

# 高熵玻璃\*

李明星<sup>1,†</sup> 柳延辉<sup>1,2</sup>

(1 中国科学院物理研究所 北京 100190)

(2 松山湖材料实验室 东莞 523808)

2022-09-02收到

† email: mxli@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20221004

## High entropy glass

LI Ming-Xing<sup>1,†</sup> LIU Yan-Hui<sup>1,2</sup>

(1 Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(2 Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China)

**摘要** 熵代表了体系的混乱程度。高熵材料中的熵来自于形成固溶体的构型熵，而高熵实际反映了材料中元素种类多、混合比例接近的特点。在结构无序的传统玻璃中增加复杂成分的修饰，就形成了高熵玻璃，同时也引发了玻璃结构与性能的变化。高熵玻璃的出现打破了传统单个主元素的设计理念，灵活的元素置换极大地拓宽了材料的创新空间。经历20年的发展，不仅发现了大量高熵玻璃材料，还出现了高熵引起的新结构和新现象，催生了利用熵来调控玻璃性能的新方法。文章将从几个典型案例出发，介绍高熵玻璃在材料设计、结构特征、动力学现象、性能调控等方面取得的进展，并给出高熵金属玻璃可能存在的发展机会。

**关键词** 高熵，氧化物玻璃，金属玻璃，熵调控设计

**Abstract** Entropy represents the degree of chaos in a system, and in high-entropy materials it originates from the configuration entropy when a solid solution is formed. High-entropy actually signifies the presence of many elements with a roughly even composition. Adding complex components to traditional structurally disordered glass creates a high-entropy glass, which leads to changes in its structure and properties. The emergence of high-entropy glass has transcended the traditional single element design concept, and the flexibility of element replacement has greatly broadened the scope of material innovation. After 20 years of development, not only a large number of high-entropy glass materials have been discovered, but also new structures and new phenomena have emerged, giving birth to new methods of using entropy to control the properties of glass. Starting from several typical cases, this paper reviews the progress in the development of high-entropy glass with regard to material design, structural characteristics, dynamic phenomena, performance regulation, etc., and describes the opportunities for high-entropy metallic glass.

**Keywords** high-entropy, oxide glass, metallic glass, entropy-based design

\* 国家重点研发计划(批准号: 2018YFA0703600)、国家自然科学基金(批准号: T2222028, 52101206)资助项目, 广东省基础与应用基础研究重大专项(批准号: 2019B030302010)

## 1 引言

熵是热力学中描述体系复杂程度的状态量，高熵则代表了高度无序。高熵材料的设计初衷是为了寻找具有无序原子结构的金属玻璃。1960年，加州理工大学首次报道了从金属液体凝固形成的AuSi二元金属玻璃薄带<sup>[1]</sup>。因为缺少传统氧化物玻璃的分子式网状结构，金属玻璃的非晶形成能力较低，需要依靠较高的冷却速率进行制备，这限制了金属玻璃的工业应用。随后，日本东北大学Inoue课题组发现了毫米级的Zr-Al-Tm (Tm为过渡金属元素)等大块金属玻璃，并指出超过三种元素的混合有利于非晶的形成<sup>[2]</sup>。1993年，Johnson等人在此基础上添加了更多的元素，制备出厘米级、低成本的ZrTiCuNiBe五元金属玻璃，使大块金属玻璃具备了工业应用的能力<sup>[3]</sup>。剑桥大学Greer教授将此归功于“混乱原则”，即参与元素越多，各类晶体结构相互竞争，会使得结晶成特定结构的概率越低，更有利于形成非晶<sup>[4]</sup>。然而，Cantor等人融合了20种等比例元素后，不仅没有获得非晶态合金，反而发现了具有简单面心立方结构的FeCoNiCrMn单相固溶体合金<sup>[5]</sup>。在固定的晶格上，各个元素随机占位，并没有发生相分离。同年，Yeh等人发现了CuCoNiCrAlFe的多主元单相合金，并命名为高熵合金<sup>[6]</sup>。得益于良好的相稳定性、优异的力学等性能以及更广

阔的成分设计空间，高熵的设计理念迅速扩大到材料各个领域。高熵陶瓷<sup>[7, 8]</sup>、高熵热电材料<sup>[9]</sup>、高熵聚合物<sup>[10]</sup>等新材料相继出现，为材料的优化设计打开了一扇新的大门。

高熵材料主要由理想溶体的构型熵来定义<sup>[11]</sup>，可以表达为：

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

其中， $R$ 是摩尔气体常数， $c_i$ 表示原子分数。当各元素的比例相等时，系统的熵达到最大。5种元素等比例混合时， $S = 1.61R$ ，远远超过常规材料的熵(如不锈钢熔体的熵为 $0.96R$ )。以构型熵为分类标准，人为定义了三个材料区间，分别是低熵(小于 $1R$ )，中熵( $1R-1.5R$ )以及高熵(大于 $1.5R$ )<sup>[12]</sup>。根据以上标准，5种及以上元素近等比例(5—35 at%)混合的材料可称为高熵材料<sup>[13]</sup>(图1)。

从混乱原则(confusion principles)的角度，高熵有利于玻璃的形成。熔体从高温凝固的过程中，晶化主要经历晶核的形成和长大两个过程。晶核的形成依赖固液两相的自由能差，而高熵玻璃原子分布混乱，固态和液态的结构更为接近，所以凝固过程的晶化驱动力较小，促进非晶形成。另一方面，晶核的生长与原子扩散效率有关，混乱的原子排布阻碍了晶核的长大，抑制了长程晶体序的形成<sup>[14]</sup>。目前临界非晶尺寸较大的合金倾向于四元、五元合金。例如Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub>金属玻璃的临界非晶尺寸可以达到72 mm<sup>[15]</sup>。然而，根据Adam—Gibbs理论，高熵会降低熔体的粘度，使得原子发生重排的几率更大，倾向于形成有序的晶体结构。例如，Zr<sub>41.2</sub>Ti<sub>13.8</sub>Cu<sub>12.5</sub>Ni<sub>10</sub>Be<sub>22.5</sub>合金的最大吸铸非晶直径是50 mm<sup>[16]</sup>，而同体系下熵更高的Zr<sub>20</sub>Ti<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub>Be<sub>20</sub>合金仅能形成3 mm<sup>[17]</sup>。因此，熵不是决定玻璃形成能力的唯一因素。

高熵玻璃中元素的复杂性会降低原子间的扩散速率，提高材料的热稳定性和应变稳定性。此外，高熵玻璃在磁热、电催化、耐腐蚀等功能特性方面也具有一定优势。更重要的是，高熵玻璃具有更宽的成分调制空间，为新一代玻璃材料的设计提供了舞台。

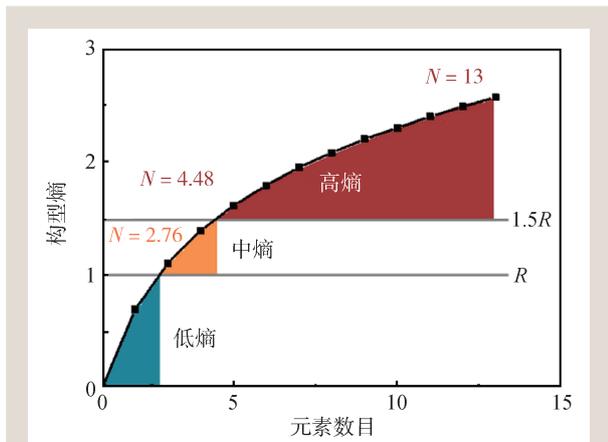


图1 构型熵与元素数目的关系<sup>[13]</sup>

## 2 高熵氧化物玻璃

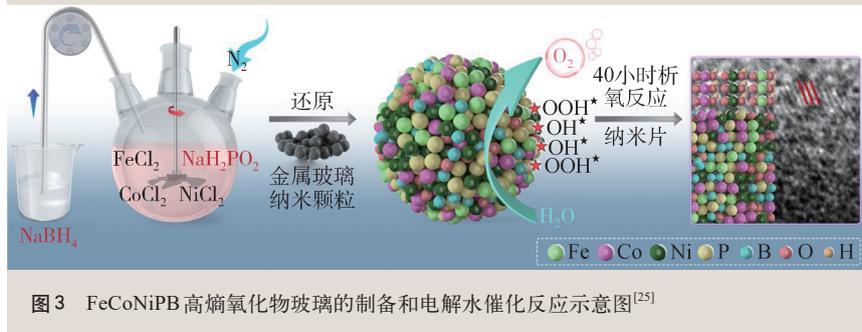
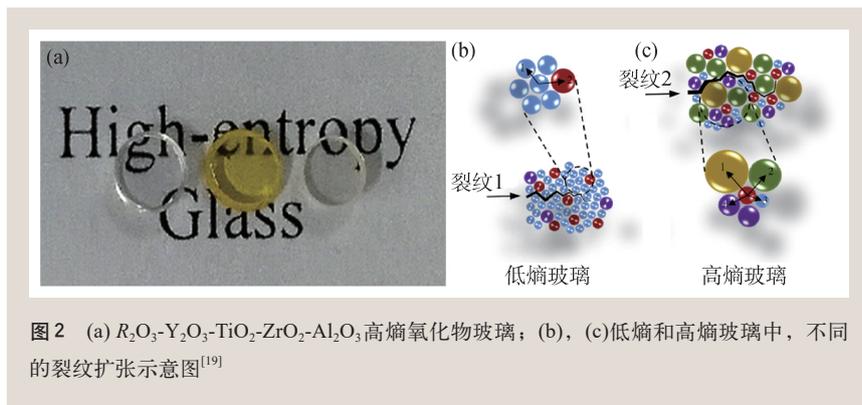
氧化物玻璃是人类最早使用的材料之一，天然的玻璃主要以 $\text{SiO}_2$ 为主要成分。为了提升玻璃的硬度和断裂韧性，需要提高原子堆积密度以及解离能<sup>[18]</sup>。通过在成分设计中添加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等高解离能组分可以实现玻璃的增强增韧，比如铝硅钢化玻璃。随着消费电子器件的快速发展，对高强度高韧的透明玻璃材料需求越发旺盛。

2021年，中国科学院过程工程研究所的李建强团队研制出一种高强度高韧的高熵玻璃 $R_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $R=\text{La, Sm, Gd}$ )<sup>[19]</sup>，其硬度超过12 GPa，杨氏模量超过170 GPa，断裂韧性达到 $1.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ ，这三项指标比第六代大猩猩玻璃提高了约一倍(图2(a))。借助高熵的设计理念，他们选取了具有高场强和高解离能的金属氧化物作为替换元素。例如 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{ZrO}_2$ 的解离能分别为 $101.2 \text{ kJ}/\text{cm}^3$ 和 $111.9 \text{ kJ}/\text{cm}^3$ ，而传统玻璃的主要成分 $\text{SiO}_2$ 的解离能为 $68.0 \text{ kJ}/\text{cm}^3$ ，远低于金属氧化物<sup>[20]</sup>。此外，他们认为高熵效应也提升了玻璃的力学性能。对于组元较少的低熵玻璃(如 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ )，原子配位数类型较为简单。一旦材料形成缺陷，裂纹将沿着相似的结构发展。不同的是，包含多种氧化物类型的高熵玻璃具有丰富的原子配位构型，并展现出更复杂的原子相互作用。如图2(b), (c)所示，这种结构或许会使裂纹由线性扩张变为弯曲生长，从而降低局部应力，增强抵抗线性裂纹扩张的能力并提升材料的断裂韧性。

金属氧化物是一类高效的析氧催化剂，如商用的 $\text{IrO}_2$ 和 $\text{RuO}_2$ ，然而它们的成本较高<sup>[21]</sup>。设计复杂合金类的催化剂，以低成本金属替代部分贵金属是一种选择，但以非贵金属为主的合金催化剂的长时

间稳定性不足。高熵合金通过灵活的元素搭配，可以调控催化活性，同时高熵效应也有助于提升催化剂的稳定性<sup>[22, 23]</sup>。相比于晶态结构，非晶结构具有大量未充分配对的原子以及复杂的结构表面。据报道， $\text{Ir-Ni-Ta}$ 非晶合金单个位点的活性要高于过渡金属硫化物，并与其他含贵金属的催化剂活性相当<sup>[24]</sup>。将高熵的稳定性与非晶的活性相结合，可以获得低成本的高性能催化剂。近期，有报道称 $\text{FeCoNiPB}$ 构成的高熵非晶氧化物，在碱性条件下 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度过电位为235 mV，且具有较小的塔费尔斜率(53 mV/dec)，这种性能可以维持40个小时以上<sup>[25]</sup>。由于均采用较为便宜的元素，其成本得到了很好的控制。图3展示了高熵氧化物玻璃的合成步骤以及电解水析氧过程。

除了力学性能和催化性能，高熵氧化物玻璃还可以用于调节材料光学性质。例如， $\text{LaO}_{3/2}\text{-TiO}_2\text{-NbO}_{5/2}\text{-WO}_3\text{-ZrO}_2$ 高熵玻璃不仅具有高折射率，还保留了较好的透光性，可应用于内窥镜和新一代光学器件<sup>[26]</sup>。据报道，一种兼具高熵和非晶两种特征的高熵氢氧化物玻璃( $\text{NiFeCoMnAl(OH)}_x$ )不仅具有强的太阳能吸收能力，还表现出有利于光能转化的可调带隙<sup>[27]</sup>。



从以上案例可以看出，高熵氧化物玻璃的研究主要集中在化学元素对材料性能的调制上。金属玻璃作为一种简单的玻璃模型材料，更适用于研究熵对玻璃结构和物理性质的影响。

### 3 高熵金属玻璃

2002年，日本东北大学的Inoue等人以多主元非晶合金的名称报道了ZrTiHfCuNi等高熵金属玻璃<sup>[28]</sup>。但直到2011年，中国科学院物理研究所汪卫华课题组才正式提出高熵金属玻璃的概念，并制备出玻璃转变温度接近室温的 $Zn_{20}Ca_{20}Sr_{20}Yb_{20}(Li_{0.55}Mg_{0.45})_{20}$ 高熵金属玻璃<sup>[29]</sup>。他们进一步指出，高熵虽然不能改善金属玻璃的非晶形成能力，但可以打破传统单一主元的思想，赋予金属玻璃更多可能的特性<sup>[30]</sup>。例如，Ca是构成人体骨骼的重要元素，用Ca替换掉部分元素，可以使材料的力学性能更匹配人体骨骼的强度，配合Mg、Zn微量元素替换，生物相容性可得到提高。

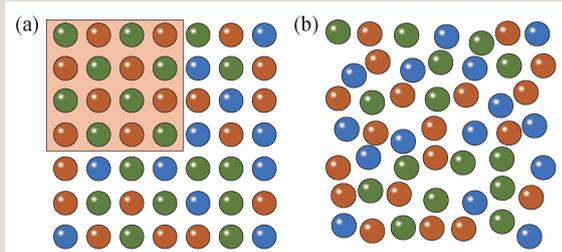


图4 三种金属原子混合后的结构示意图 (a)固溶体与其中的金属间化合物(左上角); (b)金属玻璃

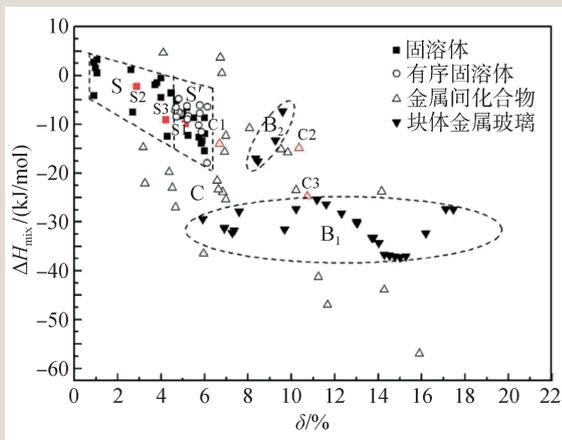


图5 多主元合金的平均原子半径差与混合焓的关系图<sup>[32]</sup>

然而，由于元素复杂性的增加，原有的经验准则难以指导材料开发，这导致了高熵金属玻璃虽然有巨大的成分空间，但发现的新材料却不多。

#### 3.1 高熵金属玻璃的形成条件

除了金属玻璃外，高熵合金还可能形成单相固溶体、多相固溶体、金属间化合物等结构<sup>[31]</sup>。以三种元素混合为例，固溶体保持了某种溶剂原子的晶格占位，三种原子较为均匀的分布在点阵上，若只形成了一种晶体结构，则称为单相固溶体(图4(a))。当固溶体超过一定溶解度后，将会产生新的相，若以化合物的形式存在，则称为金属间化合物(图4(a)左上角插图)。而金属玻璃则是一种复杂的无序结构，与固溶体在结构上形成了互斥(图4(b))。当元素种类进一步增加时，最终形成的结构变得难以预测。

从简单的体系出发，根据Hume—Rothery的二元固溶体理论，元素A和元素B的原子尺寸和电负性接近时才容易互溶。基于此，原子尺寸的差别和电负性的差别越大，越有利于金属玻璃的形成。北京科技大学张勇等人<sup>[32]</sup>用平均原子半径差 $\delta$ 和平均混合焓 $\Delta H_{mix}$ 两个参量，统计了多主元合金体系的相形成规律。如图5所示，形成金属玻璃的条件可以大致圈定在 $\delta \geq 6\%$ 且 $-40 \text{ kJ/mol} \leq \Delta H_{mix} \leq -5.5 \text{ kJ/mol}$ 的范围内。随后，Guo等人<sup>[33]</sup>以同样的参量统计了新发现的高熵金属玻璃，得出了相似的玻璃形成条件。值得一提的是，Cao等人利用 $TiO_2$ 作为原料，在ZrCuHfTiNi高熵合金中掺入一定量的氧，增加了原子密排程度，对过冷液体中晶核的形成起到了抑制作用，从而提升了材料的非晶形成能力，将其制成了3 mm的高熵金属玻璃<sup>[34]</sup>。尽管有上述实验规律的指导，但是如何预测新的金属玻璃成分仍极具挑战。

#### 3.2 高熵金属玻璃的结构

总体上看，金属玻璃是一种各向同性的无序结构，但实验证明这种无序结构中存在大量短程有序结构以及和结构相关的动力学不均匀性<sup>[35]</sup>。高

熵效应使传统单个主元主导的团簇结构变成由多种主元相互协同的结构,化学元素的复杂性也会影响结构不均匀性。

Jiang 等人比较了 LaCe 基高熵金属玻璃、LaNiAl 和 CeNiAl 三元金属玻璃的原子结构<sup>[36]</sup>。从选区电子衍射图得知,三者都表现出相似的无序结构特征,没有发生明显的相分离(图 6(a), (c), (e))。然而,扫描透射电子显微镜(STEM)下的高角度暗场相(HAADF)表明,三者均表现出结构不均匀性(图 6(b), (d), (f))。相比较,LaCe 基高熵金属玻璃的结构不均匀性更弱。从 STEM 的能谱仪结果可知,高熵金属玻璃只存在微弱的 Al、Ni 元素波动,La 和 Ce 元素均匀的分布在基体中,而三元金属玻璃的元素存在更大程度的波动。

上述结果意味着高构型熵可能弱化了金属玻璃中元素的波动程度,降低了结构不均匀性程度,从而抑制了动力学不均匀性,提高了高熵金属玻璃的动力学玻璃转变温度,使其和热力学玻璃转变解耦。Zhang 等人在 ZrNbCuNiTi 高熵金属玻璃中也观察到更均匀的化学短程序,体现出熵稳定的结构特点<sup>[37]</sup>。传统金属玻璃的类液原子结构引起的快动力学行为<sup>[38]</sup>,可能会在高熵金属玻璃中受到抑制,表现出缓慢的原子协同运动。

### 3.3 高熵金属玻璃的热稳定性

金属玻璃是温度敏感的亚稳态材料,晶化会造成非晶特性的消失。高熵引起的结构稳定性可以有效提升金属玻璃抗晶化的能力,提高其热稳定性。据杨铭等人报道<sup>[39]</sup>, $Zr_{20}Ti_{20}Cu_{20}Ni_{20}Be_{20}$ (简称 H1)的玻璃转变温度  $T_g$  为 691 K,晶化温度  $T_x$  为 732 K,而同体系不同成分的  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ (简称 V1)的  $T_g$  为 628 K,  $T_x$  为 701 K。相比于 V1 金属玻璃, H1 中高熔点元素 Zr 比例减少,  $T_g$  和  $T_x$  反而有明显升高,反映了熵的增加有助于热稳定性的提升。但 H1 的过冷液相区宽度  $\Delta T = T_x - T_g$  小于

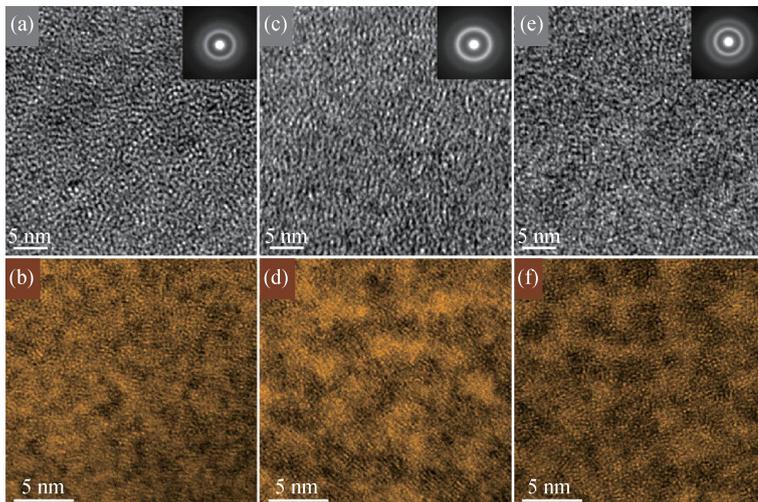


图6 三种金属玻璃的原子结构分布图,上排为原子像与特征衍射图样(右上角小图),下排为高角度暗场相。(a), (b)为 LaCe 基高熵金属玻璃, (c), (d)为 LaNiAl 金属玻璃, (e), (f)为 CeNiAl 金属玻璃<sup>[36]</sup>

V1, 说明其热塑成型能力和玻璃形成能力较差。他们通过测量不同加热速率下的晶化温度,获得了两种合金的晶化激活能。结果显示,高熵金属玻璃 H1 的晶化激活能为 281 kJ/mol,是 V1 的近 2 倍。这表明高熵金属玻璃晶化所需的能量更高,热稳定性更强。

高熵金属玻璃与传统金属玻璃的晶化产物也有不同。经 X 射线衍射(XRD)分析,虽然 H1 在 799 K 退火后发生了非晶峰的锐化,但没有出现明显的晶体峰,说明 H1 仍以非晶相为主。当温度进一步升高,析出的晶体相主要是体心立方(BCC)和面心立方(FCC)简单相(图 7(b))。相比之下, V1 金属玻璃的晶化相主要为  $Zr_2Cu$ 、 $ZrBe_2$ 、 $Ni_{10}Zr_7$  等金属间化合物(图 7(a))。从晶化峰的峰值和半峰宽可以看出, V1 形成的晶化相数量更多,尺寸更大。以上结果表明,高熵金属玻璃的晶化行为得到了延缓,晶化产物更加单一。类似现象也出现在 ZrTiHfCuNiFe、FeCoNiCrMoB 等高熵金属玻璃中<sup>[40, 41]</sup>。

Kim 等人<sup>[42]</sup>从原子近邻关系的角度解释了高熵金属玻璃的慢动力学行为。利用高分辨透射电镜(HRTEM)与选区衍射(SAD)分别表征了具有不同构型熵的金属玻璃,即  $Er_{55}Al_{25}Co_{20}$ ,  $Er_{36}Y_{20}Al_{24}Co_{20}$ ,  $Er_{18}Gd_{18}Y_{20}Al_{24}Co_{20}$ 。结果显示,三者均没有明显

的晶体相(图 8(b)–(d)中的小图)。通过分析选区衍射图样, 获得了约化密度函数(与径向分布函数同理)。如图 8(b)–(d)所示, 三者的主峰位在 3.2 Å 附近, 与 Al-RE 键( RE 为稀土元素)的长度接近。这说明三者的第一近邻主要以 Al-RE 为主<sup>[43, 44]</sup>。特殊的是,  $\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$  高熵金属玻璃在  $r = 2.5$  Å 处出现了一个与 Al-Co 键长一致的峰肩(图 8(d))。这说明高熵金属玻璃中存在更为复杂的局域短程序, 可能导致了更慢的动力学行为。值得注意的是, 这些高熵金属玻璃中的复杂短程序和高熵固溶体合金中的短程序具有结构相似性, 而且晶化后的晶体相也大多为固溶体相<sup>[45]</sup>。

此外, 他们还比较了三种材料的脆度, 这个指标反映了粘度在玻璃转变附近随温度变化的快慢。脆度值越大, 玻璃表现为强液体行为, 结构更加稳定, 类似于分子网状结构的  $\text{SiO}_2$  玻璃<sup>[46]</sup>。随着组元数目的增多,  $\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$  高熵金属玻璃的脆度相对最大, 证明了其更高的热稳定性。

### 3.4 熵增强的玻璃—玻璃转变

玻璃转变和玻璃态本质是重要的科学问题<sup>[47]</sup>。在从液态合金熔体到固态玻璃的玻璃转变过程中,

粘度会发生巨大变化, 体系的结构并没有明显的突变。有意思的是, 玻璃态之间也存在不同结构的转变, 称之为玻璃—玻璃转变。这种转变可以显著影响玻璃的能量状态, 从而达到调控玻璃性能的目的。但是这种现象仅在少数几种金属玻璃中被观察到<sup>[48–50]</sup>。近期, 清华大学姚可夫团队在高熵金属玻璃  $\text{NbNiZrTiCo}$  中观察到显著的玻璃—玻璃转变现象<sup>[51]</sup>。发生转变后, 短程序和中程序结构均发生明显改变, 材料硬度提升近 40%, 转变放出的热量是后续晶化放热的 1.3 倍。他们认为, 这种显著的放热行为是熵诱导的结果。如图 9(a)所示, 在多种元素的作用下, 高温熔体在冷却过程中先形成无序的高能量状态。当这种高能玻璃被加热至接近玻璃转变温度时, 将发生玻璃—玻璃转变, 体系通过释放大量能量进入低能态, 从而引起结构和性能的变化。

他们进一步发现, 高构型熵不是触发玻璃—玻璃转变的充分条件, 因为不是所有高熵金属玻

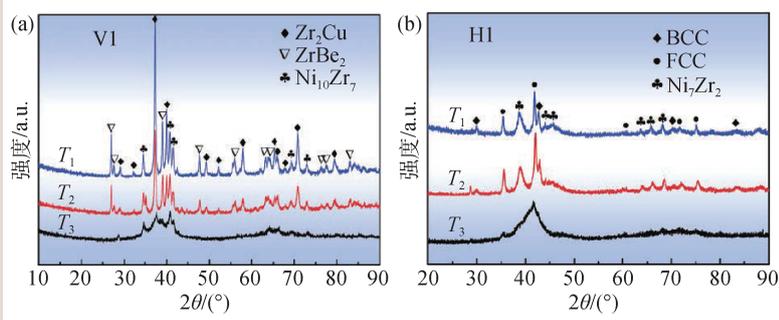


图 7  $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$  (a)与同合金系但构型熵更高的  $\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Be}_{20}$  (b)在不同温度退火后的 XRD 图谱<sup>[39]</sup>

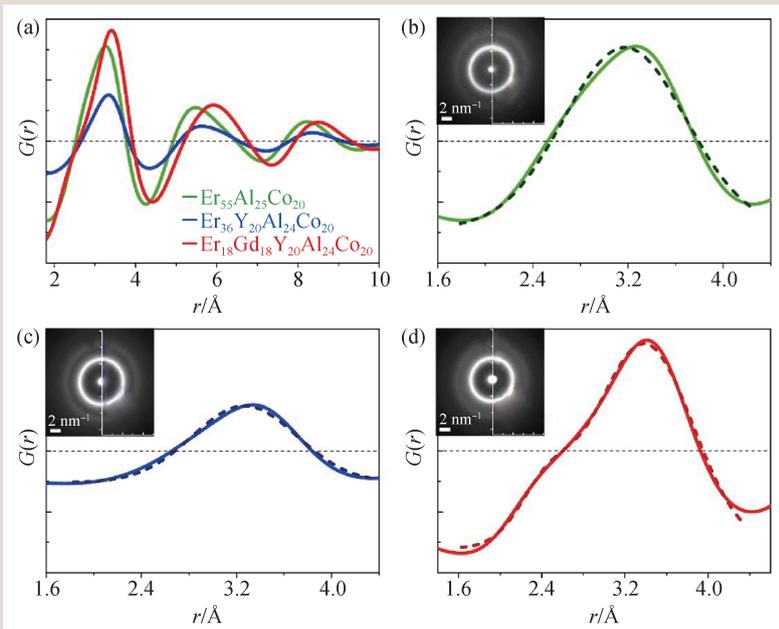


图 8 (a)  $\text{Er}_{55}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$ ,  $\text{Er}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ ,  $\text{Er}_{18}\text{Gd}_{18}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$  金属玻璃的径向分布函数; (b)–(d)分别为  $\text{Er}_{55}$ ,  $\text{Er}_{36}$ ,  $\text{Er}_{18}$  金属玻璃的径向分布函数第一主峰, 实线为(多)高斯拟合函数, 插图为选区电子衍射图样<sup>[42]</sup>

璃都具有该现象。除与原子种类相关的构型熵之外,原子大小引起的错配熵也很重要。例如, SrCaYbMgZn 与 NbNiZrTiCo 的构型熵相同,但是 SrCaYbMgZn 高熵金属玻璃的错配熵为  $-6.73 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , NbNiZrTiCo 的错配熵为  $-2.75 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。错配熵越低,表明原子半径差越大<sup>[52, 53]</sup>,从而使得原子密堆度更高,容易形成稳定的低能态玻璃,因此不容易发生玻璃—玻璃转变。大量高熵金属玻璃结果表明(图 9(b)),同时具备高构型熵和高错配熵的金属玻璃才会发生玻璃—玻璃转变。这一发现改变了只有少数体系具有玻璃—玻璃转变现象的认知,使高熵金属玻璃成为研究该特殊现象的重要模型材料。此外,这一发现也为更加精确地调控高熵金属玻璃的结构和性能提供了重要参考。

### 3.5 高熵金属玻璃纳米颗粒

高熵材料不仅代表了多种元素的混合,还反映出它们可以稳定的共存。将负载了催化功能元素的高熵材料制成高熵纳米颗粒,不仅可以明显增加材料的比表面积,提升电催化效率,还可以减少贵金属的占比,降低材料成本。胡良兵团队利用碳载热冲击方法成功制备出多种高熵催化纳米材料,可作为电催化、甲烷燃烧等反应的高稳定催化剂<sup>[54, 55]</sup>。

高熵金属玻璃纳米颗粒集成了高熵和结构无

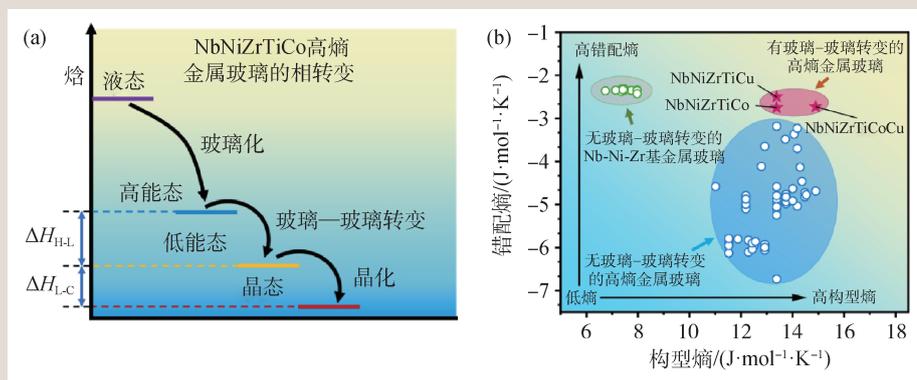


图9 (a) 高熵金属玻璃的玻璃—玻璃转变示意图; (b) 对比多种金属玻璃的构型熵与错配熵,两者共同触发了玻璃—玻璃转变<sup>[51]</sup>

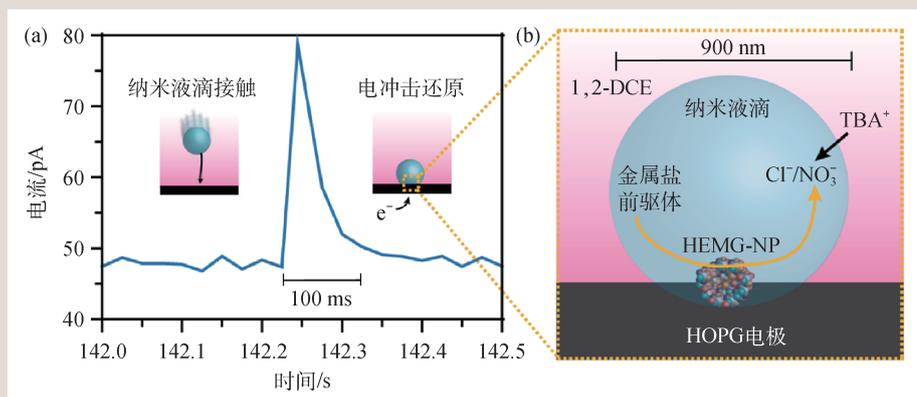


图10 电冲击合金盐溶液方法制备高熵金属玻璃纳米颗粒的示意图 (a) 包含金属盐溶液的纳米液滴与碳纤维碰撞过程产生瞬态电流; (b) 金属盐溶液在电冲击下还原成高熵金属玻璃纳米颗粒,其中 DCE 是二氯乙烷,  $\text{TBA}^+$  是四丁基铵离子, HEMG-NP 是高熵金属玻璃纳米颗粒, HOPG 电极是高定向热解石墨电极<sup>[22]</sup>

序两种特征,同样受到了广泛关注。Glasscott 等人<sup>[22]</sup>发展了一种电冲击纳米液滴方法,可在 100 ms 内制备出五元高熵金属玻璃纳米颗粒,并验证了 CoFeLaNiPt 纳米颗粒在析氢和析氧电催化方面的突出效果(图 10)<sup>[22]</sup>。此外,研究人员还发展了脉冲激光烧蚀和离子注入合成的方法,也可以将块体合金直接转变为高熵金属玻璃纳米颗粒<sup>[56, 57]</sup>。纳米制备技术和高熵金属玻璃的结合形成了新的交叉研究方向,拓展了两者的应用范围。

## 4 总结和展望

高熵效应对玻璃的多个方面产生了实质影响。在熵的影响下,过冷液体更加稳定,有利于形成更均匀的无序结构,使得玻璃的热稳定性和抗晶

化能力得到了提升。熵增强的玻璃—玻璃转变等动力学行为,为玻璃稳定性的调控提供了新的途径。高熵、多主元的思想为玻璃材料的创新提供了新的设计理念,涌现出一系列高强度、高热稳定、高催化能力的高熵玻璃。不仅如此,高熵玻璃在磁制冷<sup>[58]</sup>、生物医用<sup>[59]</sup>、耐腐蚀涂层<sup>[60]</sup>等功能领域也展现出应用潜力。

已知的高熵玻璃大多是在原有玻璃成分的基础上获得的,高熵玻璃仍然存在材料开发难度大、

效率低等问题,有待寻找更适合的材料筛选方法和有效判据。在高熵玻璃的研究中引入高通量实验,有望提高材料筛选的效率,发现性能优异的新材料<sup>[61]</sup>。结合数据驱动的机器学习方法<sup>[62]</sup>,建立熵与材料结构性能的关系,实现高熵玻璃的逆向设计,不仅有利于这一方向的发展,更有助于促进材料、工程、物理等多学科交叉,形成新的研究模式。

## 参考文献

- [1] Klement W, Willens R H, Duwez P. *Nature*, 1960, 187: 869
- [2] Inoue A, Zhang T, Masumoto T. *Mater. Trans. JIM*, 1990, 31: 177
- [3] Peker A, Johnson W L. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 63: 2342
- [4] Greer A L. *Nature*, 1993, 366: 303
- [5] Cantor B *et al.* *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 375-377: 213
- [6] Yeh J W *et al.* *Adv. Eng. Mater.*, 2004, 6: 299
- [7] Oses C, Toher C, Curtarolo S. *Nat. Rev. Mater.*, 2020, 5: 295
- [8] Rost C M *et al.* *Nat. Commun.*, 2015, 6: 8485
- [9] Jiang B *et al.* *Science*, 2021, 371: 830
- [10] Huang Y, Yeh J W, Yang A C M. *Materialia*, 2021, 15: 100978
- [11] Sarkar A *et al.* *Adv. Mater.*, 2019, 31: 1806236
- [12] Yeh J W. *JOM*, 2013, 65: 1759
- [13] Li H *et al.* *Coatings*, 2021, 11: 628
- [14] 李蕊轩, 张勇. *物理学报*, 2017, 66: 177101
- [15] Nishiyama N, Inoue A. *Mater. Trans., JIM*, 1997, 38: 464
- [16] Waniuk T A, Schroers J, Johnson W L. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78: 1213
- [17] Ding H Y, Yao K F. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2013, 364: 9
- [18] Johnson J, Weber R, Grimsditch M. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, 351: 650
- [19] Guo Y *et al.* *iScience*, 2021, 24: 102735
- [20] Inaba S *et al.* *J. Japan Inst. Metals*, 2000, 64: 177
- [21] Jiao Y *et al.* *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44: 2060
- [22] Glasscott M W *et al.* *Nat. Commun.*, 2019, 10: 2650
- [23] Jia Z *et al.* *Adv. Mater.*, 2020, 32: 2000385
- [24] Wang Z J *et al.* *Adv. Mater.*, 2020, 32: 1906384
- [25] Wang Q *et al.* *Nano Res.*, 2022, <https://doi.org/10.1007/s12274-022-4179-8>
- [26] Zhang J *et al.* *Optical Materials*, 2022, 125: 111811
- [27] Pan J *et al.* *Part. Part. Syst. Charact.*, 2021, 38: 2100094
- [28] Ma L *et al.* *Mater. Trans.*, 2002, 43: 277
- [29] Zhao K *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98: 141913
- [30] Wang W H. *JOM*, 2014, 66: 2067
- [31] George E P, Raabe D, Ritchie R O. *Nat. Rev. Mater.*, 2019, 4: 515
- [32] Zhang Y *et al.* *Adv. Eng. Mater.*, 2008, 10: 534
- [33] Guo S *et al.* *Intermetallics*, 2013, 41: 96
- [34] Cao D *et al.* *Intermetallics*, 2018, 99: 44
- [35] Yu H B *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 108: 015504
- [36] Jiang J *et al.* *Nat. Commun.*, 2021, 12: 3843
- [37] Zhang X *et al.* *Materials Today Physics*, 2022, 27: 100799
- [38] Chang C *et al.* *Nat. Mater.*, 2022, doi: 10.1038/s41563-022-01327-w
- [39] 杨铭 等. *中国科学:物理学 力学 天文学*, 2020, 50: 06700
- [40] Meng Y H *et al.* *Intermetallics*, 2019, 111: 106515
- [41] Wang F *et al.* *Acta Materialia*, 2019, 170: 50
- [42] Kim J *et al.* *Acta Materialia*, 2018, 155: 350
- [43] Sheng H W *et al.* *Acta Materialia*, 2008, 56: 6264
- [44] Li G H *et al.* *Corrosion Science*, 2013, 66: 360
- [45] Niu C *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2015, 106: 161906
- [46] Busch R, Schroers J, Wang W H. *MRS Bull.*, 2007, 32: 620
- [47] Debenedetti P G, Stillinger F H. *Nature*, 2001, 410: 259
- [48] Lan S *et al.* *Nat. Commun.*, 2017, 8: 14679
- [49] Du Q *et al.* *Materials Today*, 2020, 34: 66
- [50] Shen J *et al.* *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11: 6718
- [51] Luan H *et al.* *Nat. Commun.*, 2022, 13: 2183
- [52] Ye Y F *et al.* *Intermetallics*, 2016, 78: 30
- [53] Yun Y S *et al.* *Met. Mater. Int.*, 2014, 20: 105
- [54] Yao Y *et al.* *Science*, 2018, 359: 1489
- [55] Yao Y *et al.* *Science*, 2022, 376: eabn3103
- [56] Johnny J *et al.* *Nano Res.*, 2022, 15: 4807
- [57] Hao M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 906: 164303
- [58] Huo J T *et al.* *Intermetallics*, 2015, 58: 31
- [59] Li H F *et al.* *Acta Biomaterialia*, 2013, 9: 8561
- [60] Feng C S *et al.* *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*, 2021, 34: 1537
- [61] Li M X *et al.* *Nature*, 2019, 569: 99
- [62] Zhou Z Q *et al.* *npj Computational Materials*, 2021, 7: 1