

中图分类号: TQ174
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2023) 05-0497-11
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2023.05.013



非等摩尔比 $\text{Sr}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Y}, \text{Sn}, \text{Hf})\text{O}_{3-\sigma}$ 高熵钙钛矿氧化物的制备及电学性能研究

任贝, 刘宇峰, 孟子茜, 程富豪, 成楚飞, 侯佳栋, 马超, 苗洋, 王晓敏
太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 030024

摘要: 本研究采用非等摩尔混料结合两步法烧结制备了一系列非等摩尔比高熵钙钛矿氧化物 $\text{Sr}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Y}, \text{Sn}, \text{Hf})\text{O}_{3-\sigma}$ 。通过 XRD、TG-DSC、SEM 及 TEM 分析了其物相转变、表面形貌及晶体结构, 并且采用电化学交流阻抗谱(EIS)对其电导率进行分析。研究表明 $\text{Sr}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Y}, \text{Sn}, \text{Hf})\text{O}_{3-\sigma}$ 在 1480°C 左右形成了单相钙钛矿结构, 并且各元素分布均匀。在测试温度范围为 $300\sim 750^\circ\text{C}$ 的条件下, $\text{Sr}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Y}, \text{Sn}, \text{Hf})\text{O}_{3-\sigma}$ 单相钙钛矿结构稳定, 其电导率符合阿伦尼乌斯方程, 电导机理保持稳定。相较于其他三种高熵钙钛矿氧化物, $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.20}\text{Zr}_{0.20}\text{Y}_{0.20}\text{Sn}_{0.20}\text{Hf}_{0.20})\text{O}_{3-\sigma}$ (HEOY1)表现出最高的电导率, 其 750°C 的电导率为 $3.55 \times 10^{-3} \text{S/cm}$, 与文献报道中的高熵钙钛矿氧化物的电导率($2.41 \times 10^{-3} \text{S/cm}$)相比有较大提升。

关键词: 高熵氧化物; 钙钛矿结构; 非等摩尔; 电学性能

Preparation and Electrical Properties Study of Non-equimolar $\text{Sr}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Y}, \text{Sn}, \text{Hf})\text{O}_{3-\sigma}$ High-entropy Perovskite Oxide

REN Bei, LIU Yu-Feng, MENG Zi-qian, CHENG Fu-Hao, CHENG Chu-Fei,
HOU Jia-Dong, MA Chao, MIAO Yang, WANG Xiao-Min

College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024,
China

Abstract: In this study, a series of non-equimolar high-entropy perovskite oxide $\text{Sr}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Y}, \text{Sn}, \text{Hf})\text{O}_{3-\sigma}$ was prepared using a non-equimolar mixture combined with a two-step

收稿日期: 2023-07-10

收到修改稿日期: 2023-08-01

第一作者: 任贝(2000-), 男, 山西运城人, 硕士研究生。E-mail: 1743063187@qq.com。

通讯作者: 苗洋(1986-), 男, 黑龙江哈尔滨人, 副教授。E-mail: miaoyang@tyut.edu.cn。

sintering method. The phase transition, surface morphology and crystal structure were analyzed by XRD, TG-DSC, SEM and TEM, and the conductivity was analyzed by electrochemical impedance spectroscopy(EIS). The results showed that $\text{Sr}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Y}, \text{Sn}, \text{Hf})\text{O}_{3-\sigma}$ formed a single-phase perovskite structure at around 1480°C with uniform distribution of each element. Under the test temperature range of $300\sim 750^\circ\text{C}$, the $\text{Sr}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Y}, \text{Sn}, \text{Hf})\text{O}_{3-\sigma}$ single-phase perovskite structure is stable, and its conductivity conforms to the Arrhenius equation, and the conductivity mechanism remains stable. Compared with the other three high-entropy oxides, $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.20}\text{Zr}_{0.20}\text{Y}_{0.20}\text{Sn}_{0.20}\text{Hf}_{0.20})\text{O}_{3-\sigma}$ (HEOY1) exhibits the highest conductivity with a conductivity of $3.55 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ at 750°C . There is a significant improvement compared with the conductivity of high entropy perovskite oxides reported in the literature ($2.41 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$).

Keywords: High entropy oxide; Perovskite structure; Non-equimolar; Electrical properties

高熵氧化物陶瓷是近年来研发的一种新型陶瓷材料, 2015 年, Rost 等人^[1]合成了岩盐型高熵氧化物 ($\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$), 并提出了“熵驱动”对于五组元金属氧化物向均一单相体系过渡的关键作用。随后, 各种高熵氧化物的研究层出不穷, 高熵尖晶石、高熵萤石、高熵钙钛矿以及高熵烧绿石等高熵氧化物以其优异的性能在燃料电池^[2]、催化剂^[3]、电极材料^[4]以及热障涂层^[5]等领域拥有广阔的应用前景。鉴于高熵氧化物本身的特性, 通过改善制备工艺^[6-7]、调控元素比例^[8]以及离子掺杂等^[9]手段可以进一步改善其性能。因此, 进一步探索高熵氧化物性能优化的本质因素和内在机理, 实现对其性能的定向调控以及提供合理的性能优化路线是现阶段研究的关键。

近年来, 高熵氧化物的电导率已成为研究热点。在针对以硫系化合物结构为代表的氧化物的研究中发现, 实现晶体对称性和晶格自由体积之间的平衡可以最大限度地提高氧离子传导效率^[10-11]。Dabrowa 等^[12]采用溶胶-凝胶法制备了高熵 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni})_{3-\sigma}$, 这种高熵氧化物具有高电导率及较低的密度。随后的研究发现, 通过调节高熵氧化物中熵值、离子半径和氧空位的相对含量, 可以满足固体氧化物燃料电池应用所需的电导率(在 600°C 时为 $3 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$)。此外, 电荷补偿是高熵氧化物中产生氧空位的主要原因, 增加氧空位的浓度可以有效地提高其电导率^[13]。

钙钛矿结构氧化物是一种典型的氧离子导体, 广泛应用于固体电解质中^[14-15], 同时, 高熵钙钛矿氧化物因其优异的电化学性能^[16-18]而受到越来越多的关注。目前高熵钙钛矿氧化物(HEPOs)的研究主要集中在镧系元素和钡元素^[19], 然而低电导率抑制了其在固体电解质中的应用, 因此需要探索性能更好的体系或引入适当的氧空位来进一步提升其电导率。在本文中我们探索了一系列复杂的钙钛矿氧化物(HEOYs): $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.20}\text{Zr}_{0.20}\text{Y}_{0.20}\text{Sn}_{0.20}\text{Hf}_{0.20})\text{O}_{3-\sigma}$ 、 $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.24}\text{Zr}_{0.19}\text{Y}_{0.19}\text{Sn}_{0.19}\text{Hf}_{0.19})\text{O}_{3-\sigma}$ 、 $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.28}\text{Zr}_{0.18}\text{Y}_{0.18}\text{Sn}_{0.18}\text{Hf}_{0.18})\text{O}_{3-\sigma}$ 和 $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.32}\text{Zr}_{0.17}\text{Y}_{0.17}\text{Sn}_{0.17}\text{Hf}_{0.17})\text{O}_{3-\sigma}$ 。采用 XRD、SEM 和 TEM 分析了 HEOYs 的晶体结构和形貌, 采用 EIS 法测定了 HEOYs 的电导率。

1 实验方法

1.1 生料粉末的制备

将单组分 SrO、TiO₂、ZrO₂、Y₂O₃、SnO₂ 和 HfO₂ 等氧化物原料预先在 1000℃煅烧 2 h，以除去原料中的杂质。之后根据所需比例精准称量各氧化物原料，并依次加入到球磨罐中，以玛瑙球作为研磨介质，乙醇作为分散剂。球磨工艺如下：球料比为 6:1，运行 20 min 停机 10 min，以防止球磨罐过热，转速为 300 r/min，有效球磨时间为 6~8 h。球磨结束后，分离出氧化物与乙醇的混合液，并在鼓风干燥箱中以 80℃干燥 12 h，去除乙醇。将干燥后的粉末充分研磨混合，进行二次球磨，来降低粉体的粒度并使生料粉末混合得更加均匀，二次球磨的工艺参数保持不变。

1.2 陶瓷块体的烧结

称取适量的生料粉末，使用 PVA 造粒之后，利用单轴静压机在 30 MPa 保压 3min，将粉体压制成为直径为 15 mm 的生坯。随后进行 250 MPa 保压 15 min 的冷等静压处理，升压速率为 30 MPa/min。最后，在 800℃下保温 2h 排出造粒过程中加入的 PVA。坯体的烧结工艺如图 1 所示，在 1200℃以下升温速率为 5℃/min，在 1200-1600℃升温速率为 3℃/min，升至目标温度后保温一段时间，随后以 3℃/min 降温至 1200℃，最终以 5℃/min 降温至 500℃，并随炉冷却至室温。表 1 中给出了所制备的 4 种高熵钙钛矿氧化物(HEOYs)的化学式和对应熵值。

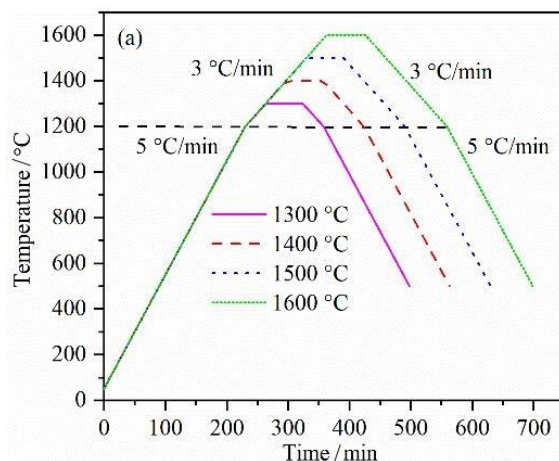


图 1 高熵氧化物在煅烧过程中的升降温速率与时间

Fig 1 Temperature rise and fall rate and time of high entropy oxides during calcination

表 1 HEOYs 四种组分的简称、化学式和构形熵

Table 1 Abbreviation, formula and configurational entropy of four compositions

No.	Composition	ΔS
HEOY1	$\text{Sr}(\text{Ti}_{0.20}\text{Zr}_{0.20}\text{Y}_{0.20}\text{Sn}_{0.20}\text{Hf}_{0.20})\text{O}_{3-\sigma}$	1.61R
HEOY2	$\text{Sr}(\text{Ti}_{0.24}\text{Zr}_{0.19}\text{Y}_{0.19}\text{Sn}_{0.19}\text{Hf}_{0.19})\text{O}_{3-\sigma}$	1.60R
HEOY3	$\text{Sr}(\text{Ti}_{0.28}\text{Zr}_{0.18}\text{Y}_{0.18}\text{Sn}_{0.18}\text{Hf}_{0.18})\text{O}_{3-\sigma}$	1.58R
HEOY4	$\text{Sr}(\text{Ti}_{0.32}\text{Zr}_{0.17}\text{Y}_{0.17}\text{Sn}_{0.17}\text{Hf}_{0.17})\text{O}_{3-\sigma}$	1.57R

1.3 结构表征和性能测试

XRD 数据使用 Ultima IV(Rigaku)衍射仪获得，扫描速度 5°/min，扫描范围从 20°到 80°。并且利用 GSAS 软件对 XRD 数据进行 Rietveld 细化，确定合成粉末的相结构和晶格参数，并利用 XRD 细化的晶格参数计算 HEOYs 的理论密度。采用 Eu-rotherm iTools 获得高温原位 XRD 数据，分析样品随温度升高(2℃/min)的相变过程。通过(TGA/DSC3+, Mettler-Toledo)对样品进行热重和差示扫描量热测试，测试条件为空气气氛 50 ml/min，从室温(10℃/min)加热到 1500℃。通过扫描电子显微镜(LYRA3, TES-CAN)和能量色散 X 射线光谱仪(Oxford Instruments)分析了 HEOYs 的显微形貌和元素

分布。采用电化学交流阻抗谱(EIS, CH Instruments Ins)对 HEOYs 块体进行了测试, 以管式炉(合肥科晶材料技术有限公司)为加热设备, 将块体连接到电路, 在 100mV 交流电压下测量其电导率。利用 Z-View 软件对其阻抗谱进行了处理, 并计算了陶瓷的比电导率(σ)及活化能(E_a)。

2 结果与讨论

2.1 多元素固溶顺序

图 2 为 HEOY1 从 800 到 1480°C 的原位 XRD 图谱, 通过对比各原料氧化物的标准 PDF 卡片可知, 所有氧化物对应的衍射峰在反应温度超过 1470°C 时全部消失, 并且在 XRD 图谱中无二次相的存在, 表明 HEOY1 在该温度下形成了单相钙钛矿结构。 SnO_2 , TiO_2 和 ZrO_2 属于 P42/mnm 四方晶系, 与 HEOY1 具有相同的结构, 所以最先固溶进入晶格中, 其固溶温度分别为 1240°C、1360°C、1380°C; Y_2O_3 属于 Ia-3 等轴晶系, 在 1420°C 固溶进入钙钛矿晶格中。 SrO 和 HfO_2 分别属于立方晶系和单斜晶系, 与钙钛矿结构相差较大, 随着温度的升高, 先后于 1430 和 1470°C 固溶进入晶格。通过原位 XRD 分析可以确定, 与钙钛矿结构差距越大的氧化物固溶进体系中所需的温度越高。

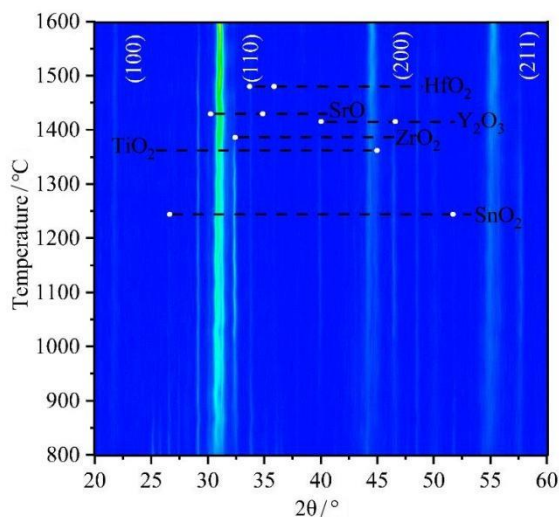


图 2 以温度为变量 HEOY1 的 XRD 强度图
Fig 2 XRD intensity map for HEOY1 as a function of temperature

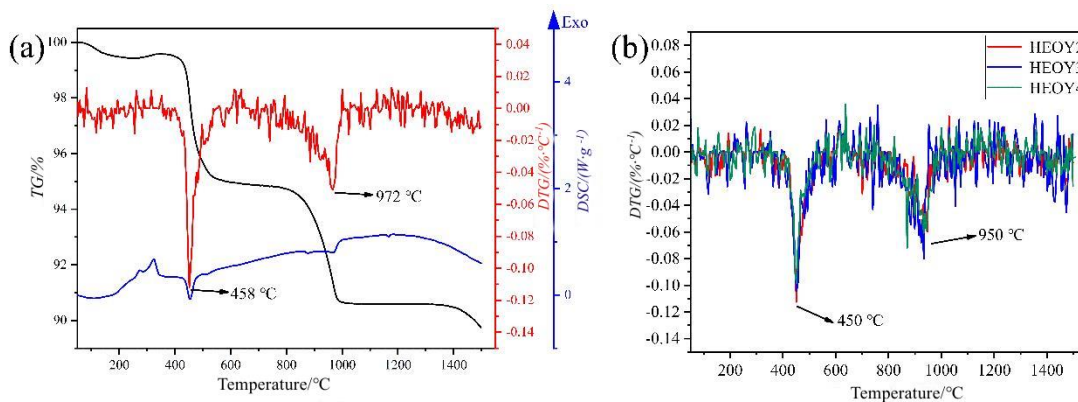


图 3 (a)HEOY1 原料的 TG-DSC 曲线和(b) HEOY2-4 的 DTG 曲线
Fig 3 (a) TG-DSC curves of HEOY1 raw material and (b) DTG curves of HEOY2-4

图 3(a)、图 3(b)分别为 HEOY1 和 HEOY2-4 的生料粉末在 20~80 °C 区间的 TG-DSC 曲线。在 100 °C 附近出现一个小的失重峰, 这主要与自由水的蒸发有关, 说明生料粉末暴露在空气中会吸收空气中

的水分, 主要与原料氧化物中 SrO 较强的吸水性有关。在 450 和 960℃附近出现两个失重峰, 第一个失重峰为氧化物与空气中的水作用产生的氢氧化物的脱水反应^[20], 第二个失重峰为低温区域产生的水合氧化物的二次脱水反应^[21]。在 1500℃的测试范围内并不存在第三个明显失重峰, 说明在这一温度区间内没有单相的生成, 但曲线在 1200℃开始出现下降的趋势, 说明有吸热反应发生, 各原料氧化物之间开始固溶, 但具体的相变点无法从图中直接获取。

2.2 物相转变与 XRD 精修

熵值的大小是决定钙钛矿型高熵氧化物能否形成单相的重要因素, 构型熵的计算方法在公式 1 给出^[22]:

$$\Delta S_{\text{config}} = -R[x(\sum_{a=1}^M x_a \ln x_a) + y(\sum_{b=1}^N y_b \ln y_b) + z(\sum_{o=1}^P z_o \ln z_o)] \quad (1)$$

其中, x_a 、 y_b 和 z_o 分别代表出现在 A、B 阳离子位和氧晶格位的元素摩尔分数, M 、 N 和 P 分别代表各晶格位置上元素的种类数。

表 2 关键温度点 HEOYs 的物相结构

Table 2 Phase structure of HEOYs at key temperatures

No.	Secondary Phase					
	1350 °C	1400 °C	1450 °C	1500 °C	1550 °C	1600 °C
HEOY1	-	Major	Major	Minor	No	No
HEOY2	-	Major	Major	Minor	No	No
HEOY3	-	-	Major	Major	Minor	No
HEOY4	-	-	Major	Major	Minor	No

通过确定不同的关键温度点并对 HEOYs 在各个温度点下进行煅烧, 以确定高熵钙钛矿氧化物相转变温度随着熵值的变化规律, 在表 2 总结了 HEOYs 在不同温度点的相组成, 从表中数据可以发现, 随着熵值的降低, 单相合成温度逐渐升高, 为了排除烧结温度对电学性能测试的影响, 选择 1600 °C 作为 HEOYs 的统一烧结温度, 图 4 给出了 HEOYs 在 1600 °C 下煅烧 4 h 的 XRD 图。

通过 Rietveld 精修技术细化 HEOYs 在 1600 °C 下煅烧 4 h 的 XRD 图, 得到如图 5 所示的 HEOYs 精修图, 同时将细化得到的数据在表 3 中列出, 置信因子 R_{wp} 、 R_p 和 χ^2 均处于合理水平, 残差曲线也比较小, 证明本实验的精修结果置信度比较高, 证明精修结果是可信的。

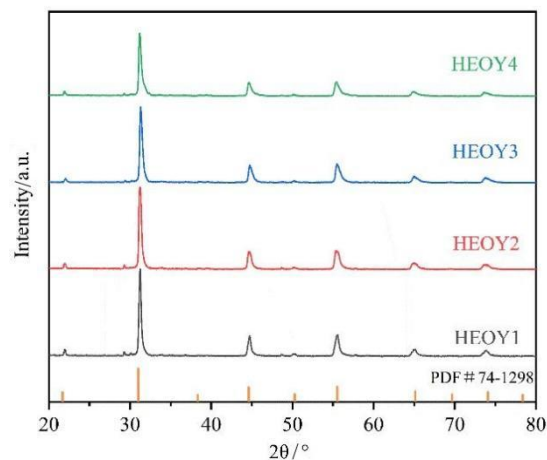


图 4 HEOYs 在 1600 °C 下煅烧 4 h 的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of HEOYs sintered at 1600 °C for 4 h

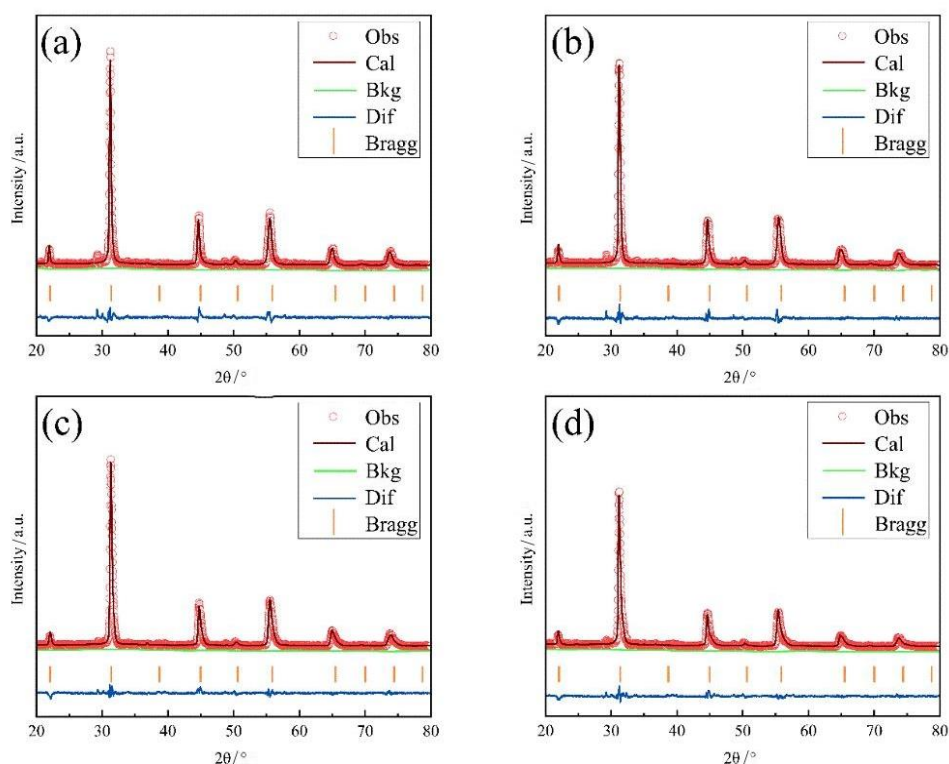


图 5 (a)HEOY1; (b)HEOY2; (c)HEOY3 和(d)HEOY4 1600 °C煅烧 4 h 的 XRD 精修图谱
Fig. 5 XRD refinement of (a)HEOY1; (b)HEOY2; (c)HEOY3 和(d)HEOY4 sintered at 1600°C for 4 h

从精修数据中得到了 HEOYs 的晶格常数, 其中 a 分别为 5.7673, 5.7648, 5.7617 和 5.7655 Å, b 分别为 5.7416, 5.7382, 5.6842 和 5.6581 Å, c 分别为 8.0724, 8.0795, 8.1454 和 8.1472 Å, 较大的晶格常数 a 、 b 和较小的晶格常数 c , 有利于提高钙钛矿型氧化物的电学性能, R_{wp} 表示高熵钙钛矿氧化物的晶格畸变程度, 其数值越大晶格畸变程度也就越大^[23]。

表 3 从 XRD 细化得到的 HEOYs 的晶格参数和细化参数

Table 3 Lattice parameters and refinement parameters of HEOOs ceramics obtained from XRD Rietveld refinement.

Composition	Crystal lattice parameter					Reliability factor		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	V_{m} (Å ³)	R_{p} (%)	R_{wp} (%)	χ^2
HEOY1	5.7673	5.7416	8.0724	90	267.31	6.34	8.71	3.618
HEOY2	5.7648	5.7382	8.0795	90	267.27	6.05	8.35	3.491
HEOY3	5.7617	5.6842	8.1454	90	266.91	5.37	7.34	2.519
HEOY4	5.7655	5.6581	8.1472	90	265.77	5.66	7.61	2.550

2.3 微观形貌与结构分析

图 6 为 1600°C煅烧 4 h 后的 HEOYs 块体的微观形貌和元素分布图。在 10 μm 尺度下的 EDS 图表明, HEOYs 元素分布均匀, 没有明显的偏析或聚集, 证明了六种元素在钙钛矿晶格中均匀分布。

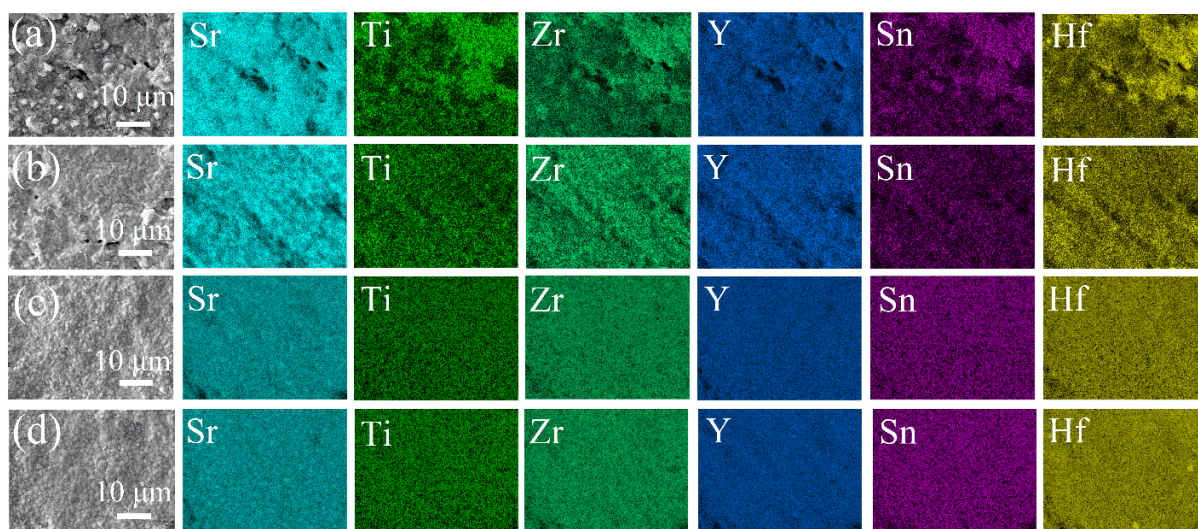


图 6 (a) HEOY1; (b) HEOY2; (c) HEOY3 和(d) HEOY4 在 1600℃保温 4h 的 SEM-EDS

Fig. 6 SEM-EDS pictures of (a)HEOY1; (b)HEOY2; (c)HEOY3 and (d)HEOY4 sintered at 1600 °C for 4 h

图 7(a)为 HEOYs 的晶体结构示意图, 在 HEOYs 晶体结构中, A 位阳离子与氧离子通过立方最紧密堆积, 形成支撑钙钛矿结构的框架, B 位阳离子位于氧八面体的中心。图 7(b)~图 7(d)为 HEOY1 粉体在 1600℃煅烧 4 h 的 HR-TEM 图, 从图中可以观察到清晰的晶格条纹, 证明 HEOY1 具有较高的结晶度。对图 7(b)和图 7(c)进行细致分析和标定, 可以得知其(110)、(111)、(200)和(210)的晶面间距分别为 4.04, 3.61, 2.85 和 2.69 Å, 与 XRD 精修得到的参数一致。通过测量图(d)中衍射环与倒易原点之间的距离, 可以计算出晶面间距和与之对应的衍射晶面, 其结果与 XRD 中对应的衍射峰一致, 进一步表明 HEOY1 形成了单相钙钛矿结构。

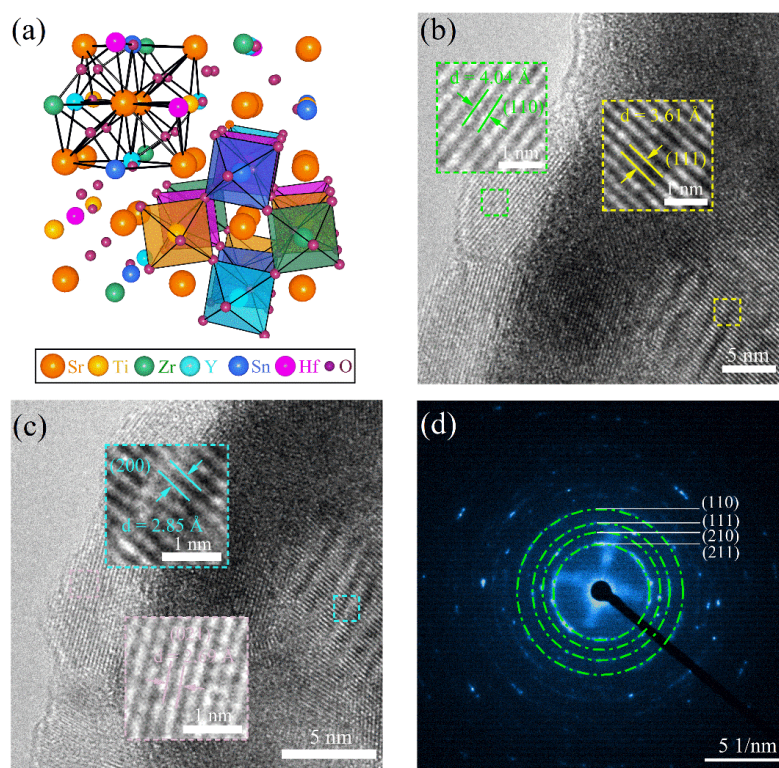


图 7 (a)HEOYs 晶体结构图, (b,c)HEOY1 在 1600 °C煅烧 4 h 的高分辨率 TEM 图和(d)选区电子衍射图

Fig. 7 (a) Schematic of HEOYs crystal structure, (b, c) TEM at high magnification and (d)SAED pictures of HEOY1 sintered at 1600 °C for 4 h

2.4 电化学交流阻抗谱分析

四种 HEOYs 块体的制备采用相同的制备工艺, 以此来弱化晶粒尺寸、晶界和温度等因素对 EIS 测试结果的影响, 保持测试结果的稳定。将每种样品在相同的测试环境下重复测试三次, 以排除粒径和晶界对测试结果的影响, 保证数据的准确性。图 8(a-d)为 HEOYs 块体在 350~600 °C 范围内的 Nyquist 阻抗谱。通过 Z-View 对得到的曲线进行拟合分析, 得到了 HEOYs 的拟合数据, 图中有两个弧拼接在一起, 较大弧属于晶粒, 较小弧属于晶界^[24]。鉴于样品本身特性或测试温度的影响, $Z'-Z''$ 图中只显示部分扁平状的圆弧。左半部分高频段圆弧代表晶粒阻抗, 指的是晶粒内部的电阻和电容效应, 晶粒阻抗可以反映材料的晶粒尺寸、形状和结晶度等特征。右半部分低频段圆弧代表晶界阻抗, 指的是晶粒之间的边界或界面处的电阻和电容效应, 这些阻抗可以反映晶界的化学成分、结构和缺陷等特征。随着测试温度的升高, 晶粒阻抗 R 迅速降低, 相应地特征频率 $\omega=1/RC$ 则迅速升高。当圆弧的特征频率超过仪器本身的测试范围时, 交流阻抗谱中高频段的圆弧将消失, 这将表现为高频段圆弧向低频方向移动的宏观效应。

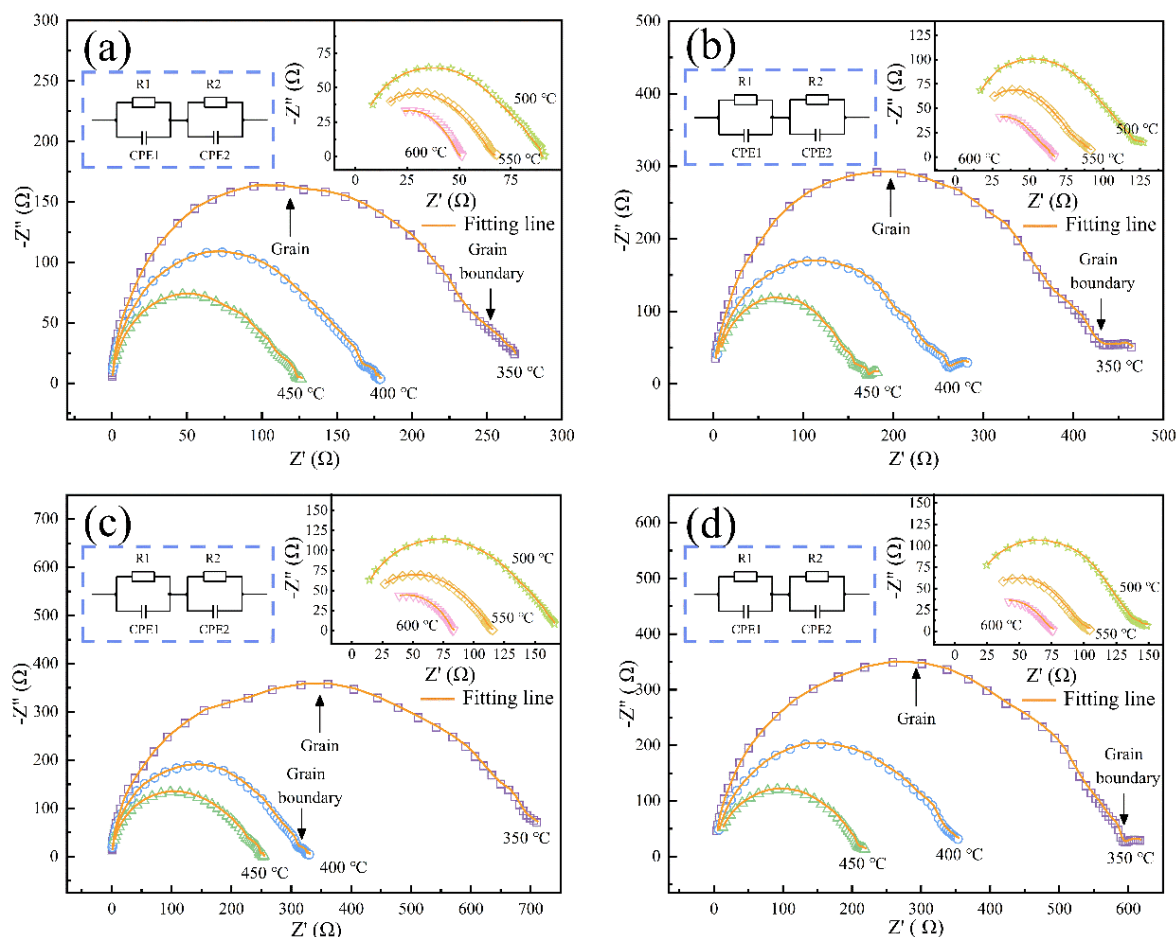


图 8 (a)HEOY1; (b)HEOY2; (c)HEOY3 和(d)HEOY4 在 350~650 °C 的交流阻抗谱

Fig. 8 Impedance spectra of (a)HEOY1; (b)HEOY2; (c)HEOY3 and (d)HEOY4 from 350 to 650 °C

2.5 电导率分析

将 HEOYs 在 300~750 °C 下的电导率绘制在一张图中, 得到 HEOYs 的阿伦尼乌斯曲线, 如图 9 所示, 其活化能(E_a)的大小通过已知的电导率和公式 2 计算得出, E_a 与氧空位的形成、迁移和缺陷的缔合有关^[25]。

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{k_B T} \quad (2)$$

式中 σ 为电导率; σ_0 是指前因子; k_B 为玻尔兹曼常数; E_a 为活化能; T 为开尔文温度。在氧离子导体电解质中, E_a 越小表示氧空位的形成能和氧空位长距离的迁徙能越低。

通过对四条曲线进行拟合分析, 得出其拟合结果的置信因子大于 99.9%, 表明该结果具有很高的可信度。HEOYs 在各关键温度下的电导率在表 4 中列出, 其中理论密度由 XRD 精修数据计算得出, 真实密度通过阿基米德排水法测得, 从表中数据可以得知 HEOYs 的致密度都比较高, 分别为 95.027%、94.431%、94.835% 和 93.692%, 符合固态电解质对于结构上致密的要求。

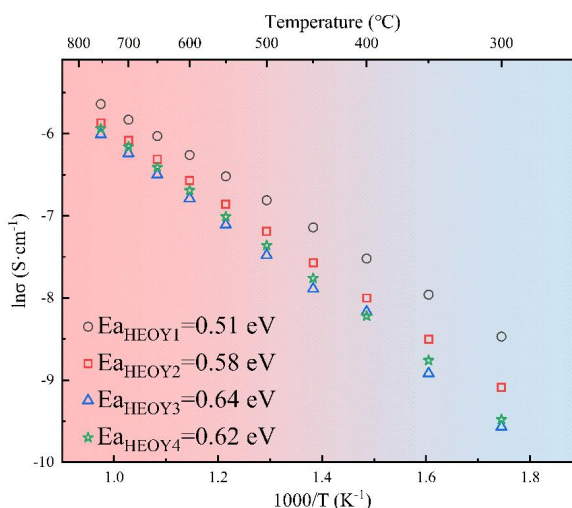


图 9 HEOYs 的阿伦尼乌斯曲线

Fig. 9 Arrhenius plots of HEOYs

表 4 HEOYs 的致密度, 活化能和关键温度下的电导率

Table 4 Densities, activation energies and conductivities of HEOYs at critical temperatures

		HEOY1	HEOY2	HEOY3	HEOY4
Transition Temperature (°C)		~1550	~1550	~1600	~1600
$\Delta S_{\text{cation-sublattice}}$		1.61R	1.60R	1.59R	1.57R
ρ_{exp} (g/cm ³)		5.6331	5.5467	5.5325	5.3778
ρ_{cal} (g/cm ³)		5.9279	5.8738	5.8338	5.7399
Relative density		95.027%	94.431%	94.835%	93.692%
Electrical conductivity	$\sigma_{750^\circ\text{C}}$ (S/cm)	3.55×10^{-3}	2.82×10^{-3}	2.45×10^{-3}	2.63×10^{-3}
	$\sigma_{650^\circ\text{C}}$ (S/cm)	2.41×10^{-3}	1.82×10^{-3}	1.95×10^{-3}	1.65×10^{-3}
	E_a (eV)	0.51	0.58	0.64	0.62
	R^2	0.99986	0.99979	0.99989	0.99981

根据 Nakamura 和 Wagner 的研究可知^[26], 阳离子-氧空位缔合体以及缔合体之间所形成的复杂网络会在一定程度上影响氧离子导体的电导率。在 HEOYs 体系中, 电导率随着温度的变化规律符合阿伦尼乌斯方程, 且随着体系中 Ti 含量的增加, HEOYs 的电导率呈现出先降低后略有升高的现象。HEOY1、HEOY2、HEOY3 和 HEOY4 在 750°C 的电导率分别为 3.55×10^{-3} 、 2.82×10^{-3} 、 2.45×10^{-3} 和

$2.63 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 其中 HEOY1 表现出最高的电导率。活化能分别为 0.51、0.58、0.64 和 0.62 eV, 呈现出先升高后略有降低的趋势, 活化能越低说明氧空位的形成更加容易, 氧空位的长距离迁移所需的能量也就越低。以往的研究发现, 氧化物的电导率与四方钙钛矿结构的晶胞参数^[27-28]、晶格畸变程度^[11]和阳离子与氧空位之间形成的复合物^[29]有关。通过分析 HEOYs 的结构和化学组成, 发现在 HEOYs 中随着晶格畸变程度的减弱和三价阳离子比例的降低, 电导率表现出下降的趋势。而 HEOY4 的电导率略有提升是因为对于正交型钙钛矿结构固态电解质其电导率与晶格参数 a , b 和 c 的大小密切相关, 较大的 a 和 b 使得固态电解质拥有较大的离子传输通道, 进而提高电导率。与此同时较小的 c 会使得离子在晶胞间传输距离缩短, 有利于氧离子的迁移。而晶格参数变化异常的原因, 可能与体系中氧离子与氧空位的缺陷缔合体的解缔有关, 也可能与晶格畸变的二次提高或较高的致密度有关。与文献报道高熵氧化物的电导率相比, HEOYs 处于较高水平^[30-32], HEOY1 在 750°C 时的电导率为 $3.55 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。相较于其他离子导体, 高熵钙钛矿氧化物因其“鸡尾酒效应”和晶格畸变效应, 使得晶体中可以容纳更多的氧空位, 由此增加了氧空位的迁移速率, 并通过非等摩尔比例混料改变 B 位阳离子的元素组成, 获得最佳混合比例, 进而获得最高的电导率。

3 结论

通过非等摩尔混料结合两步法烧结制备了四种单相高熵钙钛矿氧化物 $\text{Sr}(\text{Ti,Zr,Y,Sn,Hf})\text{O}_{3-\sigma}$ 。

(1) XRD、TG-DSC、SEM-EDS 及 TEM 分析表明, $\text{Sr}(\text{Ti,Zr,Y,Sn,Hf})\text{O}_{3-\sigma}$ 的相转变温度在 1480°C 左右, 形成了单相钙钛矿结构, 各元素分布均匀, 没有明显的偏析或聚集, 块体致密度较高。

(2) 在测试温度范围为 $300\sim 750^\circ\text{C}$ 的条件下, $\text{Sr}(\text{Ti,Zr,Y,Sn,Hf})\text{O}_{3-\sigma}$ 单相钙钛矿结构稳定。其电导率符合阿伦尼乌斯方程, 电导机理保持稳定。相较于其他三种高熵钙钛矿氧化物, HEOY1 表现出最高的电导率, 其 750°C 的电导率为 $3.55 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 与文献报道的电导率($2.41 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$)相比处于较高水平。

(3) 高熵钙钛矿氧化物中异价阳离子的混乱浓度和晶格畸变程度会影响自由氧空位的浓度和迁移速率, 从而影响整体的电导率。因此, 通过改变元素组成并合理调控各元素比例, 可以最大限度地发挥“高熵”的作用, 进一步提升高熵钙钛矿氧化物的电导率, 降低活化能。

参考文献

- [1] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, et al. Entropy-stabilized oxides. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 8485.
- [2] XU Y, XU X, BI L. A high-entropy spinel ceramic oxide as the cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, 11(5): 794-804.
- [3] XU H, ZHANG Z, LIU J, et al. Entropy-stabilized single-atom Pd catalysts via high-entropy fluorite oxide supports. *Nature Communication*, 2020, 11: 3908.
- [4] GUO M, LIU Y F, ZHANG F N, et al. Inactive Al^{3+} -doped $\text{La}(\text{CoCrFeMnNiAl}_x)_{1/(5+x)}\text{O}_3$ high-entropy perovskite oxides as high performance supercapacitor electrodes. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, 11(5): 742-753.
- [5] DENG S, HE G, YANG Z, et al. Calcium-magnesium-alumina-silicate (CMAS) resistant high entropy

- ceramic ($\text{Y}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}$) $2\text{Zr}_2\text{O}_7$ for thermal barrier coatings. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 107: 259-265.
- [6] CHENG C F, ZHANG F N, CHENG F H, et al. The effect of plasma-assisted ball milling on preparation and sintering behavior of ($\text{Zr}_{0.1429}\text{Hf}_{0.1429}\text{Ce}_{0.1429}\text{Y}_{0.2857}\text{La}_{0.2857}$) $\text{O}_{2-\delta}$ high entropy fluorite oxide. *Ceramic International*, 2023, 49: 13092-13101.
- [7] 张丰年, 郭 猛, 苗 洋, 等. 高熵陶瓷($\text{Zr}_{1/7}\text{Hf}_{1/7}\text{Ce}_{1/7}\text{Y}_{2/7}\text{La}_{2/7}$) $\text{O}_{2-\delta}$ 的制备及烧结行为. *无机材料学报*, 2021, 36(4): 372-378.
- [8] ZHANG F N, CHENG F H, CHENG C F, et al. Preparation and electrical conductivity of (Zr,Hf,Pr,Y,La)O high entropy fluorite oxides. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 105: 122–130.
- [9] CHENG F H, ZHANG F N, LIU Y F, et al. Ti^{4+} -incorporated fluorite-structured high-entropy oxide (Ce,Hf,Y,Pr,Gd) $\text{O}_{2-\delta}$: optimizing preparation and CMAS corrosion behavior. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, 11(11): 1801–1814.
- [10] BRADHA M, HUSSAIN S, CHAKRAVARTY S, et al. Synthesis, structure and total conductivity of A-site doped $\text{LaTiO}_{3-\delta}$ perovskites, *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 626: 245-251.
- [11] WANG S, SHI L, BOUBECHÉ M, et al. Influence of Ln elements (Ln = La, Pr, Nd, Sm) on the structure and oxygen permeability of Ca-containing dual-phase membranes, *Separation and Purification Technology*, 2020, 251(15): 117361.
- [12] DĄBROWA J, OLSZEWSKA A, FALKENSTEIN A, et al. An innovative approach to design SOFC air electrode materials: high entropy $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Co,Cr,Fe,Mn,Ni})\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) perovskites synthesized by the sol–gel method, *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(46): 24455-24468.
- [13] B ERARDAN D, FRANGER S, MEENA A K, et al. Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides, *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(24): 9536-9541.
- [14] LU D L, MA J M, WU J L, et al. Preparation and electrochemical properties of $\text{Li}_{0.33}\text{SrLa}_{0.56-2/3}\text{TiO}_3$ -based solid-state ionic supercapacitor. *Ceramic International*, 2019, 45(2): 2584-2590.
- [15] YU K, JIN L, LI Y, et al. Structure and conductivity of perovskite $\text{Li}_{0.355}\text{La}_{0.35}\text{Sr}_{0.3}\text{Ti}_{0.995}\text{M}_{0.005}\text{O}_3$ (M = Al, Co and In) ceramics. *Ceramic International*, 2019, 45(18): 23941-23947.
- [16] SARKAR A, VELASCO L, WANG D, et al. High entropy oxides for reversible energy storage. *Nature Communication*, 2018, 9 (1): 3400.
- [17] SARKAR A, WANG Q, SCHIELE A, et al. High-entropy oxides: fundamental aspects and electrochemical properties. *Advanced Materials*. 2019, 31 (26): 1806236.
- [18] 郭猛, 张丰年, 苗洋, 等. $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ 钙钛矿高熵陶瓷粉体的制备及其电学性能. *无机材料学报*, 2021, 36(4): 431-435.
- [19] JIANG S, HU T, GILD J, et al. A new class of high-entropy perovskite oxides. *Scripta Materialia*, 2018, 142: 116-120.
- [20] SPIRIDIGLIOZZI L, FERONE C, CIOFFI R, et al. Entropy-stabilized oxides owning fluorite structure obtained by hydrothermal treatment. *Materials*, 2020, 13(3): 558-512.
- [21] CHEN H, ZHAO Z, XIANG H, et al. Effect of reaction routes on the porosity and permeability of porous high entropy ($\text{Y}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}$) B_6 for transpiration cooling. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 38: 80-85.
- [22] SARKAR A, BREITUNG B, HAHN H. High entropy oxides: The role of entropy, enthalpy and synergy. *Scripta Materialia*, 2020, 187: 43-48.
- [23] YAN J, WANG D, ZHANG X, et al. A high-entropy perovskite titanate lithium-ion battery anode. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(16): 6942-6951.
- [24] WANG X, HUAN Y, ZHU Y, et al. Defect engineering of BCZT-based piezoelectric ceramics with high piezoelectric properties. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, 11 (1): 184-195.

- [25] FAN Y, WANG Z, HUAN Y, et al. Enhanced thermal and cycling reliabilities in $(\text{K}, \text{Na})(\text{Nb}, \text{Sb})\text{O}_3\text{-CaZrO}_3\text{-(Bi, Na)HfO}_3$ ceramics. *Journal of Advanced Ceramics*, 2020, 9(3): 349-359.
- [26] YANG W, ZHENG G. High energy-storage density and efficiency in nanostructured $(\text{Bi}_{0.2}\text{Na}_{0.2}\text{K}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ high-entropy ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2022, 105(2): 1083-1094.
- [27] KAJITANI M, MATSUDA M, MIYAKE M. Effect of Al doping on crystal structure and electrical conduction properties of $\text{LaGa}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ perovskite compound. *Solid State Ionics*, 2007, 178(5-6): 355-358.
- [28] YASHIMA M. Crystal structures, structural disorders and diffusion paths of ionic conductors from diffraction experiments. *Solid State Ionics*, 2008, 179(21-26): 797-803.
- [29] RAM ÍEZ-GONZÁLEZ J, WEST A R. Electrical properties of calcia-stabilised zirconia ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(15): 5602-5611.
- [30] ZHENG Y, ZOU M, ZHANG W, et al. Electrical and thermal transport behaviours of high-entropy perovskite thermoelectric oxides. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, 10(2): 1-8.
- [31] NGUYEN T X, LIAO Y C, LIN C C, et al. Advanced High Entropy Perovskite Oxide Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31.
- [32] LIU Y F, HOU J D, CHENG C F, et al. The effect of non-equimolar doping on the preparation and electrical conductivity of $\text{Sr}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Zn}, \text{Sn}, \text{Hf})\text{O}_{3-\sigma}$ high entropy perovskite oxide. *Ceramics International*, 2023, 49: 21546-21554.