

特约专栏

高熵陶瓷材料研究进展

顾俊峰, 邹 冀, 张 帆, 季 伟, 王 皓, 王为民, 傅正义

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘 要: 高熵陶瓷材料通常是指由 5 种或以上陶瓷组元形成的多主元固溶体, 由于其新奇的“高熵效应”以及优异的性能, 近年来已经成为陶瓷领域的研究热点之一。随着高熵陶瓷的研究体系从最初的岩盐型氧化物 (MgNiCoCuZn)O 扩展到萤石型氧化物、钙钛矿型氧化物、尖晶石型氧化物以及硼化物、碳化物和硅化物等, 其特殊的力学、电学、磁学等性能也不断被发掘。基于此, 综述了各种高熵陶瓷材料的发展情况, 介绍了其结构、制备方法以及性能上的特点, 并对高熵陶瓷的发展方向 and 前景进行了分析和展望。

关键词: 高熵陶瓷; 固溶体; 氧化物; 硼化物; 碳化物

中图分类号: TB32; TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)09-0855-11

Recent Progress in High-Entropy Ceramic Materials

GU Junfeng, ZOU Ji, ZHANG Fan, JI Wei, WANG Hao, WANG Weimin, FU Zhengyi

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: High-entropy ceramic materials (HECs) can be generally described as the multi-principal solid solutions formed by five or more ceramic components. Recent years, HECs have attracted tremendous attention due to their surprising “high-entropy effect” and fascinating properties. With the family of high-entropy ceramics extending from (MgNiCoCuZn)O in rock-salt structure to fluorite-structure oxides, perovskite-structure oxides, and spinel-structure oxides, as well as borides, carbides and silicides, a series of unique properties of high-entropy ceramics related to mechanics, electronics and magnetism have been reported. In this paper, we review the recent development of entropy ceramics, and summarize their structural characteristics, preparation methods, and various properties. In addition, the future trends and prospects of high-entropy ceramics are proposed.

Key words: high-entropy ceramics; solid solution; oxides; borides; carbides

1 前 言

当传统材料的发展越来越趋近于其极限、无法满足各行业新技术日益增长的需要时, 开发新材料变得尤为重要。在材料发展的历史上, 化学替代、组合筛选、界面工程、应力工程、纳米组装、高通量计算等方法均为新材料的设计提供了有力的指导作用^[1]。

“高熵”是近年来出现的新的材料设计理论, 目前已成为材料研究领域的一大热点, 其概念最初由高熵合金

发展而来。2004 年中国台湾学者叶均蔚教授最先提出了高熵合金的概念^[2], 同年牛津大学的 Cantor 等也提出了多主元合金的概念^[3], 两者的工作均是将多种合金元素以(近)等原子比固溶到一起, 形成单相的固溶体。随后, 越来越多新的高熵合金被制备出来。与传统合金相比, 高熵合金不仅具有良好的结构稳定性以及优异的力学性能(尤其是低温韧性), 部分还表现出卓越的电性能以及催化性能, 有望应用于能源、环境领域^[4-8]。

随着研究的不断深入, 高熵的概念逐渐拓展到其他材料中, 如高熵金属玻璃、高熵陶瓷、高熵热电材料、高熵聚合物等^[9], 这些高熵材料的某些性能也获得了一定的提高。高熵陶瓷的研究最早可追溯到 2015 年, 当时美国北卡罗莱纳州立大学的 Rost、Maria 和杜克大学的 Curtarolo 等首先合作报道了一种岩盐结构的熵稳定氧化物陶瓷, 即高熵陶瓷^[1]。随后, 越来越多的高熵陶瓷,

收稿日期: 2019-06-13 修回日期: 2019-07-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51521001, 51832003)

第一作者: 顾俊峰, 男, 1991 年生, 博士研究生

通讯作者: 傅正义, 男, 1963 年生, 教授, 博士生导师,

Email: zyfu@whut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201906017

包括萤石结构^[10]、钙钛矿结构^[11]、尖晶石结构^[12]的高熵氧化物陶瓷以及硼化物^[13]、碳化物^[14]、氮化物^[15]、硅化物^[16-17]等非氧化物高熵陶瓷,如雨后的春笋般涌现出来,逐渐成为研究热点。

从近年来有关高熵陶瓷已发表的论文汇总情况来看

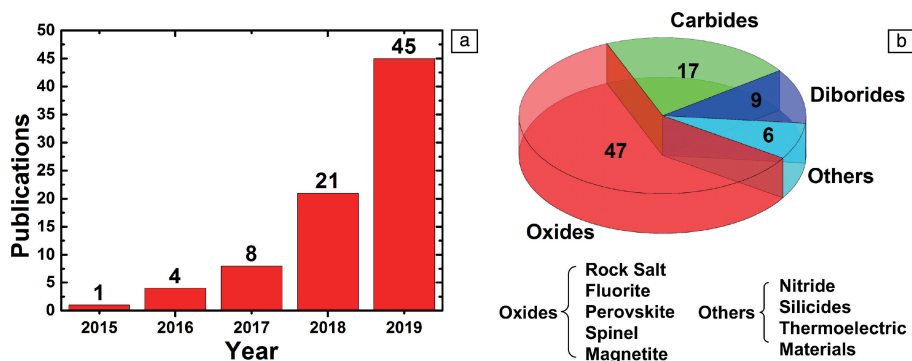


图1 近5年高熵陶瓷有关研究论文的数量(数据截止至2019年6月31日)(a)和不同高熵陶瓷研究的论文数量(b)

Fig. 1 The data of the published papers on high-entropy ceramics in recent five years (at the end of June 31st, 2019) (a) and the number of the published papers on different high-entropy ceramics (b)

2 高熵的概念

2.1 高熵的定义

在一个热力学系统中,熵是系统混乱程度的量度,体系混乱程度越高,熵越大。“高熵”的概念最初由高熵合金而来,从组成上,高熵合金一般的定义是:由以等原子比或接近于等原子比(介于5%~35%之间)的5到13种金属元素组成的合金^[2]。而另一种定义方法是根据熵的大小来定义。统计热力学中熵(S)与体系的微观状态数(W)有关,即 $S=k\ln W$, k 为玻尔兹曼常数。对于合金系统,混合的吉布斯自由能可以用式(1)表示:

$$G_{\text{mix}} = H_{\text{mix}} - TS_{\text{mix}} \quad (1)$$

其中, G_{mix} , H_{mix} , S_{mix} 分别是混合吉布斯自由能、混合焓、混合熵, T 是绝对温度,可以看到降低混合焓或者提高混合熵,均可降低吉布斯自由能,使合金体系更稳定。其中,混合熵可以分为两部分,即理想的混合熵 $S_{\text{mix}}(\text{ideal})$ 与超熵 $S_{\text{mix}}(\text{excess})$,如式(2)所示:

$$S_{\text{mix}} = S_{\text{mix}}(\text{ideal}) + S_{\text{mix}}(\text{excess}) \quad (2)$$

其中理想的混合熵是指在随机固溶条件下的混合熵,即所有的金属原子在合金中完全随机分布。而实际情况下,元素的偏析或者形成金属间化合物,以及振动、磁性、电子的贡献都会对混合熵有影响,即超熵(过剩熵),但这部分很难量化,因此一般只考虑理想情况下的混合熵(构型熵)^[5],见式(3):

$$S_{\text{mix}}(\text{ideal}) = -R \sum C_i \ln C_i \quad (3)$$

其中, R 为理想气体常数, C_i 为第 i 个组元的物质的量含

(图1),论文数量迅速增长。截止到2019年6月,2019年有关高熵陶瓷研究的论文数量已达到45篇,超过了2018年的总数(21篇)。可以预见,在一定时间内,关于高熵陶瓷的研究论文数量还会持续快速增长。

量,当 $C_1 = C_2 = \dots = C_i$ 时,即等物质的量比时,熵值最大,此时:

$$S_{\text{mix}}(\text{ideal}) = R \ln N \quad (4)$$

可以看到,元素种类(N)越多,混合熵越大。从熵值来看,当 $S_{\text{mix}} \geq 1.61R$ (即 $N \geq 5$)时,即可称之为高熵^[18]。对于陶瓷以及其他非金属材料来说,高熵的概念被扩展为同一个亚晶格具有5种或以上的离子,比如第一个被报道的高熵氧化物即岩盐结构的 $(\text{MgNiCoCuZn})\text{O}$,即其他4种阳离子随机取代 Mg 离子在 MgO 里的位置,而 O 的位置不变,不存在构型熵的变化。此外,陶瓷中还存在多种空位以及非化学计量,这些都会引起构型熵的增加。

因此,高熵的定义不是绝对的,目前还未有统一的标准,可以定义为含有5种以上元素的固溶体,也可以按照 $S_{\text{mix}} \geq 1.61R$ (或 $S_{\text{mix}} > 1.5R$ ^[7])来定义,部分文献中把4主元的体系也称为高熵^[14, 18, 19]。综上,高熵的定义还在不断完善与发展中,但通过增加组元数来实现系统构型熵的增加,产生各种意想不到的“高熵效应”,是高熵材料研究的主要目标。

2.2 高熵效应

高熵的基本规律和特点可以概括为以下4种效应^[20]:

(1)热力学的高熵效应。 N 种元素的合金系统最多可形成 $N+1$ 相,然而高熵合金往往会形成单相的固溶体,而非分相或者形成各种金属间化合物。叶均蔚等^[20]认为这很有可能是高熵的作用,即高的构型熵可以稳定高熵固溶体相,促进金属元素间的相容性。

(2)结构的晶格畸变效应。对于高熵合金来说,各个原子随机分布在晶体点阵中,不同的金属原子半径、化学键相差较大,每个原子周围的环境以及占位均不一样,这就使晶格内部具有比传统合金更大的晶格畸变和缺陷。

(3)动力学的迟滞扩散效应。高熵合金的内部经常观察到数十纳米尺度以下的析出物,这在传统合金中是不易出现的,表明高熵合金内部的扩散与相变速度是很缓慢的,并且其在高温下不易产生晶粒粗化、再结晶等结构变化。

(4)性能上的“鸡尾酒”效应。不同组元的基本特性以及它们之间的相互作用使高熵材料呈现出更为复杂的特性。通过调节各组元的相对含量,可以调节高熵材料的性能,如加入轻质元素可以降低密度,加入Al, Si可以提高抗氧化性能。然而更值得研究的是,多组元固溶体的性能有时候并不仅仅是几个单一组元的叠加,有可能是非线性的增加并会超过所有组元性能的总和,即多组元的协同增效作用。

3 高熵陶瓷的研究现状

3.1 高熵氧化物

2015年, Rost、Maria 和 Curtarolo 等^[1]首次报道了一种高熵陶瓷材料,他们以 MgO、NiO、CoO、CuO 以及 ZnO 为初始原料,其中除了 CuO、ZnO 之外,其余3种氧化物均为岩盐矿结构。将5种氧化物均匀混合,在空气中加热,并在 875 °C 保温 12 h 即可形成单相的 (MgNiCoCuZn)O 高熵陶瓷。研究发现:当去除任意一种组元时,在同样条件下得到的样品均有分相,即任意的4组元体系均不能在同样的热处理条件下形成单相(图2a),更高的构型熵会更有利于单相的形成(图2b);不同组元的物质的量的比对高熵氧化物的形成温度有影响,当这几种元素为等物质的量比(即均为0.2)时,所需温度最低(图2c~2g);产物的相组成还表现出随着温度变化的可逆特性,将已形成单相的高熵陶瓷重新加热至 750 °C,会重新分相,再次加热至 1000 °C 后,又会继续形成单相,即熵驱动的可逆相变。

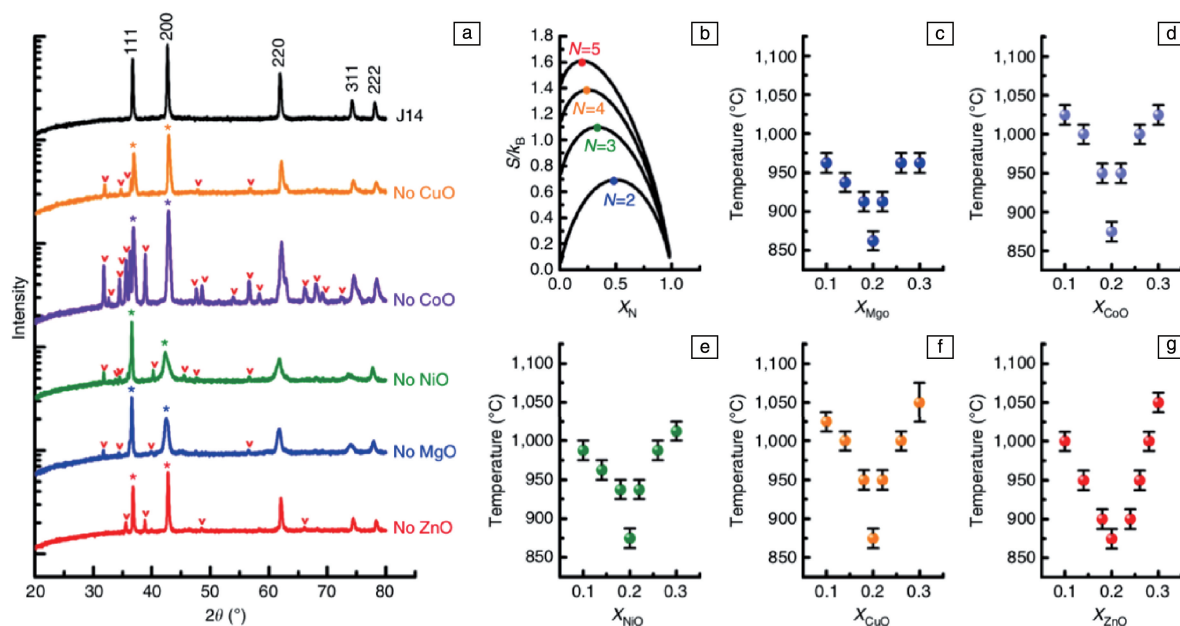


图2 从原始组分中去除任意一组元后,一系列复合物的XRD图谱(星星代表岩盐结构的特征峰,心形表示其他晶体结构的特征峰)(a); N 元固溶体的构型熵随组成的变化(b);相变温度随含量的变化,各组元含量在0.2时相变温度最低(构型熵最高)(c~g)^[1]

Fig. 2 XRD patterns of a series of composition after removing any components from the parent composition (asterisks identify peaks from rocksalt while hearts identify peaks from other crystal structures) (a); Calculated configurational entropy in an N -component solid solutions as a function of mol% of the N^{th} component (b); Partial phase diagrams showing the transition temperature to single phase as a function of composition in the vicinity of the equimolar composition where maximum configurational entropy is expected (c~g)^[1]

对于多组元系统,组元数目越多、含量越接近,构型熵越高。上述几个现象表明了构型熵的增加可促进化合物的形成,并抑制多组元化合物的分相,使其更加稳定,并且此相变过程是可逆的,因此这一类高熵氧化物

被称为熵稳定的氧化物。他们的工作将高熵的概念首次从合金中扩展到其他材料,随后高熵陶瓷的研究也逐渐增多。目前,对高熵氧化物陶瓷的研究可以概括为两个方面,一是继续深入研究(MgNiCoCuZn)O系陶瓷的结构

特点,优化其制备手段,发掘其新的性能;另一方面则是探索新的高熵氧化物陶瓷体系。

3.1.1 (MgNiCoCuZn)O 系高熵陶瓷

深入认识高熵陶瓷的结构是理解其具有的各种特殊性能的基础。Rost 等结合扩展 X 射线吸收精细结构谱 (EXAFS) 以及球差校正扫描透射电子显微镜 (Cs-STEM) 等先进测试手段对 (MgNiCoCuZn)O 的结构进行了表征,结果均证实了 5 种阳离子在原子尺度的分布都是随机的、均匀的^[1],但不同阳离子与氧离子之间的键长均不一样,并且在 Cu 离子附近具有较大的晶格畸变^[21]。Rák 等^[22]用第一性原理计算了 Cu 离子附近的原子配位及电子结构,通过对 Cu—O 键长的计算以及电子态密度的分析得出 Cu—O 八面体附近存在 Jahn-Teller 扭曲。Berardan 等^[23]的研究也证实了 Cu 对 (MgNiCoCuZn)O 的显微结构具有重要影响,Cu 含量的提高使周围的配位环境发生了变化,产物更易偏离理想的岩盐结构。Rost 等^[24]还发现,将 Sr 掺杂到 (MgNiCoCuZn)O 中会增加体系的无序度,而掺杂 Li 则会降低晶格常数,并减小相应氧化物的带隙。Jimenez-Segura 等^[25]研究发现,尽管 (MgNiCoCuZn)O 具有无序的结构,但在 120 K 以下却表现出长程磁有序的特征。

高熵氧化物陶瓷最初的制备方法是以各种氧化物混合粉体为原料,通过高温扩散作用形成固溶体。此后,一些新的方法也被用于制备 (MgNiCoCuZn)O 粉体以及陶瓷。Sarkar 等^[26]以金属硝酸盐为原料,采用喷雾热解法 (NSP) 法、火焰喷雾热解 (FSP) 法、反向共沉淀 (RCP) 法 3 种方法制得了超细 (数十纳米) 的高熵氧化物粉体。安徽工业大学冒爱琴等^[27]则以金属硝酸盐和甘氨酸为原料,通过溶液燃烧合成法制备了单相的超细粉体,其粒径仅为 43 nm。此外,湿化学法有利于在低温下得到更细、更均匀的单相高熵粉体。

Biesuz 等^[28]以金属硝酸盐和硫酸盐为原料,通过化学共沉淀结合水热法制备了烧结活性较高的 (MgNiCoCuZn)O 粉体,后续在 1050 °C 进行无压烧结,制备得到的陶瓷相对密度可达 97%。Dupuy 等^[29]在 700~1100 °C 不同的烧结制度下均制备了几乎全致密的 (MgNiCoCuZn)O 陶瓷 (>98.5%)。他们还发现,随着晶粒尺寸的减小,Cu 富集的第二相会更易形成。武汉理工大学陈斐等^[30]以氧化物为原料,通过放电等离子烧结在 800~1000 °C 下得到了不同密度的 (MgNiCoCuZn)O 陶瓷,并且首次对其力学性能进行了详细的表征,当合成温度为 900 °C 时,其力学性能最佳,抗弯强度可达 323 MPa、弹性模量为 108 GPa。

由于其局域无序的结构,(MgNiCoCuZn)O 的热学、电学、磁学等功能特性受到了更多的关注。Braun 等^[31]

发现等物质的量的高熵氧化物陶瓷 (MgNiCoCuZnA)O ($A = \text{Sc, Sb, Sn, Cr, Ge}$) 在保持高模量的同时具有极低的热导率。而 Berardan 等报道的 (MgNiCoCuZn)O 基高熵陶瓷具有巨介电常数^[32],随后他们发现由于氧空位的存在,其在电化学阻抗谱测试时表现出超快的锂离子传输速率以及快的钠离子传输速率^[33]。Meisenheimer 等^[34]将 $\text{MgNiCo}_x\text{CuZnO}$ 高熵氧化物用作薄膜材料,发现其与 Py 薄膜的铁磁性交换耦合作用增加了 10 倍。此外,Chen 等^[35]还将 (MgNiCoCuZn)O 用作 CO 氧化的催化剂。

此外,(MgNiCoCuZn)O 在锂电池中也表现出良好的应用前景。Sarkar 等^[36]研究发现其具有可逆的储锂性能,是一种优异的可逆电化学储能材料,并且熵的稳定作用有利于提高其储存容量保持率以及循环稳定性。Qiu 等^[37]将其用作锂离子电池的阳极材料,证实其具有很高的首次放电比容量以及优异的循环性能。Wang 等^[38,39]的研究则表明 $\text{Li}_x(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}_x\text{F}_x$ 具有良好的储锂性能,是很好的锂电池阴极材料。Zheng 等^[40]将 (MgNiCoCuZn)O 引入到锂-硫电池中,其可用作化学锚栓,固定阴极的多硫化物;多种阳离子在高熵氧化物里面的均匀分布有利于抑制锂硫化合物的分解,促进阴极的氧化还原反应。作为锂硫化合物的助催化剂,其具有良好的可逆容量、良好的循环性能以及较低的容量衰减,有望在能量转化与存储领域广泛应用。

3.1.2 新体系的探索

此外,也有一部分研究者致力于探索新的高熵氧化物。Djenadic 等^[10]制备了包括 (CeLaNdPrSmY)O 在内的多种萤石结构单相高熵陶瓷粉体,他们指出除了之前普遍认为的构型熵以外,多组元系统中元素的种类、合成过程以及颗粒尺寸也会对其稳定性造成影响,其中 Ce 离子对相稳定具有决定性作用。Sarkar 等^[41]合成了 $(\text{CeLaPrSmY})\text{O}_{2-x}$ 、 $(\text{CeLaNdPrSmY})\text{O}_{2-x}$ 、 $(\text{CeGdLaNdPrSmY})\text{O}_{2-x}$ 等萤石结构的陶瓷粉体,其具有窄的直接带隙与间接带隙,且氧缺陷浓度很高。加州大学圣迭戈分校的骆建团队^[42]制备了 $(\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}\text{Y}_{0.25})\text{O}_{2-\delta}$ 等 8 种萤石结构的高熵陶瓷,与氧化钇稳定氧化锆 (8YSZ) 相比具有更低的电导率与热导率,这可能是由于更高的声子散射。Chen 等^[43]制备了熵稳定萤石结构的氧化物 $(\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_2$,其与 (MgNiCoCuZn)O 类似,将在高温下制备得到的单相高熵氧化物在低温下退火,会发生分相。

骆建团队^[11]继续将高熵氧化物扩展到钙钛矿体系,他们制备出 $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_3$ 等 6 种单相的钙钛矿结构高熵陶瓷,并指出容差因子 $t \approx 1$ 是形成单相高熵钙钛矿的必要因素之一。Sarkar 等^[44]制备了 $(\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2})\text{FeO}_3$ 等 5 种单相的六元高熵陶瓷以及

更为复杂的十元高熵钙钛矿型高熵陶瓷($\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2}$)($\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}$) O_3 , 并且他们在($\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2}$) MnO_3 体系的循环热处理中也观察到了可逆的相转变, 表明了熵的稳定作用。随后还研究了上述高熵钙钛矿陶瓷的磁学性能^[45], 并观察到其同时具有反铁磁性和铁磁性的特征, 并以反铁磁性为主。

此外, Dabrowa 等^[12]首次合成了单相尖晶石结构的高熵(CoCrFeMnNi) $_3\text{O}_4$, 研究发现氧分压对合成的尖晶石的化学计量有影响, 这为设计新的非化学计量高熵氧化物提供了新思路。冒爱琴等^[46]也合成了几十纳米的(CoCrFeMnNi) $_3\text{O}_4$ 超细粉体, 其晶格无序度随合成温度的升高而降低, 并且在室温下具有铁磁性。Vinnik 等^[47]制备了磁铅石型高熵氧化物 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{1.2}\text{Co}_{1.2}\text{In}_{1.2}\text{Ga}_{1.2}\text{Cr}_{1.2})\text{O}_{19}$ 。

北京理工大学与西北工业大学的王一光团队^[48]报道了一种高熵稀土硅酸盐($\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}$) $_2\text{SiO}_5$ 涂层, 其具有优异的相稳定性以及抗水汽腐蚀能力, 并且其热膨胀系数与 SiC 基体的相匹配, 是很有潜力的环境障涂层材料。中国科学院金属研究所王京阳团队^[49]制备了四元稀土硅酸盐($\text{Y}_{1/4}\text{Ho}_{1/4}\text{Er}_{1/4}\text{Yb}_{1/4}$) $_2\text{SiO}_5$ 陶瓷, 相比于单一组元的硅酸盐, 其具有更高的模量和更低的热导率。中国地质大学(北京)彭志坚与航天材料及工艺研究所周延春等^[50]合作报道了一种新型高熵稀土锆酸盐陶瓷($\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}$) $_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, 其热导率仅为 $0.76 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 并且在高温下具有较低的晶粒生长速率, 也有望用作热障涂层材料。

值得一提的是, 以往对高熵陶瓷中原子级别均匀性的评价均是采用 EXAFS 或者 Cs-STEM 的高角度环形暗场(HAADF)像, 但这两种技术都有所局限。Chellali 等^[51]选择了更为直观、精确的原子探针层析技术(APT), 并选取

($\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}$) O 、($\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2}$) O_{2-8} 、($\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2}$)($\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}$) O_3 等 3 种具有代表性的高熵氧化物陶瓷, 分析了其原子尺度的分布, 结果表明 3 种氧化物中阳离子在原子尺度下都是均匀分布的。

3.2 高熵硼化物

高熵硼化物陶瓷的研究主要集中在过渡金属 IVB、VB 族的二硼化物(MB_2), 这些硼化物大多具有 AlB_2 型六方结构, 即 B 原子形成类似于石墨的层状结构, 金属原子穿插在层间, 正是由于 B—B 环以及 M—B 键的强共价特征, MB_2 具有很高的熔点、硬度、强度、热稳定性以及导电性, 因此可应用于装甲材料、航空材料、切割刀具材料等领域^[52-56]。高熵理论给设计新的硼化物陶瓷带来了更大的空间, 通过不同组分的设计, 可以形成多种多组元固溶体, 极大地拓展了超高温陶瓷的种类, 并且可以更精细地调控其性能。

2016 年, 骆建团队首先将高熵的概念应用到硼化物陶瓷中^[13], 并制备了($\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}$) B_2 等 6 种单相高熵硼化物陶瓷, 他们的研究工作主要内容如下: ① WB_2 在室温下不稳定, 而 MoB_2 在室温下也处于亚稳态, 通过多组元固溶, 可以将 W, Mo 稳定在 AlB_2 结构中, 即类似于氧化物陶瓷中的熵稳定作用; ② 在高熵合金中, 可以用原子平均半径差异来预测是否可以形成单相的固溶体, 而对于陶瓷材料, 他们把这种方法扩展为采用晶格常数的差异来预测是否能形成单相的固溶体, 即平均晶格常数差异(δ)越大, 越不易获得单相的固溶体; ③ 通过 Cs-STEM 观察发现, 硼化物中各金属原子在原子级别的分布也是随机的、均匀的; ④ 高熵陶瓷的硬度普遍比各单一组元陶瓷的平均值高(图 3), 抗氧化性能也优于 5 者的平均值。

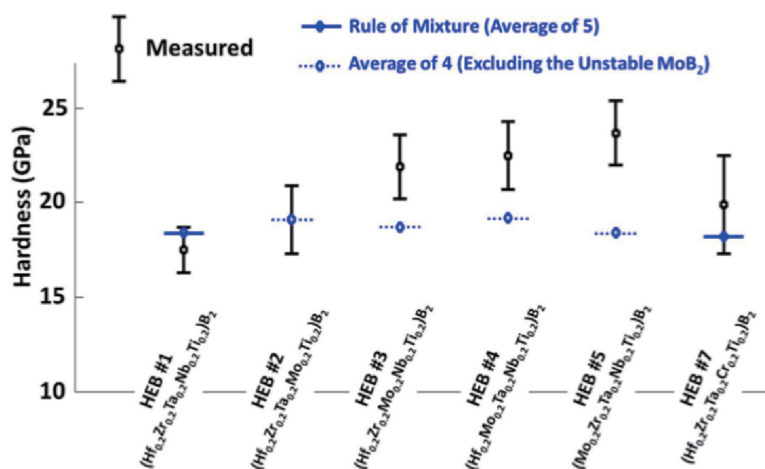


图 3 6 种高熵硼化物陶瓷的硬度普遍高于组分中所有单个金属硼化物硬度的平均值^[13]

Fig. 3 Hardness of six single-phase high-entropy metal diborides, which are higher than the averages of the hardness values measured from individual metal diborides^[13]

3.2.1 高熵硼化物陶瓷的制备

硼化物陶瓷是一种很有前景的(超)高温结构材料,而对于结构陶瓷来说,良好的力学性能依赖于其密实化程度。硼化物具有超高熔点以及很强的共价键特征,且原料粉体还具有很多杂质,因此很难通过常规烧结方法获得高致密度的硼化物陶瓷。骆建团队直接将 5 种硼化物商业粉体进行高能球磨,再进行放电等离子烧结,所得样品的相对密度都很低,均在 92%~93%之间,并且还有一部分氧化物杂质相,极大降低了硼化物陶瓷的多种性能^[13]。在单相硼化物陶瓷的制备过程中,通常会加入一定体积分数的 SiC,既可促进粉体的烧结, SiC 作为第二相同时也会提升陶瓷的性能^[57]。但对于高熵硼化物陶瓷来说,加入第二相会影响对其本身性能的评价。因此,要获得高致密度、高纯度的高熵硼化物陶瓷,更合适的方法还是获得高质量的粉体。

Tallarita 等^[58]以金属单质粉体和无定形硼粉为原料,首先采用自蔓延高温合成(SHS)法制备了 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$ 粉体,再用此粉体进行后续的烧结,最终样品的相对密度可以达到 92.4%。虽然样品密度提升有限,但节约了高能球磨的时间,并且未检测到氧化物杂质相。华南理工大学褚衍辉等^[59]采用硼热还原法在 1700 °C 下合成了亚微米级的 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$ 粉体,其粒径仅为 310 nm。

广东工业大学郭伟民等^[60]以金属氧化物和无定型硼粉为原料,在 1600 °C 下采用硼热还原法,首先合成了亚

微米级的 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$ 、 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Hf}_{0.2})\text{B}_2$ 、 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$ 等粉体,随后用该粉体进行烧结,最终得到了相对密度高达 99.2%, 97.7%, 95.0% 的高熵硼化物陶瓷,其硬度更是高达 25.9~28.3 GPa,但最终陶瓷样品中存在质量分数为 2.4%~7.2% 的氧化物杂质。同时,他们采用了碳/硼热还原法制备 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$ 、 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Hf}_{0.2})\text{B}_2$ 和 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$ 粉体^[61],后续采用放电等离子烧结制备得到了致密的块体陶瓷,但其中依然存在氧化物杂质。

武汉理工大学傅正义团队也开展了一些关于高熵硼化物陶瓷的研究^[62],他们采用 B_4C 还原金属氧化物的方法,首先通过场致快速合成法在 1700 °C 下保温 10 min 得到了细小、高纯的硼化物粉体,其中氧含量仅为 0.64% (质量分数)、碳含量为 0.04% (质量分数)。随后利用该粉体进行放电等离子烧结,在 2050 °C 保温 5 min 的条件下首次得到了高纯、致密的 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$ 高熵硼化物陶瓷,通过物相分析显示其无杂相,扫描电镜-波谱仪(SEM-WDS)分析显示其微观层面元素分布均匀。

3.2.2 高熵硼化物陶瓷的力学性能

目前对高熵硼化物陶瓷的力学性能研究主要集中在硬度、断裂韧性等方面,作者总结了有关的报道,结果见表 1。由于骆建团队^[13]得到的高熵陶瓷的相对密度都较低,其力学性能可能与理论值存在较大的差异,因此主要关注随后几篇文献中相对密度较高的样品。可以看到,

表 1 高熵硼化物陶瓷的力学性能

Table 1 Mechanical properties of high-entropy boride ceramics

Composition	Sintering temperature/°C	Relative density/%	Toughness /($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	Hardness/GPa	Ref.
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$	2000	92.4	—	17.5±1.2 (HV~1)	[13]
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$	2000	92.4	—	19.1±1.8 (HV~1)	[13]
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Hf}_{0.2})\text{B}_2$	2000	92.3	—	21.9±1.7 (HV~1)	[13]
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$	2000	92.2	—	22.5±1.7 (HV~1)	[13]
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$	2000	92.1	—	23.7±1.7 (HV~1)	[13]
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$	2000	92.2	—	19.9±2.6 (HV~1)	[13]
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$	2000	99.2	—	28.3±1.6 (HV0.2)	[60]
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Hf}_{0.2})\text{B}_2$	2000	97.7	—	26.3±0.7 (HV0.2)	[60]
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$	2000	96.3	—	25.9±1.1 (HV0.2)	[60]
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$	2000	98.1	4.06±0.35	21.7±1.1 (HV0.2)	[61]
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Hf}_{0.2})\text{B}_2$	2000	98.5	3.64±0.36	26.3±1.8 (HV0.2)	[61]
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$	2000	96	4.47±0.40	27.0 ±0.4 (HV0.2)	[61]
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$	2000	94.4	2.83±0.15	25.6±0.8 (HV0.2)	[62]
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$	2050	97.9	—	26.8±1.8 (HV0.2)	[62]

不同体系样品的硬度值基本都在 20~30 GPa 之间,断裂韧性在 $2.8 \sim 4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 之间,与单组元的硼化物陶瓷相当。这就意味着高熵硼化物陶瓷可以在保持良好力学性能的同时,通过调节组分来调控其它诸如热、电等性能。此外,陶瓷的硬度与制备、测试等方法均有关,不同文献的报道值可能会相差较大,但在相同条件下,高熵硼化物陶瓷的硬度大于各组元平均值的规律却是明显的^[13, 60-62]。

3.3 高熵碳化物

高熵碳化物陶瓷的研究目前也主要集中在过渡金属 IVB、VB 族碳化物固溶体。这些碳化物具有岩盐结构,且与硼化物一样,具有很强的共价键特征及很高的熔点,可应用于各种极端条件下。多种金属离子固溶到一个晶体中,也同样极大地拓展了碳化物陶瓷的种类。

3.3.1 高熵碳化物陶瓷的结构

2018 年, Castle 等^[14] 首先制备出高纯、高密度的 $(\text{TiZrHfTa})\text{C}$ 及 $(\text{ZrNbHfTa})\text{C}$ 四组元碳化物陶瓷,他们发现制备得到的 $(\text{TiZrHfTa})\text{C}$ 在部分区域明显具有非均匀结构,而 $(\text{ZrNbHfTa})\text{C}$ 样品却很均匀。随后,他们通过电子背散射衍射 (EBSD) 技术^[63] 以及 Cs-STEM 技术证实了 $(\text{ZrNbHfTa})\text{C}$ 样品在微观层面上组成均匀,且在原

子级别也没有明显的偏析(图 4),其他研究中也类似的结果^[18, 64]。

是否能形成单相的固溶体,是高熵结构研究中另一个关键的问题。晶格常数的差异可以在一定程度上预测是否可以形成单相的固溶体^[13]。但是,对于 Mo, W 的硼化物以及碳化物,由于晶体类型不一样则不太适用。Sarker 等^[18] 提出了一个理论模型来计算熵形成能力 (EFA),用于预测多元碳化物是否可以形成单相的固溶体, EFA 值越大越容易形成固溶体。他们计算了 56 种五元高熵碳化物,并合成了其中的 9 种,发现实验结果与理论预测基本一致,极大地缩短了实验时间,对预测多元碳化物的相形成具有重要意义。Harrington 等^[64] 研究了高熵碳化物的相稳定性, IVB 族的碳化物 (Mo_2C 和 W_2C) 并非岩盐结构,而 W 或 Mo 却可以稳定存在于高熵碳化物固溶体中,即构型熵的增加可以提高相稳定性;当系统同时含有 W 和 Mo 时,则会产生分相,即构型熵不足以使之稳定。此外,单相的 $(\text{V}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{C}$ 却可以稳定存在,即在此体系中,熵足以克服混合焓(正值)带来的不稳定性,类似于前面所提到的熵稳定氧化物,但具体原因还需要后续进一步研究。

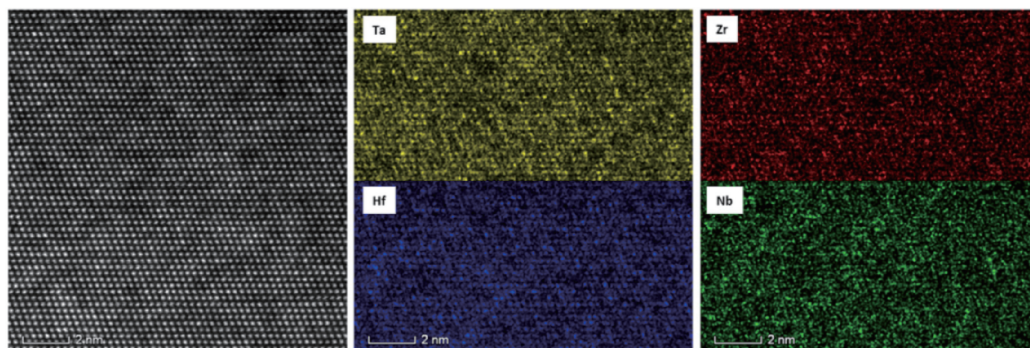


图 4 $(\text{ZrNbHfTa})\text{C}$ 沿着 $[011]$ 方向的 STEM-HAADF 照片以及相应的 EDS 照片^[63]

Fig. 4 STEM-HAADF micrograph of $(\text{ZrNbHfTa})\text{C}$ along the $[011]$ zone axis (Fm-3m) and indicated atomically resolved EDS maps showing mostly random distribution of constituent elements^[63]

3.3.2 高熵碳化物陶瓷的制备

与硼化物陶瓷类似,碳化物陶瓷烧结也很困难,所需烧结温度甚至要高于硼化物,高熵碳化物也是如此。在早期研究中,大多直接采用商业碳化物粉体,即利用碳化物相互固溶得到高熵陶瓷。这是最简单的制备高熵陶瓷的方法,但商业粉体中氧杂质过多,最终难以得到致密的陶瓷。Yan 等^[65] 在 2000 °C 下制备的 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}$ 陶瓷只有 93% 的相对密度。褚衍辉等^[19] 在 2100 °C 下得到的 $(\text{Ti}_{0.25}\text{V}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.25})\text{C}$ 陶瓷也只有 95.1% 的相对密度。因此,使用高质量的粉体或者

特殊的烧结方式(反应烧结)尤为重要。

Feng 等^[66] 采用碳热还原多种过渡金属氧化物法,直接制得了 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}$ 粉体,其具有较低的氧含量(质量分数为 0.2%)以及较细的晶粒尺寸(550 nm),虽然关于陶瓷的工作还未报道,但可以预期的是,该粉体将会有很好的烧结活性。

东华大学张国军团队^[67] 报道采用碳化物相互固溶、元素反应烧结、氧化物还原烧结等 3 种不同的烧结方式均可获得单相的 $(\text{TiZrNbTaW})\text{C}$ 陶瓷。由于粉体中氧含量较高,利用碳化物相互固溶获得的样品相对密度较低

(95.7%); 由于金属粉体较粗, 元素反应烧结得到的样品中元素分布很不均匀; 氧化物还原法也可以得到相对密度较高的陶瓷, 但由于 ZrO_2 与 C 的反应温度较高, 得到的产物虽然是单相, 但 Zr 的分布出现明显的偏聚。

3.3.3 高熵碳化物陶瓷的性能

目前高熵碳化物已被发现的特殊性能包括大于各组元平均值的硬度与弹性模量, 以及低于所有组元的热导率。Sarker 等^[18]测定了 6 种不同高熵碳化物的弹性模量和硬度, 其均大于各组元的平均值, 这可能是由于晶格的无序性。理想的、有序的晶格被认为是一个受到均匀阻力的位错波导, 位错扩展不受任何反射或分散。而无序的晶格改变了这一现象, 不均匀的位错扩展阻力产生了能量的反射与分散, 宏观上表现为通过位错产生的塑性变形受到了阻力。此外, 另一重要原因可能是固溶强化, 即晶格畸变对位错移动产生了阻碍或对其滑移系统产生了改变。Harrington 等^[64]的实验也有类似的结果, 他们认为高熵碳化物陶瓷力学性能的提高不仅与固溶强

化有关, 也与受固溶体复杂电子结构影响的变形力学机制有关。此外, 固溶体力学性能的提高似乎只与高熵有关, 并不需要熵稳定。研究者们发现高熵碳化物陶瓷力学性能有所提高, 表 2 列出了不同研究中高熵碳化物陶瓷的力学性能^[14, 18, 19, 64, 65, 68, 69]。

Yan 等^[65]发现 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}$ 陶瓷的热导率远低于 5 种单组元碳化物的平均值, 并与其中最低的 NbC 相的热导率接近。声子对于碳化物热导率的贡献很大, 在完全有序的情况下阳离子、阴离子各占据一套 FCC 的亚晶格, 而在高熵体系中, 5 种阳离子会以无序度最低的方式随机占位在 FCC 的亚晶格, 而阴离子会以亚晶格畸变的方式来缓解阳离子带来的配位以及电荷上的畸变, 这样就会产生声子散射, 降低了声子的传热贡献, 从而降低热导率。周延春团队^[70]受到高熵陶瓷低热导率的启发, 将高熵碳化物做成多孔材料, 气孔率高达 80.99%, 而热导率仅为致密陶瓷的 1/20, 并且在 1850 °C 之前都很稳定, 很适合作为轻质超高温热防护材料。

表 2 高熵碳化物陶瓷的力学性能
Table 2 Mechanical properties of high-entropy carbide ceramics

Composition	Sintering temperature/°C	Relative density/%	Young's modulus/GPa	Toughness / (MPa · m ^{1/2})	Hardness/GPa	Ref.
$(\text{Nb}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.25})\text{C}$	2300	99	598±15	—	36.1±1.6 (Nano)	[14]
$(\text{V}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{C}$	2200	—	533±32	—	27±3 (Nano)	[18]
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}$	2200	—	443±40	—	32±2 (Nano)	[18]
$(\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}$	2200	—	503±40	—	29±3 (Nano)	[18]
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{C}$	2200	—	483±24	—	31±2 (Nano)	[18]
$(\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{C}$	2200	—	485±36	—	28±2 (Nano)	[18]
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{C}$	2200	—	473±26	—	33±2 (Nano)	[18]
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}$	2000	93	479	—	15 (HV1)	[65]
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}$	2200	—	443±40	—	32±2 (Nano)	[64]
$(\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}$	2200	—	503±30	—	29±3 (Nano)	[64]
$(\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{C}$	2200	—	485±36	—	28±2 (Nano)	[64]
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{C}$	2200	—	473±26	—	33±2 (Nano)	[64]
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{C}$	2200	—	483±24	—	31±2 (Nano)	[64]
$(\text{V}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{C}$	2200	—	533±32	—	27±3 (Nano)	[64]
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}$	2200	—	481±37	—	27±3 (Nano)	[64]
$\text{TiN}_{0.3}/\text{VC}/\text{NbC}/\text{TaC}/\text{Mo}_2\text{C}$	1600	—	519.2±28.8	~7.5	28.0±2.4 (Nano)	[68]
$\text{TiN}_{0.3}/\text{VC}/\text{NbC}/\text{TiC}/\text{TaC}/\text{Mo}_2\text{C}/\text{WC}$	1600	—	554.9±28.3	~5	28.0±1.6 (Nano)	[68]
$(\text{Ti}_{0.25}\text{V}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.25})\text{C}$	2100	95.1	460.4±19.3	4.7±0.5	30.3±1.2 (Nano) 19.1±0.5 (HV5)	[19]
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}$	1800	95.3	514-522	3.0±0.2	40.6±0.6 (Nano) 18.8±0.4 (HV1)	[69]

3.4 其他非氧化物高熵陶瓷

除了上述常见的氧化物、硼化物、碳化物以外,高熵氮化物、硅化物、热电材料也有研究报道。其中,氮化物是最早报道的高熵材料之一,叶均蔚团队^[71]最初关于高熵合金薄膜材料的研究中就涉及了高熵氮化物,作为薄膜材料其表现出优异的力学性能。此后也有很多关于高熵氮化物薄膜的研究,但均只限于薄膜材料,氮化物陶瓷的工作还未有报道。直到2018年,Jin等^[72]制备了(VCrZrNbMo)N粉体,他们以金属氯化物和尿素为前驱体,在800℃下合成了氮化物粉体,表现出优异的电化学性能。

张国军队^[16]与骆建团队^[17]几乎同时报道了一种新的高熵硅化物陶瓷,两者的具体成分以及制备方法略有不同。前者成分是($\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{W}_{0.2}$) Si_2 ,由金属单质和硅粉反应烧结得到,后者是($\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{W}_{0.2}$) Si_2 ,由5种硅化物相互固溶得到。两者均为六方结构,点群类型为 $\text{P6}_222(180)$,且均表现出超过5种单组元硅化物平均值的力学性能,以及极低的热导率。

高熵带来的晶格畸变、无序可以提高声子散射并降低高熵陶瓷的热导率,因此,高熵硫化物、硒化物、碲化物等热电材料也具有很大的应用潜力。Liu等^[73]建立了一种用于预测高熵材料热电性能的理论模型,对(Cu/Ag)(In/Ga) Te_2 、 $\text{Cu}_2(\text{S}/\text{Se}/\text{Te})$ 以及($\text{Mn}/\text{Ge}/\text{Sn}/\text{Pb}$) Te 体系的预测与实验结果高度吻合,研究指出高熵的体系可以通过调节组分来优化自身电性能、热性能,并提高其塞贝克系数。Zhang等^[74]设计并制备了 $\text{Cu}_5\text{SnMgGeZnS}_9$ 和 $\text{Cu}_3\text{SnMgInZnS}_7$ 热电陶瓷,前者在773 K下的热电优值(zT 值)可达0.58。

4 结 语

高熵陶瓷的研究从2015年开始至今不过4年左右的时间,在这期间由于高熵陶瓷表现出新奇的“高熵效应”以及优异的力学、电学、热学等性能吸引了众多的科研工作者,但一些关于高熵材料的基础研究以及更有价值的应用还在发展之中,未来高熵陶瓷发展方向可以概括为以下几点:

(1)从等物质的量比到非等物质的量比。为了保持构型熵的最大化,目前很多研究还集中在等原子比,但对于某些体系,加入少量的其他组元就可以大幅提升基体的性能;

(2)固溶体形成机理的研究。尽管有很多研究表明高熵的稳定作用可以将不同结构的组元固溶到一起,但在一些结构简单的高熵合金中却存在分相,在部分碳化物陶瓷中也发现高熵不足以使之形成单相固溶体。总

之,熵在固溶体形成中的作用还有待进一步研究;

(3)高通量计算的应用。高熵材料的组成及其含量的复杂性以及多元化使得单一计算方法难以快速预测其结构与性能,为此必须发展高通量计算方法;

(4)晶格畸变对性能的影响。晶格畸变是高熵材料最大的结构特点,高熵合金通常关注其对力学性能的影响,而对陶瓷来说,其对电学、热学、磁学等功能特性的影响更受关注。如果能够通过调节组元来调控某些功能特性,高熵陶瓷将会具有巨大的应用潜力;

(5)高温力学性能。多组元固溶体的迟滞扩散效应理论上会增加其抵抗高温变形的能力(即高温稳定性),如三组元碳化物陶瓷的高温强度,在某些温度区间超过了所有的单一组元^[75],这一类陶瓷在高温下具有很好的应用前景,而对于高熵陶瓷的高温力学性能还未有相关报道。

参考文献 References

- [1] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, *et al.* Nature Communications [J], 2015, 6: 8485.
- [2] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, *et al.* Advanced Engineering Materials [J], 2004, 6(5): 299-303.
- [3] CANTOR B, CHANG I, KNIGHT P, *et al.* Materials Science and Engineering: A [J], 2004, 375: 213-218.
- [4] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, *et al.* Progress in Materials Science [J], 2014, 61: 1-93.
- [5] MIRACLE D B, SENKOV O N. Acta Materialia [J], 2017, 122: 448-511.
- [6] YEH J W, LIN S J. Journal of Materials Research [J], 2018, 33: 3129-3137.
- [7] ZHANG W R, LIAW P K, ZHANG Y. Science China Materials [J], 2018, 61(1): 2-22.
- [8] GAO M C, MIRACLE D B, MAURICE D, *et al.* Journal of Materials Research [J], 2018, 33: 3138-3155.
- [9] LEI Z, LIU X, WANG H, *et al.* Scripta Materialia [J], 2019, 165: 164-169.
- [10] DJENADIC R, SARKAR A, CLEMENS O, *et al.* Materials Research Letters [J], 2017, 5(2): 102-109.
- [11] JIANG S, HU T, GILD J, *et al.* Scripta Materialia [J], 2018, 142: 116-120.
- [12] DĄBROWA J, STYGAR M, MIKULA A, *et al.* Materials Letters [J], 2018, 216: 32-36.
- [13] GILD J, ZHANG Y, HARRINGTON T, *et al.* Scientific Reports [J], 2016, 6: 37946.
- [14] CASTLE E, CSANÁDI T, GRASSO S, *et al.* Scientific Reports [J], 2018, 8(1): 8609.
- [15] JIN T, SANG X, UNOCIC R R, *et al.* Advanced Materials [J], 2018, 30(23): 1707512.

- [16] QIN Y, LIU J X, LI F, *et al.* Journal of Advanced Ceramics[J], 2019, 8(1): 148–152.
- [17] GILD J, BRAUN J, KAUFMANN K, *et al.* Journal of Materiomics [J/OL]. (2010–03–22)[2019–08–21]. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.03.002>.
- [18] SARKER P, HARRINGTON T, TOHER C, *et al.* Nature Communications[J], 2018, 9(1): 4980.
- [19] YE B, WEN T, NGUYEN M C, *et al.* Acta Materialia[J], 2019, 170: 15–23.
- [20] YE H J. Annales de Chimie-Science des Matériaux[J], 2006, 31: 633–648.
- [21] ROST C M, RAK Z, BRENNER D W, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2017, 100(6): 2732–2738.
- [22] RÁK Z, MARIA J P, BRENNER D W. Materials Letters[J], 2018, 217: 300–303.
- [23] BERARDAN D, MEENA A K, FRANGER S, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 704: 693–700.
- [24] RAK Z, ROST C M, LIM M, *et al.* Journal of Applied Physics[J], 2016, 120(9): 095105.
- [25] JIMENEZ-SEGURA M P, TAKAYAMA T, BÉRARDAN D, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2019, 114(12): 122401.
- [26] SARKAR A, DJENADIC R, USHARANI N J, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2017, 37(2): 747–754.
- [27] MAO A, XIANG H Z, ZHANG Z G, *et al.* Journal of Magnetism and Magnetic Materials[J], 2019, 484: 245–252.
- [28] BIESUZ M, SPIRIDIGLIOZZI L, DELL'AGLI G, *et al.* Journal of Materials Science[J], 2018, 53(11): 8074–8085.
- [29] DUPUY A D, WANG X, SCHOENUNG J M. Materials Research Letters[J], 2019, 7(2): 60–67.
- [30] HONG W, CHEN F, SHEN Q, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2019, 102(4): 2228–2237.
- [31] BRAUN J L, ROST C M, LIM M, *et al.* Advanced Materials[J], 2018, 30(51): 1805004.
- [32] BÉRARDAN D, FRANGER S, DRAGOE D, *et al.* Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters[J], 2016, 10(4): 328–333.
- [33] BÉRARDAN D, FRANGER S, MEENA A K, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2016, 4(24): 9536–9541.
- [34] MEISENHEIMER P B, KRATOFIL T J, HERON J T. Scientific Reports[J], 2017, 7(1): 13344.
- [35] CHEN H, FU J, ZHANG P F, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2018, 6(24): 11129–11133.
- [36] SARKAR A, VELASCO L, WANG D, *et al.* Nature Communications [J], 2018, 9(1): 3400.
- [37] QIU N, CHEN H, YANG Z, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2019, 777: 767–774.
- [38] WANG Q S, SARKAR A, WANG D, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2019, 12: 2433–2442.
- [39] WANG Q S, SARKAR A, LI Z Y, *et al.* Electrochemistry Communications[J], 2019, 100: 121–125.
- [40] ZHENG Y N, YI Y K, FAN M H, *et al.* Energy Storage Materials[J/OL]. (2019–02–02)[2019–08–21]. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.02.030>.
- [41] SARKAR A, LOHO C, VELASCO L, *et al.* Dalton Transactions[J], 2017, 46(36): 12167–12176.
- [42] GILD J, SAMIEE M, BRAUN J L, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2018, 38(10): 3578–3584.
- [43] CHEN K, PEI X, TANG L, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2018, 38(11): 4161–4164.
- [44] SARKAR A, DJENADIC R, WANG D, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2018, 38(5): 2318–2327.
- [45] WITTE R, SARKAR A, KRUK R, *et al.* Physical Review Materials [J], 2019, 3: 034406.
- [46] MAO A, QUAN F, XIANG H Z, *et al.* Journal of Molecular Structure [J], 2019, 1194: 11–18.
- [47] VINNIK D A, TROFIMOV E A, ZHIVULIN V E, *et al.* Ceramics International[J], 2019, 45(10): 12942–12948.
- [48] DONG Y, REN K, LU Y, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2019, 39(7): 2574–2579.
- [49] REN X, TIAN Z, ZHANG J, *et al.* Scripta Materialia[J], 2019, 168: 47–50.
- [50] ZHAO Z F, XIANG H M, DAI F Z, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J/OL]. (2019–06–21)[2019–08–21]. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.05.054>.
- [51] CHELLALI M R, SARKAR A, NANDAM S H, *et al.* Scripta Materialia[J], 2019, 166: 58–63.
- [52] WANG W M, FU Z Y, WANG H, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2002, 22(7): 1045–1049.
- [53] 傅正义, 王为民. 硅酸盐学报[J], 1996, 6: 654–659.
FU Z Y, WANG W M. Journal of the Chinese Ceramic Society[J], 1996, 6: 654–659.
- [54] 王皓, 王为民, 辜萍, 等. 硅酸盐学报[J], 2002, 30(4): 486–490.
WANG H, WANG W M, GU P, *et al.* Journal of the Chinese Ceramic Society[J], 2002, 30(4): 486–490.
- [55] 王皓, 王为民, 辜萍, 等. 无机材料学报[J], 2002, 17(4): 703–707.
WANG H, WANG W M, GU P, *et al.* Journal of Inorganic Materials [J], 2002, 17(4): 703–707.
- [56] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, TALMY I G, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2007, 90(5): 1347–1364.
- [57] ZHANG G J, DENG Z Y, KONDO N, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2000, 83(9): 2330–2332.
- [58] TALLARITA G, LICHERI R, GARRONI S, *et al.* Scripta Materialia [J], 2019, 158: 100–104.
- [59] LIU D, WEN T, YE B, *et al.* Scripta Materialia[J], 2019, 167: 110–114.
- [60] ZHANG Y, GUO W M, JIANG Z B, *et al.* Scripta Materialia[J], 2019, 164: 135–139.
- [61] ZHANG Y, JIANG Z B, SUN S K, *et al.* Journal of the European Ce-

- ramic Society[J], 2019, 39(13): 3920–3924.
- [62] GU J F, ZOU J, SUN S K, *et al.* Science China Materials[J/OL]. (2019–07–31) [2019–08–21]. <https://doi.org/10.1007/s40843-019-9469-4>.
- [63] DUSZA J, ŠVEC P, GIRMAN V, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2018, 38(12): 4303–4307.
- [64] HARRINGTON T J, GILD J, SARKER P, *et al.* Acta Materialia[J], 2019, 166: 271–280.
- [65] YAN X, CONSTANTIN L, LU Y, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2018, 101(10): 4486–4491.
- [66] FENG L, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, *et al.* Scripta Materialia[J], 2019, 162: 90–93.
- [67] WEI X F, LIU J X, LI F, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2019, 39(10): 2989–2994.
- [68] PENG C, GAO X, WANG M, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2019, 114(1): 011905.
- [69] YE B, WEN T, HUANG K, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2019, 102(7): 4344–4352.
- [70] CHEN H, XIANG H, DAI F Z, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2019, 35(8): 1700–1705.
- [71] CHEN T K, SHUN T T, YEH J W, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2004, 188–189: 193–200.
- [72] JIN T, SANG X, UNOCIC R R, *et al.* Advanced Materials[J], 2018, 30(23): 1707512.
- [73] LIU R, CHEN H, ZHAO K, *et al.* Advanced Materials[J], 2017, 29(38): 1702712.
- [74] ZHANG R Z, GUCCI F, ZHU H, *et al.* Inorganic Chemistry[J], 2018, 57(20): 13027–13033.
- [75] DEMIRSKYI D, BORODIANSKA H, SUZUKI T S, *et al.* Scripta Materialia[J], 2019, 164: 12–16.

(编辑 王瑶吴锐)