

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2020.02.003

高熵陶瓷材料研究进展与展望

陈克丕¹, 李泽民¹, 马金旭¹, 刘腾飞¹, 张建军¹, 李翠伟², 张孝文³

(1. 华北电力大学 能源动力与机械工程学院, 北京 102206; 2. 北京交通大学 机械与电子控制工程学院, 北京 100044; 3. 清华大学 材料学院, 北京 100084)

摘要: 以高熵合金为代表的高熵材料是最近 15 年来材料科学研究的热点。相比于高熵合金的迅猛发展, 高熵陶瓷的研究才刚刚起步, 但在新体系探索、组成-结构-性能关系上都取得了不小的进展。本文从高熵陶瓷的内涵、新体系、应用和发展方向等方面进行了总结与评述。

关键词: 高熵陶瓷; 熵稳定陶瓷; 高熵合金; 固溶体

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2020)02-0157-07

Research Progress and Prospect of High-entropy Ceramic Materials

CHEN Kepi, LI Zemin, MA Jinxu, LIU Tengfei, ZHANG Jianjun, LI Cuiwei, ZHANG Xiaowen

(1. School of Energy, Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China;
2. School of Mechanical, Electronic and Control Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: High-entropy materials represented by high-entropy alloys have been the focus of materials science research in the past 15 years. In contrast to rapid and fruitful progresses in high-entropy alloys, studies on high-entropy ceramics are still in the infant stage. To date, considerable progress has been made in exploring new high-entropy ceramic systems and in their composition-structure-performance relationship. This article summarizes and reviews the connotation, new system, application and development direction of high entropy ceramics.

Key words: high-entropy ceramics; entropy-stabilized ceramics; high-entropy alloys; solid solution

0 引言

材料是人类社会赖以生存和发展的物质基础, 设计和开发出性能优异的新材料以满足各行各业的需要是材料科学研究的重要内容。最近十几年来, 一种叫做“高熵合金”的材料引起了很大的关注, 该材料突破了传统金属材料微合金化的设计思路, 为开发大量新的合金材料提供了可能^[1-6]。2015 年, “高熵”的概念被用于氧化物陶瓷材料领域的研究, 并取得了突破性进展。Rost 等人设计并制备出了五主元岩盐结构的“高熵陶瓷”, 而且预期这类新型陶瓷有相当好的应用前景^[7]。作为一类全新的陶瓷材料, 高熵陶瓷材料虽然问世只有短短的四、五年, 但在材料体系拓展、

结构与性能关系等方面都取得了一定的进展。图 1 是从 Web of Science 数据库里统计出来的 2015 年至 2019 年发表的高熵陶瓷的论文数量, 可以看出, 有关高熵陶瓷的学术论文数量在 2018 年和 2019 年增长较快, 高熵陶瓷将逐步成为无机非金属材料领域新的研究热点。

1 从高熵合金到熵稳定氧化物

高熵合金的提出始于大块非晶合金的开发, 在寻找具有形成超高玻璃化能力的合金的过程中, 研究者们普遍认为非晶或玻璃的原子混乱度高(熵高), 从而推想高熵必然导致高的玻璃化形成能力。但是, 部分学者研究发现高熵和高的玻

收稿日期: 2020-02-13.

修订日期: 2020-03-03.

基金项目: 中央高校科研业务费(2018MS016)。

通信联系人: 陈克丕(1975-), 男, 博士, 教授。

Received date: 2020-02-13.

Revised date: 2020-03-03.

Correspondent author: CHEN Kepi (1975-), Male, Ph.D., Professor.

E-mail: ckp@ncepu.edu.cn

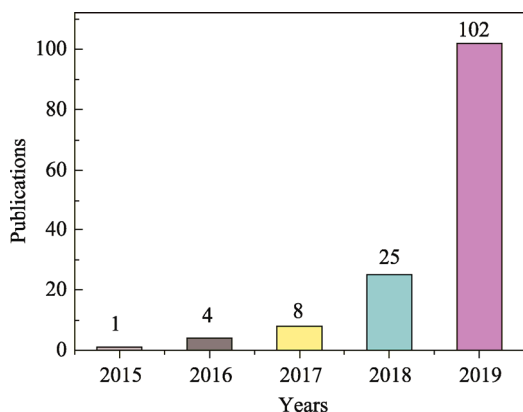


图 1 2015-2019 年 Web of Science 数据库收录的高熵陶瓷论文数量

Fig.1 The data of published papers on high-entropy ceramics between 2015 and 2019

璃化形成能力并不一致，倒是发现有些高混合熵合金可以形成比较稳定的单相固溶体，并把具有此结构的材料命名为高熵合金。关于高熵合金的定义及其形成热力学基础，读者可以参考北京科技大学张勇教授等编著的《先进高熵合金技术》一书^[8]。

高熵合金的研发成功是对材料体系的一个“发明”，因为这一类材料不但自然界不存在，就是材料学界过去也很少涉及。通常的材料研究工作，总是有一个主晶相(也可能是同构型两组元，有的甚至是三个主要组元的固溶体)，然后通过掺杂少量的元素单质和氧化物进行改性。而高熵合金的研发对象则是向多组元“多面体”的内部中心地区和过去没有开发过广阔区域进军。而且发现这些新材料具有一些传统合金所无法比拟的优异性能^[1-6]。所以“高熵合金”的出现是在“材料

的组成、结构和性能关系”这个材料科学的基本问题上的一个新的突破！

经过了十几年的研究，高熵合金的概念和内涵也在不断的发展，而将“高熵”引入到无机非金属材料领域则开始于 2015 年 Rost 等人在“高熵”氧化物材料方面的研究，他们选择一个五元的阳离子等价的氧化物体系 ($\text{MgO-CoO-NiO-ZnO-CuO}$)^[7]。这五种氧化物的晶体构型、阳离子配位数、阳离子的电负性等不完全相同，如 MgO 、 CoO 、 NiO 为岩盐结构， CuO 和 ZnO 为其他结构，而且五种氧化物之间的结构不同，并不能形成完全固溶体，比如 MgO-ZnO 和 CuO-NiO 这样的二元系统就不能形成完全固溶体。这些氧化物等摩尔比混合后在不同温度下的相组成和在不同热处理工艺下的相变过程如图 2 所示。混合均匀的氧化物粉末，在低于 1150 K 的温度下进行热处理，得到的是一个多相氧化物混合的试样。但如果在高于 1150 K 温度热处理，由于“高熵效应”，可以形成阳离子混乱排列的单一岩盐结构相。快速冷却，由于“迟滞扩散效应”，这个岩盐相可以以亚稳态的形式存在保持至室温。如果是缓慢冷却，这个在高于 1150 K 的温度下稳定存在的岩盐相会分解，室温下得到的是以岩盐结构相为主，含有黑铜矿相等第二相的混合粉末。室温下以亚稳定形式存在的($\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}$)O 岩盐相，如果在低于 1150 K 的温度下进行热处理，也会分解。正是由于相形成和相变特征，Rost 等人将它称为“熵稳定氧化物”(Entropy-stabilized Oxides, 简称为 ESOs)^[7]。“熵稳定氧化物”的提法强调了混合熵对于单相固溶体形成和稳定的作用。

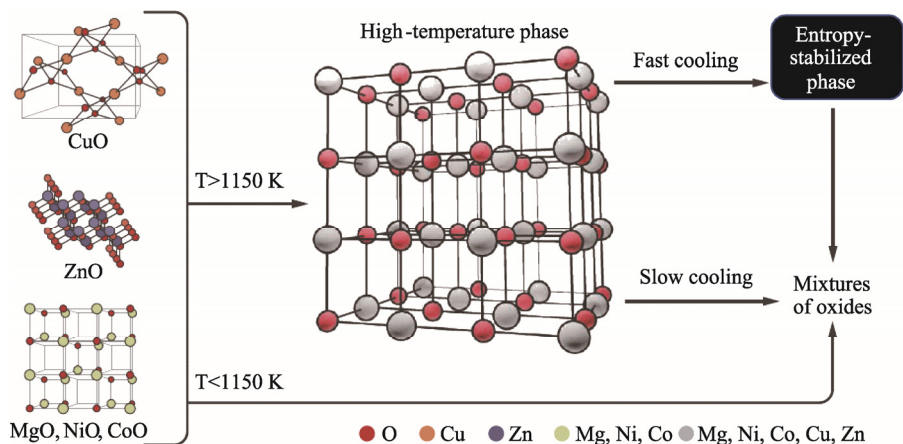


图 2 熵稳定氧化物($\text{Mg, Co, Ni, Zn, Cu}$)O 的形成与相变^[9]

Fig.2 Formation and phase transition of entropy stable oxides ($\text{Mg, Co, Ni, Zn, Cu}$)O^[9]

高熵的概念引入到无机非金属材料领域的时间还很短,相关专有名词也没有统一的叫法,有关“高熵”无机非金属材料的中文专有名词更是还没有定型。基于我们最近三年在这个领域开展工作的体会,认为可以有“高熵陶瓷”(High Entropy Ceramics, 简称为 HECs)和“熵稳定陶瓷”(Entropy-Stabilized Ceramics, 简称为 ESCs)两种内涵不同的提法。在强调混合熵对单相固溶体结构的稳定性时,用熵稳定陶瓷的叫法更合适;如果要强调高的混合熵会导致出现新的或好的性能,用高熵陶瓷比较合适。很明显,高熵陶瓷和熵稳定陶瓷的提法内涵差别较大。从已发表的论文看,真正验证了熵稳定的氧化物只有极少数几个。考虑到国家自然科学基金委使用“高熵陶瓷”作为关键词,本文采用“高熵陶瓷”的提法。

很明显,高熵陶瓷的研发成功是近年来无机非金属材料制备的一个突破。同样,高熵合金中出现的四大核心效应(包括高熵效应、晶格畸变效应、迟滞扩散效应和性能上的“鸡尾酒”效应^[8])也可能会在高熵陶瓷中出现;高熵陶瓷在组成、结构和性能上的特征和常规陶瓷材料明显不

同。所以,高熵陶瓷将成为无机非金属材料领域研究的一个新的热点和前沿。

2 高熵陶瓷体系研究进展

作为一类全新的陶瓷材料体系,高熵陶瓷材料的研究目前还主要偏重于新体系制备的探索。目前,包括岩盐结构的高熵氧化物在内,已有多高熵陶瓷研制成功。按照化学成分分类,可以分为氧化物高熵陶瓷和非氧化物高熵陶瓷。氧化物高熵陶瓷可以按照晶体结构进行分类,如岩盐型结构、萤石型结构、钙钛矿型结构、尖晶石型结构高熵陶瓷等。非氧化物高熵陶瓷按照成分分类,包括碳化物、硼化物、氮化物和硅化物高熵陶瓷等,具体示例可见表 1。

除了上面列出的体系外,一些结构更加复杂的高熵陶瓷也获得了成功,如 $(Y_{1/4}Ho_{1/4}Er_{1/4}Yb_{1/4})_2SiO_5$ 、 $(Yb_{0.2}Y_{0.2}Lu_{0.2}Sc_{0.2}Gd_{0.2})_2Si_2O_7$ 等^[27,28]。原理上,所有的晶体结构类型的陶瓷都可以设计制备出高熵陶瓷。因此,可以预期在未来相当长的时间高熵陶瓷仍需要进行新体系的研发。

表 1 已成功制备的高熵陶瓷体系分类与组成
Tab.1 Classification and composition of high entropy ceramics

HEC Category	HEC composition	Year	Ref.
Oxides	Rock-salt-type $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2}Cu_{0.2})O$	2015	[7]
	$(Ce_{0.2}La_{0.2}Pr_{0.2}Sm_{0.2}Y_{0.2})O_{2-δ}$	2017	[10]
	Fluorite-type $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ce_{0.2}Y_{0.2}Yb_{0.2})O_{2-δ}$	2018	[11]
	$(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ce_{0.2}Y_{0.2}Gd_{0.2})O_{2-δ}$		
	$(Zr_{0.2}Ce_{0.2}Hf_{0.2}Ti_{0.2}Sn_{0.2})O_2$	2018	[12]
	$Ba(Zr_{0.2}Sn_{0.2}Ti_{0.2}Hf_{0.2}Ce_{0.2})O_3$	2018	[13]
	$Sr(Zr_{0.2}Sn_{0.2}Ti_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2})O_3$		
	Perovskite-type $La(Co_{0.2}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2})O_3$	2018	[14]
	$(Na_{0.2}Bi_{0.2}Ba_{0.2}Sr_{0.2}Ca_{0.2})TiO_3$	2019	[15]
	Spinel-type $(Co,Cr,Fe,Mn,Ni)_3O_4$	2018	[16]
Non-oxides	Pyrochlore-type $(La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2})_2Zr_2O_7$	2019	[17]
	$(Gd_{1/7}Eu_{1/7}Sm_{1/7}Nd_{1/7}La_{1/7}Dy_{1/7}Ho_{1/7})_2Zr_2O_7$	2020	[18]
	High-entropy borides $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B_2$	2016	[19]
	$(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}Ti_{0.2})B_2$		
	High-entropy carbides $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C$	2018	[20]
	$(Hf_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}W_{0.2}Zr_{0.2})C$		
	$(Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}V_{0.2})C$		
	$(Nb,Ti,Al,Si,Zr)N_x$	2018	[21]
	High-entropy nitrides $(Ti,Zr,Nb,Ta,Hf)N$	2018	[22]
	$(Hf,Nb,Ti,V,Zr)N_x$	2018	[23]
High entropy silicides	$(V,Cr,Nb,Mo,Zr)N$	2018	[24]
	$(Mo_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}W_{0.2})Si_2$	2019	[25]
	$(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Nb_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2})Si_2$	2019	[26]

3 高熵陶瓷的性能与应用

除了扩展高熵陶瓷材料的体系,关于高熵陶瓷材料的特殊性能也有报道:基于 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})\text{O}$ 的高熵材料,表现出巨介电常数^[29]、超快离子导体能力^[30]、良好的催化性能^[31,32]和优异的电容保持能力^[33-36]等特性;高熵萤石型材料具有比 YSZ 还低的热导率^[11,12];高熵非氧化物材料大都具有更高的硬度^[20,37,38]、低的热导^[39]、良好的抗氧化能力^[40]等。正如前面所说,高熵陶瓷材料体系广泛,性能各异,很难在一篇综述中很好的归纳。本文主要从“高熵可能导致的优异性能”的角度,针对以下几个方面来介绍高熵陶瓷的性能及可能的应用。

3.1 高熵导致低热导和高热电性能

高熵陶瓷材料中,由于在一个等同的晶格位置,混乱分布了多个(五个及以上)离子(通常是阳离子),可以预期会有助于降低材料的热导率,比如我们课题组制备的 $(\text{Zr}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Sn}_{0.2})\text{O}_2$ 萤石型高熵陶瓷的室温热导率为 $1.28 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[12];加州大学圣地亚哥分校骆健教授课题组制备了多个具有氧空位的高熵或中熵萤石型氧化物陶瓷也具有较低的热导率,热导率介于 $1.10\text{--}1.81 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,都明显低于典型的热障涂层材料 8YSZ 的热导率。这些高熵氧化物有可能作为热障涂层材料的重要候选材料^[11]。由于可以降低热导率,一些热电材料也可以通过高熵化来改善热电性能。上海硅酸盐研究所的陈立东课题组,提出了熵工程的策略,考虑构型熵在热电材料形成的作用,制备出单相的 $(\text{Cu}/\text{Ag})(\text{In}/\text{Ga})\text{Te}_2$ 、 $\text{Cu}_2(\text{S}/\text{Se}/\text{Te})$ 和 $(\text{Mn}/\text{Ge}/\text{Sn}/\text{Pb})\text{Te}$ 基多组分热电材料,其性能测试和理论分析表明,高构型熵一方面有助于单相的形成,还有助于晶格热导率的降低和材料塞贝克系数的提高,从而导致室温热电优值增加^[41]。类似的研究还表明,通过在 GeSe 中添加 AgSbSe_2 或 AgBiSe_2 增加系统的熵后,熵有利于 GeSe 中的菱形相向立方相转变,从而提高了热电性能^[42,43]。虽然这些热电材料在组成上更接近高熵合金,构型熵可能也还没达到高熵的程度,但对高熵热电陶瓷的研究还是具有重要的启发作用。

3.2 高熵后提高非氧化物陶瓷的力学性能。

以 SiC 和 Si_3N_4 为代表的碳化物、氮化物陶瓷是重要的高温结构材料,而难熔过渡金属碳化物

和氮化物因其具有高的导热率,极高的硬度等特性而受到关注。近年来,高熵碳化物和氮化物的研究也取得了重要的进展。在国内,2018 年,武汉理工大学的张金咏教授课题组以 TiC、ZrC、HfC、NbC 和 TaC 为原料,采用放电等离子烧结技术制备了 $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{C}$ 高熵碳化物陶瓷,研究了其高温氧化行为,结果表明,高熵有助于提高碳化物陶瓷的抗氧化能力^[40]。2019 年,华南理工大学的褚衍辉教授课题组采用密度泛函理论研究了 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$ 稳定性,采用热压烧结制备出了 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$ 高熵陶瓷,并对其力学性能进行了研究,发现该材料有望在严酷环境下使用^[37]。广西大学的唐壁玉教授课题组采用密度泛函理论研究了 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{M}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Mo}, \text{Cr}$)的结构、力学和电子特性^[44]。国际上, Sarker 等提出了一种基于第一性原理,提出了一个熵形成能力 (Entropy-Forming-Ability, 简称为 EFA) 的算符。EFA 值越大越容易形成单相固溶体。通过对 56 种五元高熵碳化物 EFA 的计算,筛选出 9 个组成可以制备出单相,并在材料制备上也获得了成功。这一方法大大缩短了材料研发时间,为大量开发包括碳化物高熵陶瓷提供了可能^[20]。此后, Harrington 利用该方法,筛选出了 12 个高熵碳化物组成,其中 9 种可以形成单相高熵材料。纳米压痕测试结果表明,这些高熵碳化物的硬度比组成中二元碳化物的平均硬度高^[38]。此外,硼化物、硅化物等高熵陶瓷的制备也获得了成功。有关非金属高熵陶瓷制备、性能等方面更加细致的分析,读者可以参考武汉理工大学傅正义课题组撰写的综述^[45]。

3.3 高熵氧化物作为催化剂

太阳能作为一种理论上取之不尽,用之不竭的可再生能源,其利用主要包括光伏和光热等形式。最近十几年来,一种利用太阳能热化学循环分解水来获得氢气和一氧化碳的工艺受到了越来越多的关注。其中,又以两步式热化学循环法因结构简单研究得最多^[46,47]。该工艺第一步是在较高温度下(T_H ,一般在 $1200\text{--}1500^\circ\text{C}$ 之间)进行高价态金属氧化物的热还原反应,释放出 O_2 ;第二步是被还原的金属氧化物在低温下(T_L)和 CO_2 (或 H_2O)反应,释放出 CO (或 H_2),同时重新获得高价态金属氧化物,高价态金属氧化物再进入第一步反应,从而实现反应循环。在该反应过程中,反应所需的热量可由太阳能提供,而且所使用的金

属氧化物可以不断循环使用。产物 H_2 或 CO 可以直接作为燃料, 也可以用来合成液体燃料和各种化学品。相比于直接热分解 CO_2 需要 $3000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的高温, 两步式热化学循环显著降低了反应温度, 并且实现了氧气和燃料分步产生, 不需要后续的分离工艺。因此, 该工艺可以实现将太阳能转变为氢能或 CO 能储存, 同时对于减少二氧化碳排放、促进碳循环以及减少对化石能源的依赖都有十分重要的意义。

最近, 美国斯坦福大学的 Majumdar 教授课题组, 以 $(FeMgCoNi)O_x$ ($x < 1.2$) 高熵氧化物材料作为催化剂体系, 成功地降低了还原温度 T_H , 制备出的高熵材料为岩盐型高熵氧化物和尖晶石型高熵氧化物混合体, 高温时(T_H)发生还原反应, 部分尖晶石型高熵氧化物转变为岩盐型高熵氧化物, 失去部分氧, 而在低温(T_L)时, 由于和水蒸汽发生反应, 会发生部分岩盐型高熵氧化物转变为尖晶石型高熵氧化物, 同时释放出 H_2 , 实现 H_2O 的分解, 过程示意图见图 3^[48]。研究表明, 高温还原温度 T_H 下降到 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 时, H_2 的产率仍可以在比较理想的数值, 明显好于 $CoFe_2O_4$ 、 $NiFe_2O_4$ 和 CeO_2 等金属氧化物的效果, 这对于提高整个太阳能热化学循环系统的经济性具有重要的价值, 这也表明高熵氧化物可能是两步式热化学循环法分解水催化剂体系的一个非常好的选择。虽然目前对该材料体系为什么会有这么好的效果还不清楚, 但多主元的尖晶石结构相和多主元的岩盐结构相之间大的构型熵差(ΔS)可能是驱动还原-氧化反应的一个重要因素, 为降低其高温还原温度 T_H 提供了空间。

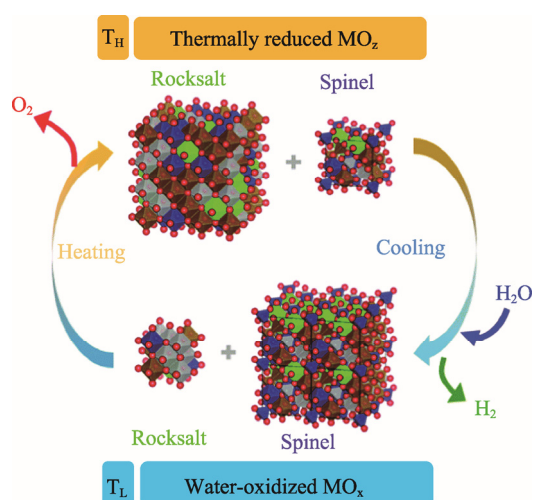


图 3 基于高熵氧化物的两步式热化学分解水的示意图

Fig.3 Schematic diagram of two-step thermochemical decomposition of water based on high-entropy oxide

此外, Dai 等人利用 $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2}Cu_{0.2})O$

高熵氧化物作为支撑制备出了具有固有高温稳定性的新型负载型催化剂。该催化剂活性位点高度分散, 不仅对 CO 氧化具有较高的催化活性, 而且由于高熵金属氧化物高温稳定性使得该催化剂还具有极高的热稳定性^[49]。

3.4 高熵材料应用于二次电池

作为第一个高熵氧化物材料, $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2}Cu_{0.2})O$ 材料在锂离子电池中的应用首先得到了研究。Berardan 等人通过制得了 Li^+ 取代的 $(Mg, Co, Ni, Cu, Zn)_{1-x}Li_x$ 和 Li^+ 、 Ga^{3+} 共取代的 $(Mg, Co, Ni, Cu, Zn)_{1-2x}Li_xGa_xO$ 高熵氧化物, 阻抗测试显示这些材料具有高于 $>10^{-3}\text{ S/cm}$ 的锂离子电导率和 $5 \times 10^{-6}\text{ S/cm}$ 的钠离子电导率^[30]。此后, Sarkar 等人使用 $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2}Cu_{0.2})O$ 和 LiF 作为反应物, 通过容易的机械化学方法制备含多种阴离子和阳离子的高熵化合物 $Li_x(Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})OF_x$ 。研究表明, 这种高熵氟氧化物材料可显著提高锂离子电池的储存容量和循环稳定性, 这些可归因于该材料的高熵效应^[33]。最近, 中科院物理研究所胡勇胜研究员等通过高温固相反应法, 成功合成了单相 O3 型的高熵氧化物, $NaNi_{0.12}Cu_{0.12}Mg_{0.12}Fe_{0.15}Co_{0.15}Mn_{0.1}Ti_{0.1}Sn_{0.1}Sb_{0.04}O_2$, 并研究其作为钠离子电池正极材料的储钠机理及性能。结果显示, 该材料表现出优异的倍率和循环性能, 5 C 充放电倍率下的容量为 0.1 C 的 80% , 3 C 倍率下循环 500 周后容量保持率为 83% 。该工作将高熵概念引入到正极材料的设计中, 为进一步开发新型钠离子电池提供了思路^[50]。

作为一类全新的陶瓷材料体系, 高熵陶瓷材料的研究目前还主要局限在新体系制备的探索上, 对高熵陶瓷的结构和性能的关系, 特别是性能和高的构型熵值关联性的研究几乎还没有涉及, 通过配方主元的设计及其熵值的变动对于体系不同温度下的 Gibbs 自由能的影响, 来开展高熵陶瓷的制备、结构与性能关系的研究, 对推动该领域的发展具有非常重要的意义。

4 结语与展望

自 2015 年来, 高熵陶瓷材料的研究在新体系探索、组成-结构-性能关系上都取得了不小的进展, 但相比于高熵合金的研究, 才刚刚起步, 还有很多值得关注和重点研究的方向。

(1) 成功研发出新高熵陶瓷体系仍是当前阶段高熵陶瓷领域研究的重点。

(2) 材料设计时, 要清楚为什么要“高熵化”, 高熵化后材料有哪些新性能和更优异的性能, 高熵陶瓷材料设计要以功能为导向。

(3) 高熵陶瓷中部分具有熵稳定特征的体系, 高温熵稳定相可以向低温多相转变, 这种熵驱动的相变在材料制备、微结构控制等方面都会有实际的应用, 值得关注。

(4) 虽然高熵陶瓷通常是为了获得单相陶瓷, 但高熵复相陶瓷预期也会具有特殊的性能和潜在的应用, 开展高熵复相陶瓷的研究具有重要的价值。

(5) 相图计算软件在高熵合金设计中获得了大的成功, 但还很少用于高熵陶瓷的设计。此外, 人工智能技术在高熵陶瓷设计中的应用也值得关注。

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] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys [J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 61: 1-93.
- [3] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts [J]. *Acta Materialia*, 2017, 122: 448-511.
- [4] ZHANG W, LIAW P K, ZHANG Y. Science and technology in high-entropy alloys [J]. *Science China Materials*, 2018, 61(1): 2-22.
- [5] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATOOR D, et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications [J]. *Science*, 2014, 345(6201): 1153-1158.
- [6] LI Z, PRADEEP K G, DENG Y, et al. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off [J]. *Nature*, 2016, 534(7606): 227-230.
- [7] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, et al. Entropy-stabilized oxides [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8485.
- [8] 张勇, 陈明彪, 杨潇, 等. 先进高熵合金技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2018.
- [9] DRAGOE N, BÉRARDAN D. Order emerging from disorder [J]. *Science*, 2019, 366(6465): 573-574.
- [10] DJENADIC R, SARKAR A, CLEMENS O, et al. Multicomponent equiatomic rare earth oxides [J]. *Materials Research Letters*, 2017, 5(2): 102-109.
- [11] 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.
- [12] CHEN K, PEI X, TANG L, et al. A five-component entropy-stabilized fluorite oxide [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(11): 4161-4164.
- [13] JIANG S, HU T, GILD J, et al. A new class of high-entropy perovskite oxides [J]. *Scripta Materialia*, 2018, 142: 116-120.
- [14] 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.
- [15] PU Y, ZHANG Q, LI R, et al. Dielectric properties and electrocaloric effect of high-entropy ($\text{Na}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$) ceramic [J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 115(22): 223901.
- [16] DABROWA J, STYGAR M, MIKULA A, et al. Synthesis and microstructure of the $(\text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni})_3\text{O}_4$ high entropy oxide characterized by spinel structure [J]. *Materials Letters*, 2018, 216: 32-36.
- [17] 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.
- [18] TENG Z, ZHU L, TAN Y, et al. Synthesis and structures of high-entropy pyrochlore oxides [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(4): 1639-1643.
- [19] 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.
- [20] SARKER P, HARRINGTON T, TOHER C, et al. High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 4980.
- [21] XING Q W, XIA S Q, YAN X H, et al. Mechanical properties and thermal stability of $(\text{NbTiAlSiZr})\text{N}_x$ high-entropy ceramic films at high temperatures [J]. *Journal of Materials Research*, 2018, 33(19): 3347-3354.
- [22] BAGDASARYAN A A, PSZYK A V, COY L E, et al. A new type of $(\text{TiZrNbTaHf})\text{N}/\text{MoN}$ nanocomposite coating: microstructure and properties depending on energy of incident ions [J]. *Composites Part B-Engineering*, 2018, 146: 132-144.
- [23] JOHANSSON K, RIEKEHR L, FRITZE S, et al. Multicomponent Hf-Nb-Ti-V-Zr nitride coatings by reactive magnetron sputter deposition [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 349: 529-539.
- [24] 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.
- [25] GILD J, BRAUN J, KAUFMANN K, et al. A high-entropy silicide: $(\text{Mo}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{Si}_2$ [J].

- Journal of Materiomics, 2019, 5(3): 337-343.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] BERARDAN D, FRANGER S, DRAGOE D, et al. Colossal dielectric constant in high entropy oxides [J]. Physica Status Solidi-Rapid Research Letters, 2016, 10(4): 328-333.
- [30] BERARDAN 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.
- [31] 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.
- [32] ZHAI S, ROJAS J, AHLBORG N, et al. The use of poly-cation oxides to lower the temperature of two-step thermochemical water splitting [J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(8): 2172-2178.
- [33] SARKAR A, VELASCO L, WANG D, et al. High entropy oxides for reversible energy storage [J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 3400.
- [34] 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.
- [35] WANG Q, SARKAR A, LI Z, et al. High entropy oxides as anode material for Li-ion battery applications: a practical approach [J]. Electrochemistry Communications, 2019, 100: 121-125.
- [36] 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.
- [37] YE B, WEN T, HUANG K, 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.
- [38] 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.
- [39] YAN X, CONSTANTIN L, LU Y, et al. $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}-Nb_{0.2}Ti_{0.2})C$ high - entropy ceramics with low thermal conductivity [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101(10): 4486-4491.
- [40] ZHOU J, ZHANG J, ZHANG F, et al. High-entropy carbide: a novel class of multicomponent ceramics [J]. Ceramics International, 2018, 44(17): 22014-22018.
- [41] LIU R, CHEN H, ZHAO K, et al. Entropy as a gene - like performance indicator promoting thermoelectric materials [J]. Advanced Materials, 2017, 29(38): 1702712.
- [42] HUANG Z, MILLER S A, GE B, et al. High thermoelectric performance of new rhombohedral phase of GeSe stabilized through alloying with $AgSbSe_2$ [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(45): 14113-14118.
- [43] ROYCHOWDHURY S, GHOSH T, ARORA R, et al. Stabilizing n-type cubic GeSe by entropy-driven alloying of $AgBiSe_2$: ultralow thermal conductivity and promising thermoelectric performance [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2018, 57(46): 15167-15171.
- [44] WANG Y P, GAN G Y, WANG W, et al. Ab initio prediction of mechanical and electronic properties of ultrahigh temperature high-entropy ceramics $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}M_{0.2}Ti_{0.2})B_2$ ($M=Nb, Mo, Cr$) [J]. Physica Status Solid B-Basic Solid State Physics, 2018, 255(8): 1800011.
- [45] 顾俊峰, 邹冀, 张帆, 等. 高熵陶瓷材料研究进展 [J]. 中国材料进展, 2019, 38(9): 855-865.
- GU J F, ZOU J, ZHANG F, et al. Materials China, 2019, 38(9): 855-865.
- [46] MUHICH C L, EVANKO B W, WESTON K C, et al. Efficient generation of H_2 by splitting water with an isothermal redox cycle [J]. Science, 2013, 341(6145): 540-542.
- [47] SCHEFFE J R, MCDANIEL A H, ALLENDORF M D, et al. Kinetics and mechanism of solar-thermochemical H_2 production by oxidation of a cobalt ferrite-zirconia composite [J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(3): 963-973.
- [48] ZHAI S, ROJAS J, AHLBORG N, et al. The use of poly-cation oxides to lower the temperature of two-step thermochemical water splitting [J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(8): 2172-2178.
- [49] 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.
- [50] ZHAO C, DING F, LU Y, et al. High-entropy layered oxide cathodes for sodium-ion batteries [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(1): 264-269.