高熵氧化物气凝胶的研究进展

葛龙辉! 刘学宁! 崔升! 吴战武² 朱小飞²

(1 南京工业大学材料科学与工程学院,材料化学工程国家重点实验室,南京 211816)(2 上海航天动力技术研究所,湖州 313000)

文 摘 介绍了高熵氧化物气凝胶的发展状况,对高熵氧化物气凝胶的合成方法、结构性能及其应用进行总结归纳,提出了采用理论模拟和实验结合研究高熵氧化物气凝胶的耐温机理将是重要的发展方向。

关键词 高熵,氧化物气凝胶,制备方法

中图分类号:TB34

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2025.02.003

Research Progress of High Entropy Oxide Aerogel

GE Longhui¹ LIU Xuening¹ CUI Sheng¹ WU Zhanwu² ZHU Xiaofei²

(1 State Key Laboratory of Materials Chemical Engineering, School of Materials Science and Engineering,

Nanjing University of Technology, Nanjing 211816)

(2 Shanghai Institute of Aerospace Power Technology, Huzhou 313000)

Abstract This paper introduces the development of high entropy oxide aerogel, and summarizes the synthesis methods, structural properties and applications of high entropy oxide aerogel. It will be a development direction to investigate the temperature resistance mechanism of high entropy oxide aerogel by combining theoretical simulation and experiment.

Key words High entropy, Oxide aerogel, Preparation method

0 引言

近年来,航空航天的迅速发展对超音速飞行器 的隔热性能提出了更高的要求。超音速飞行器在高 速运行时会遭受极端的气动热环境,其表面温度可 达1300℃,甚至更高^[1]。因此,研究和开发能够承受 高温的轻质隔热材料对于确保高超音速飞行器内部 部件的安全运行至关重要。

高熵合金材料是由5种及以上元素组成,具有相 等或近似相等的原子摩尔比。近些年高熵合金材料 的发现和研究取得了重要进展^[2]。2015年,高熵材 料的应用范围扩展到无机非金属材料领域^[3],并提出 了熵稳定的氧化物的概念,对氧化物单相结构的形 成起着重要作用^[4]。高熵氧化物具有独特的物理和 化学性质,在许多领域具有广泛的应用潜力。与传 统的单一元素氧化物相比,高熵氧化物具有更高的 熔点、硬度和热稳定性^[5]。此外,高熵氧化物还表现 出优良的化学稳定性和抗腐蚀性能,在高温、强腐蚀 和恶劣环境下具有出色的性能。然而,高熵氧化物 的制备和加工难度较大[6]。

气凝胶材料是一种多孔材料,由纳米结构组成, 通过溶胶-凝胶和超临界干燥等方法制备而成。这 种材料具有密度极低、孔隙率高和比表面积大等优 异特征^[7]。研究人员发现,气凝胶结构可以显著改善 材料的隔热性能,这是因为材料中存在复杂的固相 传热通道,并且孔径相对于空气分子的平均自由程 较小。然而,气凝胶的力学强度较低,制备过程复杂 且易破碎,这限制了其在某些领域的应用^[8]。

将高熵氧化物与气凝胶结合,可以发挥两种材料的优势^[9]。高熵氧化物均匀分散在气凝胶中,实现了纳米尺度分散和固溶体结构的形成^[10]。这种结合提高了高熵氧化物的可加工性和稳定性,并改善了 气凝胶的性能,增强力学强度、热稳定性和化学稳定 性^[11]。通过改变高熵氧化物中金属元素的组成,可 以精确调控气凝胶的性能,如调节热导率、机械强度 和光学性能等^[12]。以金属氧化物直接制备高熵氧化 物陶瓷的能垒过高,大多数采用球磨、放电等离子烧

收稿日期;2024-02-18

第一作者简介:葛龙辉,2000年出生,硕士研究生,研究方向为气凝胶材料制备与表征。E-mail:202361203276@njtech.edu.cn 通信作者:崔升,1980年出生,教授,主要从事气凝胶材料的性能与应用的研究工作。E-mail:scui@njtech.edu.cn

结等工艺制备高熵陶瓷块体的热处理温度基本上不 低于1500°C,烧结致密化难以避免,致使其热导率 大多在1W/(m·K)以上,与理想的隔热材料相差甚 远。通过在块体内部引入孔隙率可以有效降低热导 率,由于高熵氧化物陶瓷本身是耐烧结的,因此以纳 米多孔的气凝胶结构材料为前驱体来烧制高熵氧化 物陶瓷可以保留孔结构,采用溶胶-凝胶法结合超临 界干燥可获得原子无序的无定形块体材料,在热处 理过程中,金属络合物的分解与氧化物原子扩散迁 移同时进行,这在一定程度上可以降低高熵晶格的 形成温度。气凝胶结构材料具有细小的纳米颗粒与 大比表面积,在热处理时,可大幅提高球形氧化物之 间的接触面积,从而促进整体的晶格固溶,降低高熵 形成温度,有望实现纳米多孔结构与高熵氧化物陶 瓷功能基元共存。本文介绍了高熵氧化物气凝胶的 发展状况,对高熵氧化物气凝胶的合成方法、结构性 能及其应用进行总结归纳,提出了采用理论模拟和 实验结合研究高熵氧化物气凝胶的耐温机理将是重 要的发展方向。

1 高熵氧化物的概念

1.1 高熵的定义

高熵的一类材料是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^[13]。多组分 体系的构型熵的公式如下:

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

式中, ΔS_{conf} 表示由于系统内部构型的无序而产生的 熵叫做构型熵, R 为气体常数, n 表示组元数, x_i表示 第 i 个组分所占的摩尔分数。由上式可知, 构型熵的 大小与组分数以及各组分所占的摩尔分数有关, 当 构型熵的 S_{conf} >1.61R时, 该材料被定义为高熵材料。

高熵氧化物(HEO)气凝胶是一种由多种金属元 素组成的材料^[14],形成了多元合金的结构,这使其具 有均匀的组分分布和晶格结构,从而提高了稳定性 和性能^[15];此外,还具有较大的比表面积和孔隙结 构,有利于催化反应和气体吸附^[16]。

1.2 高熵材料的分类

高熵氧化物材料可分为粉末、块体和薄膜等类型,已经报道了多种不同结构的高熵氧化物材料,如 岩盐、萤石、钙钛矿、烧绿石和尖晶石等^[5]。不同结构 的高熵氧化物材料具有不同的制备方法和性能应 用,主要应用于介电材料、热障涂层、储能和磁性材 料等领域。高熵氧化物的阳离子选择和组合对材料 性能有重要影响,因此设计不同的阳离子组合可以 宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2025年 第2期 显著改变最终合成材料的性能。

岩盐结构的高熵氧化物主要由 MgO、CoO、NiO、CuO、ZnO、Na₂O、GaO等氧化物制备^[18]。研究人员发现,在岩盐结构高熵氧化物中,金属元素可以用带有电荷补偿机制的同价元素代替。例如,(MgCoNiCuZn)O具有很高的介电常数,可用于介电材料领域^[19]。另外,研究人员还制备了(Y_{1/4}Ho_{1/4}Er_{1/4}Yb_{1/4})₂SiO₅高熵硅酸盐陶瓷^[20],具有较高的弹性模量和较低的热导率,适用于热障涂层材料。此外,通过溶液燃烧合成法制备的粒径为43 nm的单相(Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})O粉末,在低于106K时呈现长程有序的反铁磁性,在室温下表现为顺磁性,可用于随机存取存储器^[21]。最后,通过放电等离子烧结制备的多组萤石结构高熵氧化物块体具有较高的硬度,电导率和热导率降低,适用于隔热材料^[22]。

高熵合金具有核心效应,通过等摩尔或近等摩 尔比固溶,形成单相固溶体。由于每个组元的原子 尺寸不同,导致晶格畸变和缺陷,降低了材料的X射 线衍射峰强度、热导率和电导率。此外,高熵合金的 扩散速度较慢,同时具备多个吸附位点,表现出优异 的催化性能。进一步研究将高熵合金与气凝胶材料 结合,制成高熵气凝胶材料,将充分发挥二者的优 点,具有突出的隔热和催化性能。

2 高熵氧化物气凝胶的制备方法

高熵氧化物气凝胶材料的制备大致分两步^[23]: 一是金属元素以氧化物或氯化物的形式被均匀混合 在溶剂中,此时系统中的构型熵基本形成;二是高温 扩散过程,此时通过高温使粒子扩散完成结晶形成 致密的结构。

例如烧绿石结构(A₂B₂O₇)的高熵氧化物陶瓷体 系中A、B处两个晶格点位可以被镧系元素、过渡金 属元素、锕系元素或次锕系元素占据,所以在制备高 熵材料过程中需要引入多种金属阳离子,选取合适 的金属元素以实现熵稳定效应就成为重要的研究内 容,选取元素时需要使气凝胶材料具有更低烧成温 度、更好的隔热性能、烧结过程中的稳定性,由于上 述性能在材料中的表现此消彼长,可以材料模拟软 件在进行制备过程之前来计算高熵材料中多种金属 元素组合后的形成能。

LI¹等^{[24}使用了密度泛函理论(DFT)和弹性断裂 力学理论来计算钛锆铌铪高熵合金的断裂能量。首 先通过DFT计算了合金的晶体结构和稳定性,然后 使用弹性断裂力学理论计算了断裂能量。高熵合金 的断裂能量与合金中原子之间的相互作用有关,合

— 23 —

金中原子之间的键合强度和键长对断裂能量起着重 要作用,合金中不同元素的原子大小和电子结构也 会影响断裂能量。

LI等^[25]使用Hafner团队研究开发的用于电子结构计算和量子力学-分子动力学模拟软件(VASP)程序,基于密度泛函理论的第一性原理计算方法,用Ti、Zr和Hf替换WNbMoTaV中容易氧化且塑性较差的W元素,计算得出弹性常数、泊松比v、体积模量和剪切模量,通过计算结果得出改性后的高熵合金材料强度下降但塑性提升。

2.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是一种制备氧化物或其他化合物 固体的方法,它通过将无机物或金属醇盐溶解于溶 液中,形成溶胶,然后通过凝胶化固化,最后经过热 处理得到固体产物。然而,在该方法的合成过程中, 可能会遇到溶胶不稳定和凝胶收缩等问题,因此需 要对合成条件进行优化和调控。

LIU等^[1]先使用溶胶-凝胶模板法再经过高温煅 烧后得到一种新型高熵稀土锆酸盐(HE-REZ) (Sm_{0.2}Eu_{0.2}Tb_{0.2}Dy_{0.2}Lu_{0.2})₂Zr₂O₇陶瓷气凝胶,所制备 的HE-REZ陶瓷气凝胶具有典型的纳米孔结构(图 1)。在900℃下热处理的HE-REZ陶瓷气凝胶具有 31 mW/(m·K)的超低室温热导率,443.26 m²/g的高 比表面积和12.95 MPa的相对较高的强度;但在制备 过程中难以控制均匀的孔隙分布可能限制该材料在 实际中的应用。





2.2 络合共还原法

当阴阳离子溶液混合时,它们会发生络合反应, 形成复合物。在凝胶化过程中,这些复合物的结构 会发生改变,形成一个三维的网络结构,这种网络结 构具有良好的气体吸附和储存性能。然而,为了成 - 24 -- 功制备这种凝胶材料,我们需要精确控制溶液的选择和配比,并且需要有一定的经验和技术来选择和 调控凝胶化条件。

NIE等^[26]通过络合共还原法室温下在水相中简 便且通用地制备AgRuPdAuPt高熵气凝胶(图2)。使 用具有强配位能力的络合剂乙二胺四乙酸四钠 EDTA-4Na、柠檬酸钠NaCA、水杨酸SA,来调整高熵 气凝胶催化剂中金属的还原点位,以防止发生氧化 还原反应甚至沉淀,拓宽了多元素合金电催化剂的 开发和利用。但是该方法需要精确控制金属盐和配 体的比例和反应条件,以实现合金成分的控制和均 匀混合,这可能会增加操作的难度。





2.3 冷冻-解冻法

冷冻-解冻法是一种常用的气凝胶制备方法。 首先,将所需的材料(如聚合物、溶剂和交联剂)溶解 在溶剂中;然后,将溶液置于低温环境中,如冷冻器 或液氮中,在冷冻过程中,溶剂会形成冰晶,而溶质 则被挤入冰晶的间隙中;接下来,将样品温度逐渐回 升至室温,冰晶逐渐融化,溶剂重新溶解,形成凝胶 结构;最后,通过超临界干燥或冷冻干燥等方法去除 凝胶中的溶剂,最终制得气凝胶材料。

LI等^[11]使用冷冻-解冻法制得 PdCuAuAgBiIn高 熵气凝胶(图3),被用作高活性和耐久的 CO₂RR 催 化剂,在-1.1 V 可逆氢电极(RHE)的参比电极下 HCOOH最大法拉第效率(FE)为98.1%,将 CO₂通过 铂基气凝胶催化剂转化为如 CO、HCOOH等增值的 化学品和燃料,减少 CO₂排放的有效途径。



图 3 PdCuAuAgBiIn 气凝胶催化剂的制备流程^[11] Fig. 3 Preparation process of PdCuAuAgBiIn aerogel catalyst^[11]

3 高熵氧化物材料的应用

JU 等^[27]制备了一种新型高熵合金气凝胶催化剂,其成分为PtBi_{1.5}Ni_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.2}的甲醇氧化反应的 电催化剂。研究人员通过溶胶-凝胶法制备了这种 高熵合金气凝胶催化剂,研究人员经过计算证明多

宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2025年 第2期

种元素的掺入促进电子的转移在Pt中形成d带中心, 从而最终使甲醇燃料电池中CO的吸附量减少,这项 研究为开发高效并且稳定的甲醇燃料电池提供了新 的材料和方法。

LIU 等^[28]将多种金属氯化物作为合成的材料阳 离子的来源,制备(Zr_{0.25}Ce_{0.25}Hf_{0.25}Y_{0.25})O₂₋₈ 萤石结构 的陶瓷气凝胶,该材料具有优异的隔热性和对温度 不敏感的热扩散效率,25℃时,最小的热扩散率为 0.152 mm²/s, 材料的热导率为0.138~0.201 W/(m· K)。WANG等^[29]制备出复合陶瓷(Y₀,Ho₀,Tm₀,Yb₀, Lu₀)₂SiO₅/(Y₀,Ho₀,Tm₀,Yb₀,Lu₀)₂Zr₂O₇以气凝胶为 前驱体,热处理过程表现出高比表面积246.9947~ 16.2432 m²/g 硅酸铝纤维增强双相高熵陶瓷气凝胶 复合材料的室温热导率为43~54 mW/(m·K),相比致 密陶瓷,其低热导率优势明显。SHANG^[30]等在空气 850 ℃下制备出(YErYbGdLa),Zr,O,高熵陶瓷气凝 胶,并将其与莫来石纤维毡复合,复合气凝胶25℃热导 率为 26.3 mW/(m·K),1 000 ℃热处理后热导率为 126 mW/(m·K),暴露于1 300 ℃的丁烷喷灯火焰10 min后的背温仅为125℃。主要由于该材料中包含 多种不同的金属离子,这就使得晶格中原子量子化 振动产生的声子遇到界面发生散射,减小声子的平 均自由程,从而具有有益的隔热性能,这种多孔陶瓷 气凝胶在隔热领域有很好的应用前景,为开发高熵 陶瓷气凝胶提供了基础。

4 结语

在高熵材料中,可以通过其多元素的组合来改 变组分与调整含量,因其独特的熵稳定作用使其获 得更多的材料特性。目前对于高熵结构降低声子传 导已经有了较直观的机理解释,但对耐温性的提高 机理研究尚少。明晰多主元阳离子掺杂对晶胞参数 与晶格畸变的影响,探讨其对电声运输与键程的改 变及作用机理,通过建立模型进行模拟计算得出高 熵功能基元的结合能、形成能、晶胞参数、热应力分 布等数据,说明高熵氧化物气凝胶的耐温机理。

参考文献

[1] LIU D, WANG Y, ZHOU F, et al. A novel high-entropy $(Sm_{0.2}Eu_{0.2}Tb_{0.2}Dy_{0.2}Lu_{0.2})_2Zr_2O_7$ ceramic aerogel with ultralow thermal conductivity [J]. Ceramics International, 2021, 47(21): 29960–29968.

[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] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, et al. Entropy-宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2025年 第2期 stabilized oxides [J]. Nature Communications, 2015, 6 (1) : 8485.

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

[5] 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.

[6] SARKAR A, WANG Q, SCHIELE A, et al. Highentropy oxides: fundamental aspects and electrochemical properties[J]. Advanced Materials, 2019, 31(26): 1806236.

[7] ZIEGLER C, WOLF A, LIU W, et al. Modern inorganic aerogels [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(43): 13200-13221.

[8] CAHILL J T, TURNER S, YE J, et al. Ultrahightemperature ceramic aerogels[J]. Chemistry of Materials, 2019, 31(10):3700-3704.

[9] WRIGHT A J, LUO J. A step forward from highentropy ceramics to compositionally complex ceramics: a new perspective [J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(23): 9812-9827.

[10] HASEGAWA G, KANAMORI K, NAKANISHI K. Porous polymer-derived ceramics: Flexible morphological and compositional controls through sol-gel chemistry [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2022, 105(1): 5-34.

[11] LI H, HUANG H, CHEN Y, et al. High-entropy alloy aerogels: a new platform for carbon dioxide reduction [J]. Advanced Materials, 2023, 35(2): 2209242.

[12] CHEN J, WANG X. Fabrication and characterization of novel excellent thermal–protection $Gd_2Zr_2O_7/ZrO_2$ composite ceramic fibers with different proportions of $Gd_2Zr_2O_7$ [J]. Ceramics International, 2020, 46(15): 24029–24037.

[13] LI F, ZHOU L, LIU J X, et al. High-entropy pyrochlores with low thermal conductivity for thermal barrier coating materials [J]. Journal of Advanced Ceramics, 2019, 8 (4): 576–582.

[14] WITTE R, SARKAR A, KRUK R, et al. High-entropy oxides: An emerging prospect for magnetic rare-earth transition metal perovskites [J]. Physical Review Materials, 2019, 3(3): 034406.

[15] 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.

[16] PENG Z, SUN W, XIONG X, et al. Novel refractory high-entropy ceramics: Transition metal carbonitrides with superior ablation resistance[J]. Corrosion Science, 2021, 184: 109359. [17] 师建军, 王伟, 朱伟, 等. 柔性气凝胶材料的制备 及应用研究进展[J]. 材料导报, 2022, 36(22): 152-160.

SHI J J, WANG W, ZHU W, et al. Research progress on preparation and application of flexile aerogel materials [J]. Materials Reports, 2022, 36(22): 152–160.

[18] 徐亮,王红洁,苏磊.高熵陶瓷研究进展[J]. 宇航 材料工艺, 2021, 51(1): 1-9.

XU L, WANG H J, SU L. Progress in research on highentropy ceramics[J]. Aerospace Materials & Technology, 2021, 51(1): 1-9.

[19] MNASRI W, BÉRARDAN D, TUSSEAU-NENEZ S, et al. Synthesis of (MgCoNiCuZn) O entropy-stabilized oxides using solution-based routes: influence of composition on phase stability and functional properties [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9(42): 15121–15131.

[20] REN X, TIAN Z, 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.

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

[23] YE F, MENG F, LUO T, et al. Ultrafast hightemperature sintering of $(Y_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2}Tm_{0.2}Yb_{0.2})_4Hf_3O_{12}$ highentropy ceramics with defective fluorite structure [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(11): 4686–4691. [24] LI X, SCHÖNECKER S, LI X, et al. First-principles calculations of the cleavage energy in random solid solutions: a case study for TiZrNbHf high-entropy alloy [J]. Computational Materials Science, 2022, 212: 111575.

[25] 李雪洁, 孙琨, 陈诚, 等.(Ti/Zr/Hf/Sn/W)NbMoTaV 高熵合金性能第一性原理计算分析方法[J]. 西安交通大学学 报,2022,56(03):180-186.

LI X J, SUN K, CHEN C, et al. Investigation on progress of (Ti/Zr/Hf/Sn/W) NbMoTaV high-entropy alloys using firstprinciples calculation and analysis method[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2022,56(03):180–186.

[26] NIE N, ZHANG Y, GU Y, et al. Chelating Coreduction strategy for the synthesis of high-entropy alloy aerogels [J]. Inorganic Chemistry, 2023, 62, 31, 12337 - 12344.

[27] JU Y, ZHANG A, XU Z, et al. Formicary-like $PtBi_{1.5}Ni_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.2}$ high-entropy alloy aerogels as an efficient and stable electrocatalyst for methanol oxidation reaction [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 473: 145347.

[28] LIU X, WANG J, SU C, et al. Porous medium–entropy $(Zr_{0.25}Ce_{0.25}Hf_{0.25}Y_{0.25})$ O₂₋₈ ceramic with low thermal conductivity: using aerogel structure as the precursor [J]. Ceramics International, 2023, 22: 36071–36079.

[29] WANG J, LIU X, SHANG S, et al. Novel biphasic high-entropy ceramic aerogels and their fiber composites with low thermal conductivity, high thermal stability and significant thermal insulation property[J]. Journal of Alloys and Compounds 2024, 1007, 176299.

[30] SHANG S, WANG J, YUAN M, et al. Characterization and thermal properties of (YErYbGdLa) ₂Zr₂O₇ high entropy ceramic aerogel [J]. Materials Characterization 2024, 217, 114392.