO、NiO、CoO)才能形成高熵岩盐型氧化物，并且已经形成的高熵氧化物需要通过快速冷却保留下来。当制备温度低于1150 K、产物经过缓慢冷却或高熵氧化物在1150 K以下的温度热处理，体系均无法保持高熵相，而是形成混合氧化物。

如同所有高熵材料，岩盐型高熵氧化物也具有

严重的晶格畸变^[6,32]，这就导致其内部声子散射加剧，从而使其具有相对较低的热导率。BRAUN等人^[32]发现岩盐型高熵氧化物(Mg, Ni, Cu, Co, Zn)O及其衍生物薄膜的热导率接近于无定型材料，且具备了无定型材料所不具备的力学性能，岩盐型高熵氧化物(Mg, Ni, Cu, Co, Zn)O及其衍生物薄膜的热物理性能如表1所示。

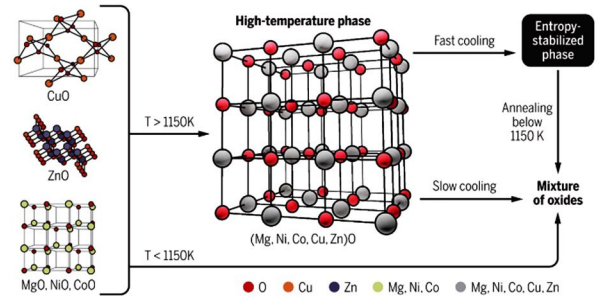


图3 高熵(Co, Cu, Mg, Ni, Zn)O的合成和转化

Fig. 3 Synthesis and transformation of high-entropy (Co, Cu, Mg, Ni, Zn)O

表1 岩盐型高熵氧化物薄膜的热物理性能

Tab. 1 Thermophysical properties of high-entropy rock salt oxides films

Composition	$\lambda/W \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$	$C_p/\text{MJ} (\text{m}^3 \cdot \text{K})^{-1}$	E/GPa
$\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$	2.95 ± 0.25	3.01 ± 0.49	152.0 ± 10.6
$\text{Mg}_{0.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Cu}_{0.167}\text{Co}_{0.167}\text{Zn}_{0.167}\text{Sc}_{0.167}\text{O}$	1.68 ± 0.13	3.37 ± 0.42	236.7 ± 15.9
$\text{Mg}_{0.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Cu}_{0.167}\text{Co}_{0.167}\text{Zn}_{0.167}\text{Sb}_{0.167}\text{O}$	1.41 ± 0.17	3.29 ± 0.54	158.4 ± 10.9
$\text{Mg}_{0.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Cu}_{0.167}\text{Co}_{0.167}\text{Zn}_{0.167}\text{Sn}_{0.167}\text{O}$	1.44 ± 0.10	3.29 ± 0.44	180.8 ± 17.9
$\text{Mg}_{0.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Cu}_{0.167}\text{Co}_{0.167}\text{Zn}_{0.167}\text{Cr}_{0.167}\text{O}$	1.64 ± 0.24	3.96 ± 0.75	151.0 ± 9.2
$\text{Mg}_{0.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Cu}_{0.167}\text{Co}_{0.167}\text{Zn}_{0.167}\text{Ge}_{0.167}\text{O}$	1.60 ± 0.14	3.55 ± 0.48	229.9 ± 21.2

特殊的晶体结构赋予了岩盐型高熵氧化物特殊的电化学性能。SARKAR等人^[33-35]研究发现高熵岩盐型氧化物及其掺杂衍生物，具有较好的锂离子存储性能，并且熵稳定效应对高熵氧化物的锂离子存储容量的保持有显著的作用，大大提高了循环稳定性。图4为岩盐型高熵氧化物的(R-HEO)和中熵氧化物(R-MEO)的循环稳定性对比，其中R-MEO(-M)表示在五元高熵氧化物中去除M组元形成的四元中熵氧化物^[34]。如图4所示，高熵岩盐型氧化物(R-HEO)在表现出了具有较高的放电比容量且不随循环次数的增加而发生衰减，相对应的中熵氧化物(R-MEO)随着循环次数的增加，放电比容量有较大的衰减。据报道，高熵岩盐型氧化物较好的循环稳定性可能与其内部熵稳定效应有关。此外，NAN等人^[17]发现高熵氧化物做阳极材料也具有非常好的循环效应，这与高熵陶瓷内部的迟滞扩散效应以及非活性

物质(MgO)的“旁观者效应”有关。

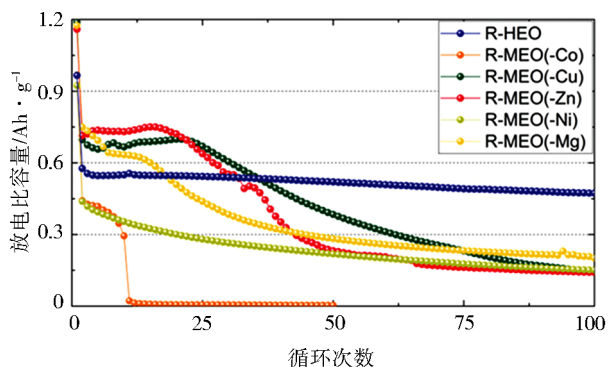


图4 循环稳定性对比

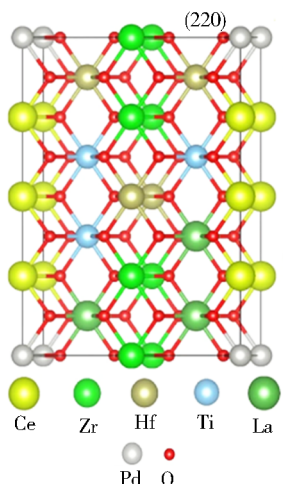
Fig. 4 The comparison of cycle stability

除此之外,由于岩盐型高熵氧化物均匀分散的特殊结构和较好的热稳定性及化学稳定性,使得它在催化领域也有不错的应用前景。CHEN 等人^[36]将单原子贵金属Pt随机分散到岩盐型高熵氧化物(Mg, Co, Ni, Cu, Zn)O中,形成单原子分散催化剂。高熵岩盐型氧化物自身具有一定的催化性能。与此同时,它也可以作为一种载体,让单原子Pt均匀的分散在其中,岩盐型高熵氧化物稳定的晶体结构能够有助于克服单原子Pt的内聚能,有效地减少单原子Pt

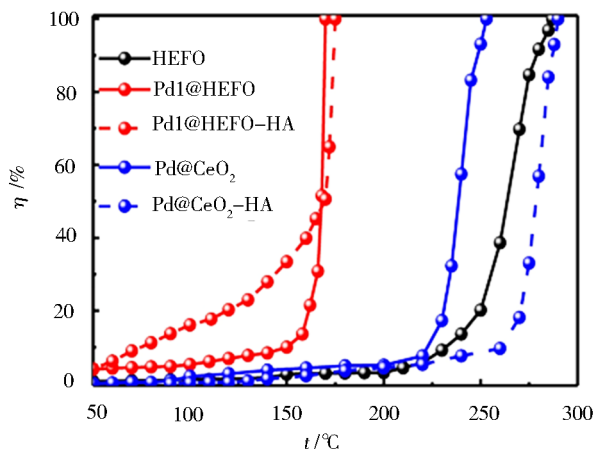
的团聚,从而在高温时能够暴露更多的活性位点,使得其在不降低催化活性的前提下,可工作40 h以上。

3.1.2 萤石型高熵氧化物

萤石型高熵氧化物(Ce, Gd, La, Nd, Pr, Sm, Y)O, (Ce, La, Nd, Sm, Y)O, (Ce, La, Pr, Sm, Y)O以及(Gd, La, Nd, Pr, Sm, Y)O最早报道于2017年,是由DJENADIC 等人^[37-38]通过喷雾热解法制备的,其中Ce⁴⁺的加入有利于单相结构的形成。随后,他们发现在(Ce, Gd, La, Nd, Pr, Sm, Y)O₂中,Pr有利于降低材料的带隙。含Pr的高熵萤石型氧化物的带隙能在1.95~2.14 eV,能够在整个可见光范围内吸收光。GILD 等人^[23]通过高能球磨和放电等离子烧结的方法制备了8种高熵萤石型氧化物 (Hf_{0.25}Zr_{0.25}Ce_{0.25}Y_{0.25})O₂₋₈, (Hf_{0.25}Zr_{0.25}Ce_{0.25}) (Y_{0.125}Yb_{0.125})O₂₋₈, (Hf_{0.25}Zr_{0.25}Ce_{0.25}) (Y_{0.2}Yb_{0.2})O₂₋₈, (Hf_{0.25}Zr_{0.25}Ce_{0.25}) (Y_{0.125}Ca_{0.125})O₂₋₈, (Hf_{0.25}Zr_{0.25}Ce_{0.25}) (Y_{0.125}Gd_{0.125})O₂₋₈, (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ce_{0.2}) (Y_{0.2}Gd_{0.2})O₂₋₈, (Hf_{0.25}Zr_{0.25}Ce_{0.25}) (Yb_{0.125}Gd_{0.125})O₂₋₈, and (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ce_{0.2}) (Yb_{0.2}Gd_{0.2})O₂₋₈,由于严重的晶格畸变效应的影响,这类高熵萤石型氧化物具有较高的硬度,最高可达13.6 GPa,同时具有相对较低的热导率,最低可达1.1 W/(m·K)。



(a) 结构示意图



(b) 催化性能

图5 Pd负载的高熵萤石型氧化物

Fig. 5 The Pd-loaded high-entropy fluorite oxides

与高熵岩盐型氧化物类似,高熵萤石型氧化物在高温催化剂载体方面的应用也值得关注。XU 等人^[39]通过将单原子催化剂Pd负载到高熵萤石型氧化物中得到Pd₁@(Ce, Zr, Hf, Ti, La)O_x,其晶体结构如图5(a)所示。因为高熵萤石型氧化物自身具有一定的催化性能,负载Pd后具有更高的CO氧化催化活性。图5(b)为高熵萤石型氧化物载体(Pd₁@(Ce, Zr, Hf, Ti, La)O_x)与CeO₂载体(Pd@CeO₂)催化性能的比较(其中η表示CO的转化率),可以看出Pd₁@(Ce,

Zr, Hf, Ti, La)O_x具有较高的CO氧化催化活性,具体体现在催化起始温度低至约80 °C,并且CO在170 °C左右就已经完全氧化。Pd₁@(Ce, Zr, Hf, Ti, La)O_x优异的催化性能主要是由于其表面晶格氧更容易被激活。相比之下, Pd@CeO₂的相对应温度分别为223 °C和253 °C。此外Pd₁@(Ce, Zr, Hf, Ti, La)O_x还具有更好的热/化学稳定性,其良好的稳定性主要是特殊的晶体结构和内部的迟滞扩散效应所致。

3.1.3 其他高熵氧化物

除了上述几种高熵氧化物之外,最近几年其他高熵氧化物陆续出现,如高熵钨酸盐($\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}$) $2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ^[40-41],高熵磷酸盐($\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}$) PO_4 ^[42]、焦磷酸盐($\text{Ti},\text{Zr},\text{Hf}$) P_2O_7 ^[43],高熵硅酸盐($\text{Yb}_{0.25}\text{Y}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{Er}_{0.25}$) 2SiO_5 、($\text{Y}_{1/4}\text{Ho}_{1/4}\text{Er}_{1/4}\text{Yb}_{1/4}$) 2SiO_5 和($\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}$) $2\text{Si}_2\text{O}_7$ ^[22,44-45],高熵钨钼酸盐($\text{Y}_{0.25}\text{Yb}_{0.25}\text{Er}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}$) $2(\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})_2\text{O}_7$ ^[25],以及高熵硅铝酸盐($\text{Mo}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{V}_{0.25}$)($\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$) 2 ^[20]等。高

熵氧化物及典型热障涂层材料的热导率与热膨胀系数分布见图6(a)。可以看出,高熵氧化物相比于典型热障涂层材料,由于具备更低的热导率以及和基体匹配的热膨胀系数。高熵氧化物及其部分构成组元的平均晶粒尺寸与保温时间的关系图,如图6(b)所示,相比于其构成组元高熵氧化物展现出更低的晶粒生长速度,综上,这类高熵氧化物有望用于高温热/环境障涂层材料。

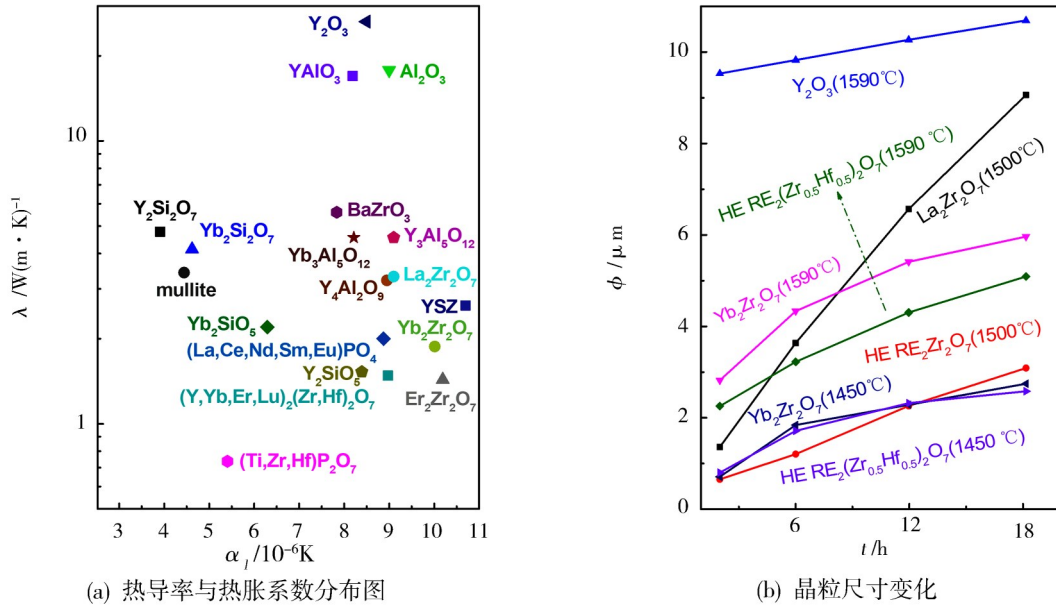


图6 高熵氧化物和典型的热障涂层材料

Fig. 6 The high-entropy oxides and typical thermal barrier coatings

3.2 高熵非氧化物陶瓷

高熵陶瓷虽然发展较晚,但是发展迅速,除了上述提及的氧化物高熵陶瓷以外,还有很多高熵非氧化物因其特殊的结构、性能,以及潜在的应用价值而引起人们广泛的关注。在高熵非氧化物中较为常见的是高熵碳化物和高熵二硼化物,除此之外还有高

熵硅化物、高熵氮化物、高熵氟化物等。

3.2.1 高熵碳化物

目前高熵碳化物组成元素多为IVB、VB以及VI B元素如Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo和W等,其晶体结构多为岩盐型结构,其晶体结构示意图见图7(a)。

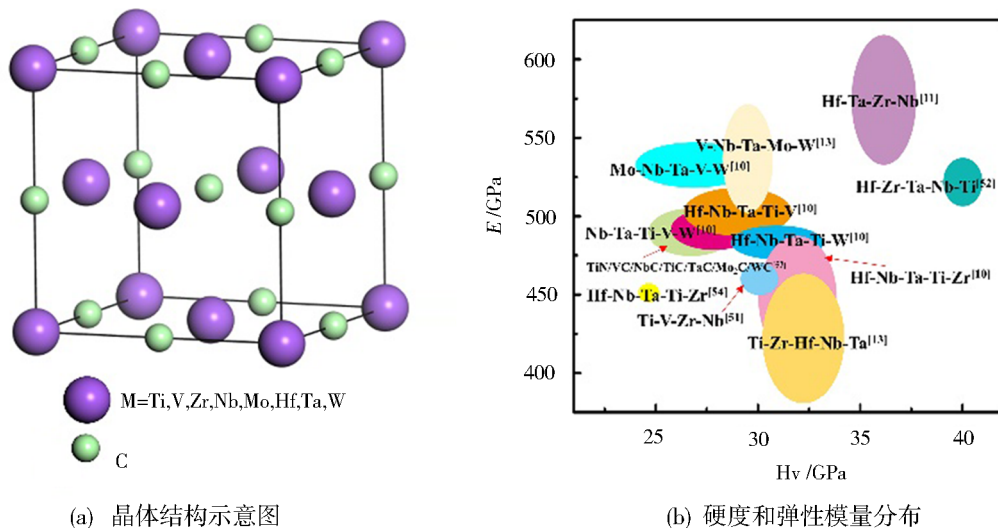


图7 高熵碳化物结构和性能分析

Fig. 7 The structure and performance analysis of high-entropy carbides

高熵碳化物的制备方法以放电等离子烧结和真空热压烧结为主。按原料来分,反应过程主要有从多种金属碳化物出发的固溶过程^[10-11,13]、从多种金属氧化物出发的碳热还原后再实现固溶的过程^[46-48]、以及从多种金属出发的直接反应过程^[49]。

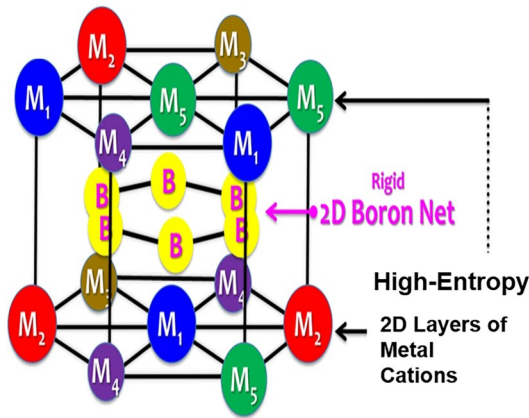
高熵碳化物普遍具有较高的硬度和弹性模量,其硬度和弹性模量均高于根据混合定律(RoM, Rule of Mixture)计算的理论值。晶格节点上元素分布的无序性可能是硬度增加的一个原因,即原子尺寸失配导致晶格畸变增加了材料的硬度^[50]。图7(b)为典型高熵碳化物的硬度和弹性模量分布图^[10-11,13,51-54],可以看出高熵碳化物的硬度主要集中于25~40 GPa,其模量主要在400~550 GPa。

与高熵氧化物类似,高熵碳化物也具有相对较低的热导率。DUSZA 等人^[51]研究发现高熵碳化物($Zr_{0.25}Nb_{0.25}Ti_{0.25}V_{0.25}$)C的热导率 $[15.3 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$ 明

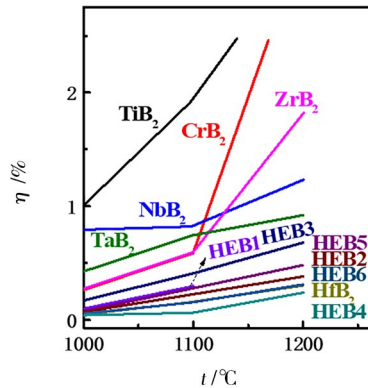
显低于其组成成分的热导率,并且明显低于按混合定律所计算的理论值 $[27.7 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$ 。较低的热导率可能是原子内部晶格畸变严重导致对声子的散射加剧,同时试样中存在大量缺陷以及气孔的存在等多种作用导致的。

3.2.2 高熵二硼化物

目前对高熵二硼化物的研究主要集中在IVB、VB以及VIB的元素上,如Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo和Cr,所形成的高熵硼化物基本为层状六方晶体结构,包含交替的二维硼网和二维金属阳离子层,其晶体结构示意图见图8(a)。与高熵碳化物相比,高熵二硼化物通常具有更高的硬度以及更好的抗氧化性能。高熵二硼化物的制备方法主要以放电等离子烧结为主^[55-57],少数通过物理气相沉积法^[8]和简单的硼热还原制得^[19,48,58]。目前对高熵硼化物的研究主要集中于高熵二硼化物的种类的探索、制备工艺的优化和性能的研究上。



(a) 结构示意图



(b) 抗氧化物性能

图8 高熵金属二硼化物结构与抗氧化性能

Fig. 8 The structure and oxidation resistance of high-entropy diborides

考虑到金属硼化物普遍具有较高的硬度,高熵二硼化物的硬度被广泛研究^[7,19,48]。GILD 等人^[2]通过高能球磨和SPS成功合成了一系列高熵二硼化物($(\text{Hf}, \text{Zr}, \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Ti})\text{B}_2$), ($(\text{Hf}, \text{Zr}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{Ti})\text{B}_2$), ($(\text{Hf}, \text{Zr}, \text{Mo}, \text{Nb}, \text{Ti})\text{B}_2$), ($(\text{Hf}, \text{Mo}, \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Ti})\text{B}_2$), ($(\text{Mo}, \text{Zr}, \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Ti})\text{B}_2$), 以及($(\text{Hf}, \text{Zr}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Ti})\text{B}_2$), 结果发现,高熵二硼化物的实际硬度稍高于按照RoM规则计算的理论值。ZHANG 等人^[24]通过SPS在2000 °C下制备了具有较高相对密度的高熵($\text{Hf}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}$) B_2 , 其相对密度达到了99.2%,其硬度达到了 $(28.3 \pm 1.6) \text{ GPa}$,是目前硬度最高的高熵硼化物材料。有关高熵金属二硼化物的弹性模量报道较少, GU 等人^[12]通过SPS分别在2000 °C和2050 °C时制备的高熵金属二硼化物($\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}$) B_2 具有大约500 GPa和527

GPa的弹性模量。与硬度不同,高熵金属二硼化物的弹性模量与其构成组元相近,说明对于高熵金属二硼化物来说,弹性模量与相对密度有关,是一个对内部晶体晶格畸变不敏感的物理量。

考虑到二硼化物一般具有较差的断裂韧性,所以ZHANG 等人^[48]对高熵二硼化物($(\text{Hf}, \text{Zr}, \text{Ta}, \text{M}, \text{Ti})\text{B}_2$ ($M = \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Cr}$))的断裂韧性展开了研究。结果发现,高熵二硼化物具有与其构成组元类似的断裂韧性,说明和一般金属二硼化物相比,高熵二硼化物断裂韧性没有明显的增加和减少,主要是由于缺乏有效的增韧机制,导致其断裂韧性很难有明显的提升。

过渡族金属硼化物的抗氧化性较差,极易与空气中的氧结合形成易挥发的B-O化合物使得材料失效^[59]。相对应地,高熵二硼化物具有相对较高的抗氧化性,其抗氧化性来源可能与其内部迟滞的扩散有关。GILD 等

人^[7]系统的研究多个体系的高熵二硼化物(Hf,Zr,Ta,Nb,Ti)₂B₂(HEB1),(Hf,Zr,Ta,Mo,Ti)₂B₂(HEB2),(Hf,Zr,Mo,Nb,Ti)₂B₂(HEB3),(Hf,Mo,Ta,Nb,Ti)₂B₂(HEB4),(Mo,Zr,Ta,Nb,Ti)₂B₂(HEB5),以及(Hf,Zr,Ta,Cr,Ti)₂B₂(HEB6),发现除了HfB₂以外,高熵二硼化物比大部分构成组元的抗氧化性要好。图8(b)表示在相同条件下制备的高熵二硼化物以及各构成组元二硼化物的连续氧化实验中,试样的质量增加量(η)随处理温度(T)的变化曲线。可以看出,在相同条件下,高熵二硼化物的质量增重明显低于其构成组元,说明高熵二硼化物的抗氧化性比其构成组元要好。

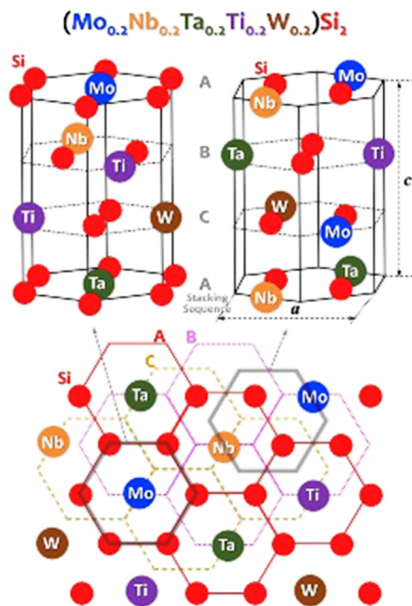
3.2.3 其他非氧化物高熵陶瓷

除了较为常见的高熵碳化物和高熵二硼化物以外,还有许多非氧化物高熵陶瓷如高熵氮化物、高熵硅化物等,他们在高熵陶瓷家族同样占据一席之地。

JIN等人^[9]通过先驱体热解法制备了高熵金属氮化

物(V,Cr,Nb,Mo,Zr)N,同时发现其具有类似于立方氮化钼的晶体结构。由于较大的比表面积(278 m²/g)以及较高的比电容(78 F/g),是一个理想的超级电容器材料。

此外,2019年3月QIN^[60]和GILD^[61]等人报道了高熵金属硅化物(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Nb_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2})Si₂、(Mo_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}W_{0.2})Si₂,均由反应放电等离子烧结制备,其晶体结构均为六方密排结构,其中高熵(Mo_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}W_{0.2})Si₂晶体结构如图9(a)所示。其中GILD等人^[61]对(Mo_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}W_{0.2})Si₂体系的晶体结构进行研究发现该高熵金属硅化物是六方晶系C40晶体结构,同时存在ABC堆垛顺序。两种高熵金属硅化物性能对比见图9(b),高熵金属硅化物具有较好的综合力学性能(维氏硬度约为11~12 GPa,模量约为350~420 GPa)和较低的热导率[0.69 W·W/(m·K)],有望在高温结构材料、热障涂层等领域得到应用。



(a) 晶体结构示意图

ν	0.32	Not mentioned
λ /W(m·K) ⁻¹	Not mentioned	6.9
E/GPa	352	421
Hv/GPa	12.09	11.60
晶体结构	Hexagonal	Hexagonal
	(Ti _{0.2} Zr _{0.2} Nb _{0.2} Mo _{0.2} W _{0.2})Si ₂	(Mo _{0.2} Nb _{0.2} Ta _{0.2} Ti _{0.2} W _{0.2})Si ₂

(b) 性能对比

图9 高熵二硅化物结构与性能对比

Fig. 9 The crystal structure and properties of high-entropy disilicides

4 展望

高熵陶瓷是一系列具有高构型熵、高构型无序度的陶瓷材料,它的出现给材料设计提供了一种新的思路,即通过调控材料的组成成分,来实现对材料内部构型熵的调控,进而实现材料的结构以及性能的设计。未来高熵陶瓷的发展方向可能有以下四个部分:

(1)高通量计算和高通量实验设计用以筛选出更多体系的高熵陶瓷;

(2)对已知高熵陶瓷的性能加以探索,丰富高熵陶瓷的应用范围,模拟计算用以解释高熵陶瓷异乎寻常的性能的根本原因;

(3)高熵陶瓷从目前由五种及以上组元等比例固溶体向着组元数目更开阔,如三元、四元或六元及更多元的方向发展,各组元的比例也从等比例向着近等比例发展,实现高熵陶瓷内部缺陷的调控,进一步探究缺陷对高熵陶瓷性能的影响;

(4)高熵陶瓷与其他材料复合,进一步拓展其应用领域,取长补短,充分发挥其优势。

参考文献

[1] YE H 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.

[2] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATOOR D, et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications[J]. Science, 2014, 345(6201): 1153–1158.

[3] DENG Y, TASAN C C, PRADEEP K G, et al. Design of a twinning-induced plasticity high entropy alloy [J]. Acta Materialia, 2015, 94: 124–133.

[4] ZHANG Z, MAO M, WANG J, et al. Nanoscale origins of the damage tolerance of the high-entropy alloy CrMnFeCoNi [J]. Nature Communications, 2015, 6(1): 1–6.

[5] SCHUH B, MENDEZ-MARTIN F, VÖLKER B, et al. Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation[J]. Acta Materialia, 2015, 96: 258–268.

[6] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, et al. Entropy-stabilized oxides[J]. Nature Communications, 2015, 6(1): 1–8.

[7] GILD J, ZHANG Y, HARRINGTON T, et al. High-entropy metal diborides: a new class of high-entropy materials and a new type of ultrahigh temperature ceramics [J]. Scientific Reports, 2016(6): 37946.

[8] MAYRHOFER P H, KIRNBAUER A, ERTELTHALER P, et al. High-entropy ceramic thin films; A case study on transition metal diborides[J]. Scripta Materialia, 2018, 149: 93–97.

[9] JIN T, SANG X, UNOCIC R R, et al. Mechanochemical-assisted synthesis of high-entropy metal nitride via a soft urea strategy[J]. Advanced Materials, 2018, 30(23): 1707512.

[10] SARKER P, HARRINGTON T, TOHER C, et al. High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors[J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 1–10.

[11] CASTLE E, CSANÁDI T, GRASSO S, et al. Processing and properties of high-entropy ultra-high temperature carbides[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 1–12.

[12] FENG L, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, et al. Synthesis of single-phase high-entropy carbide powders [J]. Scripta Materialia, 2019, 162: 90–93.

[13] HARRINGTON T J, GILD J, SARKER P, et al. Phase stability and mechanical properties of novel high entropy transition metal carbides[J]. Acta Materialia, 2019, 166: 271–280.

[14] TSAI M H, YEH J W, High-entropy alloys: a critical review[J]. Materials Research Letters, 2014, 2(3): 107–123.

[15] ZHANG F, WU Y, LOU H, et al. Polymorphism in a high-entropy alloy[J]. Nature Communications, 2017, 8(1): 1–7.

[16] YE Y F, WANG Q, LU J, et al. High-entropy alloy: challenges and prospects [J]. Materials Today, 2016, 19(6): 349–362.

[17] QIU N, CHEN H, YANG Z, et al. A high entropy oxide ($Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2}$) O with superior lithium storage performance [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 777: 767–774.

[18] OSENCIAT N, BÉRARDAN D, DRAGOE D, et al. Charge compensation mechanisms in Li-substituted high-entropy oxides and influence on Li superionic conductivity[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 102(10): 6156–6162.

[19] GU J, ZOU J, SUN S K, et al. Dense and pure high-

entropy metal diboride ceramics sintered from self-synthesized powders via borocarbothermal reduction approach [J]. Science China Materials, 2019, 62(12): 1898–1909.

[20] WEN T, LIU H, YE B, et al. High-entropy aluminosilicides: a novel class of high-entropy ceramics [J]. Science China Materials, 2020, 63(2): 300–306.

[21] 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.

[22] 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.

[23] GILD J, SAMIEE M, BRAUN J L, et al. High-entropy fluorite oxides [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(10): 3578–3584.

[24] ZHANG Y, GUO W M, JIANG Z B, et al. Dense high-entropy boride ceramics with ultra-high hardness [J]. Scripta Materialia, 2019, 164: 135–139.

[25] ZHAO Z, CHEN H, XIANG H, et al. ($Y_{0.25}Yb_{0.25}Er_{0.25}Lu_{0.25}$)₂ ($Zr_{0.5}Hf_{0.5}$)₂O₇: A defective fluorite structured high entropy ceramic with low thermal conductivity and close thermal expansion coefficient to Al₂O₃ [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 39: 167–172

[26] SARKAR A, BREITUNG B, HAHN H, High entropy oxides: The role of entropy, enthalpy and synergy [J]. Scripta Materialia, 2020, 187: 43–48.

[27] 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.

[28] LEI Z, LIU X, LI R, et al. Ultrastable metal oxide nanotube arrays achieved by entropy-stabilization engineering [J]. Scripta Materialia, 2018, 146: 340–343.

[29] OKEJIRI F, ZHANG Z H, LIU J X, et al. Room-temperature synthesis of high-entropy perovskite oxide nanoparticle catalysts through ultrasonication-based Method [J]. Chem. Sus. Chem., 2020, 13(1): 111–115.

[30] WANG K W, MA B S, LI T, et al. Fabrication of high-entropy perovskite oxide by reactive flash sintering [J]. Ceramics International, 2020, 46: 18358–18361.

[31] DRAGOE N, BÉRARDAN D, Order emerging from disorder [J]. Science, 2019, 366(6465): 573–574.

[32] BRAUN J L, ROST C M, LIM M, et al. Charge-induced disorder controls the thermal conductivity of entropy-stabilized oxides [J]. Advanced Materials, 2018, 30(51): 1805004.

[33] BÉRARDAN D, FRANGER S, MEENA A, et al. Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(24): 9536–9541.

[34] SARKAR A, VELASCO L, WANG D, et al. High entropy oxides for reversible energy storage [J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 1–9.

- [35] WANG Q, SARKAR A, WANG D, et al. Multi-anionic and-cationic compounds: New high entropy materials for advanced Li-ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(8):2433-2442.
- [36] HAO C, JIE F, ZHANG P F, 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):11129-11131.
- [37] DJENADIC R, SARKAR A, CLEMENS O, et al. Multicomponent equiatomic rare earth oxides [J]. *Materials Research Letters*, 2017, 5(2):102-109.
- [38] SARKAR A, LOHO C, VELASCO L, et al. Multicomponent equiatomic rare earth oxides with a narrow band gap and associated praseodymium multivalency [J]. *Dalton transactions*, 2017, 46(36):12167-12176.
- [39] XU H D, ZHANG Z H, LIU J X, et al. Entropy-stabilized single-atom Pd catalysts via high-entropy fluorite oxide supports [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1):1-9.
- [40] 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.
- [41] WRIGHT A J, WANG Q, KO S T, et al. Size disorder as a descriptor for predicting reduced thermal conductivity in medium- and high-entropy pyrochlore oxides [J]. *Scripta Materialia*, 2020, 181:76-81.
- [42] 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.
- [43] ZHAO Z, XIANG H, DAI F Z, et al. $(Ti, Zr, Hf)P_2O_7$: 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.
- [44] REN X M, TIAN Z L, ZHANG J, et al. Equiatomic quaternary $(Y_{1/4}Ho_{1/4}Er_{1/4}Yb_{1/4})_2SiO_5$ silicate: A perspective multifunctional thermal and environmental barrier coating material [J]. *Scripta Materialia*, 2019, 168:47-50.
- [45] CHEN H, XIANG H M, 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*, 2019, 36:134-139.
- [46] YE B L, NING S S, LIU D, et al. One-step synthesis of coral-like high-entropy metal carbide powders [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(10):6372-6378.
- [47] FENG L, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, Low-temperature sintering of single-phase, high-entropy carbide ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(12):7217-7224.
- [48] ZHANG Y, JIANG Z B, SUN S K, et al. Microstructure and mechanical properties of high-entropy borides derived from boro/carbothermal reduction [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(13):3920-3924.
- [49] WEI X F, LIU J X, LI F, et al. High entropy carbide ceramics from different starting materials [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(10):2989-2994.
- [50] ZHANG H, AKHTAR F, Processing and characterization of refractory quaternary and quinary high-entropy carbide composite [J]. *Entropy*, 2019, 21(5):474.
- [51] YE B, WEN T, NGUYEN M C, et al. First-principles study, fabrication and characterization of $(Zr_{0.25}Nb_{0.25}Ti_{0.25}V_{0.25})C$ high-entropy ceramics [J]. *Acta Materialia*, 2019, 170:15-23.
- [52] YE B, WEN T, HUANG K H, et al. First-principles study, fabrication, and characterization of $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C$ high-entropy ceramic [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(7):4344-4352.
- [53] PENG C, GAO X, WANG M, et al. Diffusion-controlled alloying of single-phase multi-principal transition metal carbides with high toughness and low thermal diffusivity [J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 114(1):011905.
- [54] HOSSAIN M, BORMAN T, KUMAR A, et al. Carbon Stoichiometry and Mechanical Properties of High Entropy Carbide [J]. *Acta Materialia Inc.*, 2020.
- [55] TALLARITA G, LICHERI R, GARRONI S, et al. Novel processing route for the fabrication of bulk high-entropy metal diborides [J]. *Scripta Materialia*, 2019, 158:100-104.
- [56] GILD J, KAUFMANN K, VECCHIO K, et al. Reactive flash spark plasma sintering of high-entropy ultrahigh temperature ceramics [J]. *Scripta Materialia*, 2019, 170:106-110.
- [57] BACKMAN L, GILD J, LUO J, et al. Part I: Theoretical predictions of preferential oxidation in refractory high entropy materials [J]. *Acta Materialia*, 2020, 197:20-27.
- [58] LIU D, WEN T, YE B, et al. Synthesis of superfine high-entropy metal diboride powders [J]. *Scripta Materialia*, 2019, 167:110-114.
- [59] DEHDASHTI M K, FAHRENHOLTZ W, HILMAS G, Effects of transition metals on the oxidation behavior of ZrB2 ceramics [J]. *Corrosion Science*, 2015, 91:224-231.
- [60] QIN Y, LIU J X, LI F, et al. A high entropy silicide by reactive spark plasma sintering [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2019, 8(1):148-152.
- [61] 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.