

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВЭС, ПРИНЦИПЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ И МЕТОДЫ СИНТЕЗА

В.А. Полухин, С.Х. Эстемирова, Э.Д. Курбанова, Р.М. Белякова
ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук»
620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101
p.valery47@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.520

Аннотация: Проанализированы принципы проектирования высокоэнтروпийных сплавов, касающиеся подбора элементов. При подборе элементов используется параметрический подход, включающий химические и топологические параметры. Основным химическим параметром является энтальпия смешения элементов, основным топологическим параметром – атомный радиус. Подчеркивается, что использование модифицированных атомных радиусов, учитывающих локальное электронное окружение, лучше прогнозирует образования либо аморфных, либо кристаллических высокоэнтропийных сплавов. Рассмотрены 4 основных эффекта, определяющие свойства высокоэнтропийных сплавов: эффект высокой энтропии, эффект искажения решетки, эффект замедленной диффузии и «коктейль»-эффект. Получение наноразмерных высокоэнтропийных материалов на основе высокоэнтропийных сплавов – это новое перспективное направление, позволяющее существенно расширить их области применения, связанные с энергетикой (катализ, хранение энергии и др.), наноэлектроникой и др. В статье проведен анализ некоторых методов синтеза наноразмерных высокоэнтропийных сплавов и материалов на их основе, разрабатываемых в качестве катализаторов. Улучшенные рабочие характеристики по сравнению с традиционными катализаторами объясняются с точки зрения эффектов и особенностей, характерных для многокомпонентных систем.

Ключевые слова: многокомпонентные, аморфные и нанокристаллические сплавы, высокоэнтропийные сплавы и наноразмерные высокоэнтропийные сплавы, морфология, катализаторы, структуры ГЦК и ГПУ, ОЦК, прочность, термостабильность.

1. Введение

Большой интерес в металлургии представляют разработки высокоэнтропийных сплавов для конструкционных и функциональных применений, обладающих улучшенными рабочими характеристиками по сравнению с традиционными сплавами. Эти сплавы представляют собой новый класс металлических материалов, в которых пять и более компонентов, взятых в эквимольных или почти эквимольных соотношениях, смешиваются с образованием однофазных твердых растворов с высокими значениями энтропии смешения [1-6]. Согласно правилам Хьюма-Розери [7], твердый раствор замещения образуется, если составляющие его элементы имеют сходные атомные размеры (разница радиусов $\leq 15\%$), электроотрицательность, валентность и подобную кристаллическую структуру. Эти эмпирические правила являются

принципом проектирования бинарных сплавов, но их применение к высокоэнтропийным сплавам (ВЭС) сталкивается с некоторыми сложностями и исключениями. Было установлено, что модификация атомных радиусов с учетом изменения локального электронного окружения в сплавах лучше подходит для прогнозирования образования аморфных и кристаллических сплавов по сравнению с использованием атомных радиусов чистых элементов [8]. Более того, было обнаружено, что кристаллическая структура легирующих и основных элементов (ГПУ (гранцентрированная плотноупакованная), ГЦК (гранцентрированная кубическая) и ОЦК (объемно-центрированная кубическая) также влияет на энтальпию смешения и играет важную роль в формировании ВЭС [8].

В настоящее время значительный интерес представляют не только ВЭС, но и высокоэнтропийные оксиды (ВЭО), а также гибридные высокоэнтропийные материалы (ВЭМ). В последние годы возрос интерес к высокоэнтропийным материалам для приложений, связанных с энергетикой, таких как катализ, хранение энергии и т. д. В то время как для конструкционных приложений используют в основном объемные ВЭС (кристаллические или аморфные [9-10]), то для энергетических целей необходимы материалы с микро- и наноструктурой [11-20]. Разработка наночастиц (НЧ) ВЭС со средним диаметром <10 нм значительно отстает от разработки объемных ВЭС несмотря на то, что практическое применение этих НЧ может способствовать значительному прогрессу науки и техники в таких областях материаловедения, как катализ, наноэлектроника, хранение энергии (суперконденсаторы) и другие.

Наноразмерные ВЭМ могут быть синтезированы различными методами: сольвотермический синтез, мокрая химия с ультразвуковой обработкой, метод золь-гель с горением, методы импульсного лазерного осаждения (ИЛО), электроосаждения, карботермического удара, механохимия и т. д. [21-23]. Хотя все эти методы синтеза являются традиционными, но для создания ВЭМ необходимы дополнительные технологические этапы, специфические для каждого выбранного состава ВЭС. В данной статье мы проанализировали некоторые уникальные способы получения наноразмерных ВЭМ для энергетических приложений.

2. Параметрический подход для прогнозирования фазообразования ВЭС

Для прогнозирования фазообразования в ВЭС широко используются химические и топологические параметры. Обзор существующих параметрических подходов указывает на закономерности образования кристаллических и аморфных ВЭС: твердые растворы с кристаллической структурой образуются, когда индексы химических параметров велики, а

индексы топологических параметров малы [8]. Аморфные сплавы, напротив, образуются, когда индексы химических параметров малы, а индексы топологических параметров велики. На образование аморфных фаз оказывают большое влияние кинетические факторы, например, скорость охлаждения. Необходимо отметить, что при охлаждении расплава в матрицах разных типов дисперсных фаз могут образовываться и вторичные фазы (в том числе с икосаэдрической структурой, см. рис. 1 а, б). Интерметаллические соединения обычно образуются при промежуточных значениях химических и топологических параметров. Эта закономерность, однако, нуждается в дальнейшей проверке.

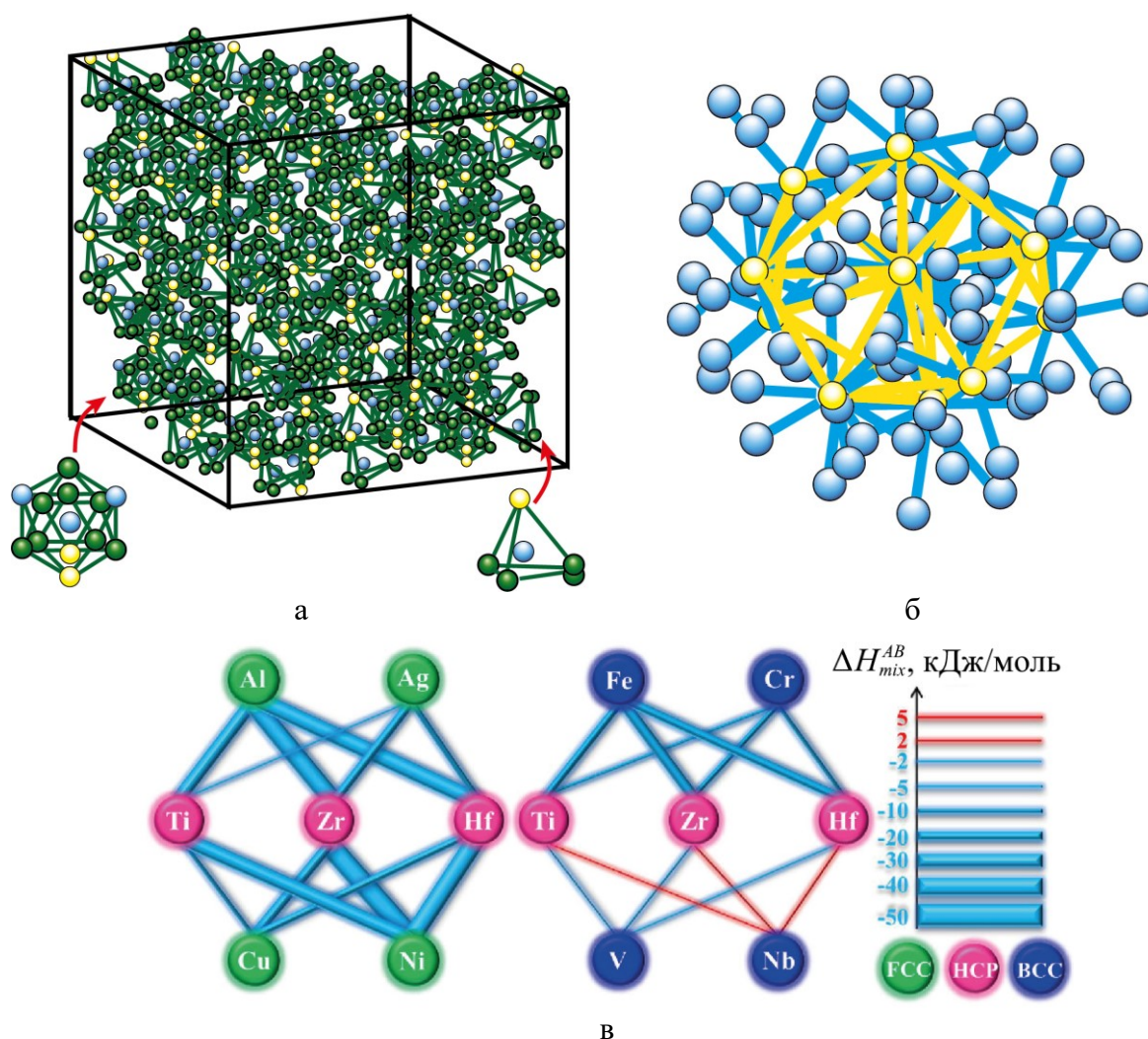


Рис. 1. а, б – МД-моделирование формирования икосаэдрической структуры в аморфных сплавах $Nb_{0,65x}Ni_{(1-x)}Ti_x$ ($x=15$), полученной аморфизацией от 2900К со скоростью охлаждения $\sim 10^{13-14}$ К/с (атомы Nb – темные шары (зеленый), Ni – серые (голубой), Ti – белые (желтый)); в – энтальпия смешения между ГПУ (Ti, Zr, Hf) и ГЦК (Al, Ag, Cu, Ni) металлами, ГПУ и ОЦК (Fe, V, Cr, Nb) металлами [8].

Полидисперсность атомного размера является наиболее широко используемым топологическим параметром. К другим параметрам этой группы относятся: влияние самых больших и самых маленьких атомов; параметры, описывающие искажения решетки, которые включают смещения атомов, а также остаточные деформации.

В [8] на основании экспериментальных и теоретических исследований было обнаружено, что топологические параметры, использующие атомные радиусы чистых элементов, не позволяют отличить образование аморфных сплавов от кристаллических. Авторами было предложено использование модифицированного атомного радиуса с учетом изменения локального электронного окружения при легировании. Его эффективность подтверждается лучшим соответствием рассчитанных параметров элементарной ячейки закону Вегарда.

Энтальпия смешения, ΔH_{mix} , является наиболее широко используемым химическим параметром. В [8] выполнен анализ энтальпии смешения металлов с ГЦК, ОЦК и ГПУ структурами при образовании ВЭС. Всего существует 26 металлов с ГПУ, 14 металлов ГЦК и 15 металлов ОЦК структурами. Согласно [8] энтальпия смешения сплавов ГПУ металлов (*TiZrHf*) с ГЦК металлами (*Al, Ag, Cu, Ni*) имеет более отрицательные значения по сравнению со значениями ΔH_{mix} ГПУ металлов (*TiZrHf*) с ОЦК металлами (*Fe, V, Cr, Nb*). Эта закономерность сохраняется для большинства исследованных металлов.

В работе [8] было установлено, что комбинация металлов с ГПУ и ГЦК структурами способствует образованию аморфной фазы. И, напротив, комбинация ГПУ- и ОЦК-металлов наиболее благоприятна для кристаллической фазы. Такое наблюдение было объяснено тем, что ГЦК-металлы имеют более отрицательную энтальпию смешения с ГПУ-металлами, чем ОЦК- и ГПУ-металлы. Анализ имеющихся данных показал, что эта тенденция справедлива для большинства сплавов.

3. Четыре «основных эффекта» для описания феномена ВЭС

Считается, что отличительным характеристикам ВЭС способствуют четыре «основных эффекта»: эффект высокой энтропии, эффект искажения решетки, эффект замедленной диффузии и эффект «коктейля», каждый из которых имеет решающее значение для структурных свойств [24]. Первые три гипотезы требуют подтверждения, а «коктейль»-эффект представляет собой характеристику для описания синергетических явлений.

Эффект высокой энтропии в почти эквимольных сплавах с 5 и более элементами способствует образованию твердых растворов, но не интерметаллидов [24]. В литературе есть разногласия относительно влияния различных вкладов в энтропию на стабилизацию однофазных

твердых растворов ВЭС. В большинстве работ рассматривается только конфигурационная энтропия, хотя вибрационные, электронные и магнитные вклады признаются существенными [25], но конфигурационный вклад все же доминирует. Авторы [4] утверждают, что вклады колебательной, электронной и магнитной энтропии необходимо учитывать в равной степени, чтобы надежно прогнозировать фазовую стабильность в системах ВЭС.

Эффект искажения решетки возникает из-за разности размеров атомов, входящих в кристаллическую решетку мультикомпонентного твердого раствора. В результате возникают смещения атома в узлах решетки, зависящее от самого атома, а также от типа атомов в локальном окружении. Неопределенность положения атомов способствует избыточной конфигурационной энтропии. Как утверждается [26] эффект искажения решетки может привести к повышению твердости, понижению электро- и теплопроводности, температуропроводности.

Эффект замедленной диффузии атомов при формировании многокомпонентного твердого раствора возникает из-за разнородности атомов, потенциальная энергия которых также различна. Флуктуации потенциальной энергии межатомной связи оказывают значительное влияние на кинетику диффузии и энергию ее активации. Было обнаружено, что энергия активации диффузии элементов в многокомпонентных сплавах выше, чем в чистых металлах. Это объясняется тем, что атомы стремятся занять положение с минимальной свободной энергией. При этом возрастает потенциальная энергия, повышается потенциальный барьер и энергия активации диффузии, вероятность захвата атомов ловушками, вследствие чего коэффициент диффузии понижается [2]. Низкое значение коэффициента диффузии элементов вызывает проявление целого ряда специфических свойств ВЭС: медленный рост зерен и возможность образования нанокристаллов вторичных фаз, а также аморфных фаз при затвердевании. Также возможно повышение прочности и стойкости к высокотемпературному окислению.

И, наконец, такое яркое понятие, как «коктейль»-эффект было введено для определения твердого многокомпонентного раствора, как синергетической смеси, конечный результат которой непредсказуем и превосходит простую сумму свойств компонентов [27]. В отличие от других «основных эффектов», «коктейль»-эффект не является гипотезой и не требует доказательств, но говорит нам о том, что исключительные свойства материалов часто возникают в результате неожиданного синергического эффекта при смешении элементов с различной геометрией, электронной структурой и др.

4. Методы получения наноразмерных ВЭМ на основе ВЭС

Для практического применения ВЭС в области энергетики (катализ, суперконденсаторы и др.) а также в нанoeлектронике необходимо создание наноразмерных материалов. Трудность синтеза заключается в получении материалов желаемой морфологии, архитектуры, имеющей, кроме того, искаженную кристаллическую структуру (локальные искажения, двойники, дислокации, дефекты упаковки и т.д.), обеспечивающие напряженное состояние, способствующее повышенной реакционной способности. В настоящее время разрабатываются новые оригинальные методы создания нано-ВЭМ, имеющие перспективы практического применения. При этом, основные принципы создания нано-ВЭС остаются подобными тем, что используются при создании объемных ВЭС.

Уникальный метод синтеза, названный «управляемым спилловером водорода» был предложен авторами [28]. НЧ ВЭС $CoNiCuRuPd$, диспергированные на подложке TiO_2 ($CoNiCuRuPd/TiO_2$), были синтезированы простым методом импрегнирования с использованием водного раствора соответствующих прекурсоров и последующим восстановлением в атмосфере H_2 при $400^\circ C$. При выборе компонентов авторы учитывали прежде всего значения окислительно-восстановительных потенциалов (E^0) элементов Co^{2+}/Co^0 , Ni^{2+}/Ni^0 , Cu^{2+}/Cu^0 , Ru^{3+}/Ru^0 , Pd^{2+}/Pd^0 , среди которых палладий, имеющий самый высокий потенциал, играл основную роль в процессе спилловера водорода. При выборе элементов также руководствовались соотношениями атомных радиусов ($\delta < 6,6\%$) и допустимым диапазоном значений энтальпии смешения ΔH_{mix} ($-11,6 \div 3,2$ кДж/моль), которые гарантируют образование пятикомпонентного твердого раствора.

Механизм образования $CoNiCuRuPd/TiO_2$ обусловлен спилловером водорода над подложкой TiO_2 . Спилловер водорода — уникальное явление, которое включает поверхностную миграцию диссоциированных атомов H под действием градиента концентраций. Спилловер водорода на восстанавливаемые оксиды переходных металлов (TiO_2), происходит через определенную последовательность стадий (см. рис. 2). К ним относятся: диссоциативная хемосорбция H_2 при взаимодействии с благородным металлом, образование протонов (H^+) и электронов (e^-) из атомов H на границах раздела металл-носитель, и диффузия этих протонов к решетке анионов O_2^- с образованием связей $O-H$ и $H-O-H$, сопровождающееся одновременным частичным восстановлением металлов в оксиде переходного металла электронами.

В процессе синтеза $CoNiCuRuPd/TiO_2$ с участием спилловера

предшественники Pd^{2+} сначала частично восстанавливаются в атмосфере H_2 с образованием ядер, затем H_2 диссоциирует на поверхности этих ядер с образованием соединений $Pd-H$ (см. рис. 2 а, стадия 1). Перенос атомов H от ядер Pd на границы раздела металл-носитель (см. рис. 2 а, стадия 2) сопровождается миграцией электронов от Ti^{3+} к соседним ионам Ti^{4+} . Это способствует последующей одновременной передаче протонов анионами O^{2-} , связанными с соседним ионом Ti^{4+} (см. рис. 2 а, стадия 3).

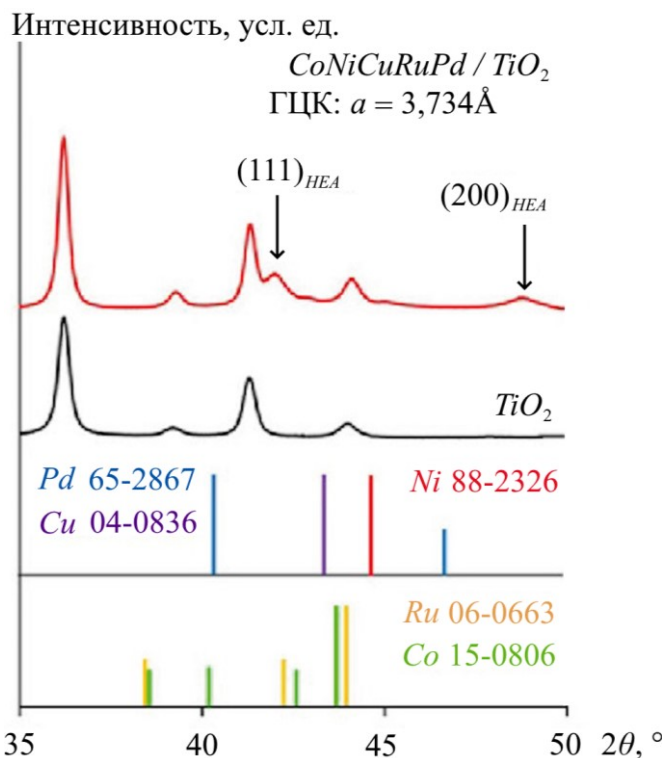
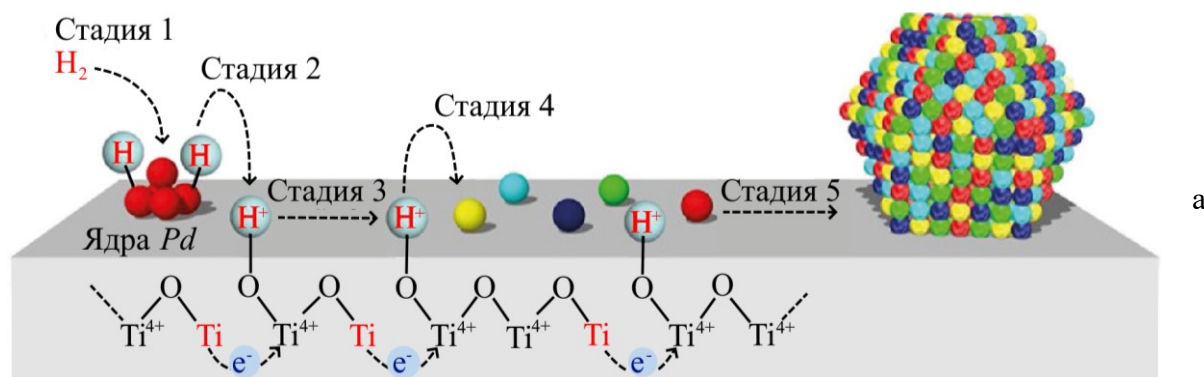


Рис. 2. а – схематическая иллюстрация элементарных стадий процессов на подложке TiO_2 (101) помощи спилловера водорода, полученный из расчетов DFT, б – рентгеновские дифрактограммы экспериментального НЧ ВЭС (верхняя), осажденного на подложке TiO_2 (нижняя) [28].

Таким образом, атомы водорода быстро достигают всех ионов

металлов, двигаясь по поверхности TiO_2 (см. рис. 2 а, стадия 4), так что все эти ионы одновременно восстанавливаются с образованием НЧ ВЭС (см. рис. 2 а, стадия 5), что сопровождается регенерацией Ti^{4+} . Образование пятикомпонентного ВЭС на подложке TiO_2 подтверждено методом рентгеновской дифракции (см. рис. 2 б). Анализ тонкой структуры рентгеновского поглощения *in situ* (XAFS – X-ray absorption fine structure) при нагревании, проведенные в атмосфере H_2 , подтвердили описанный выше механизм восстановления оксидов и образование сплава $CoNiCuRuPd$.

Полученный таким способом наноккомпозит $CoNiCuRuPd / TiO_2$, показал как хорошую каталитическую активность, так и чрезвычайно высокую прочность в процессе реакций гидрирования CO_2 . Теоретические исследования методом DFT (DFT – density functional theory), показали, что «коктейль»-эффект и медленная диффузия являются следствием синергетического эффекта, вызвана комбинацией нескольких металлов, и что искажение решетки играет решающую роль в повышении прочности этого материала.

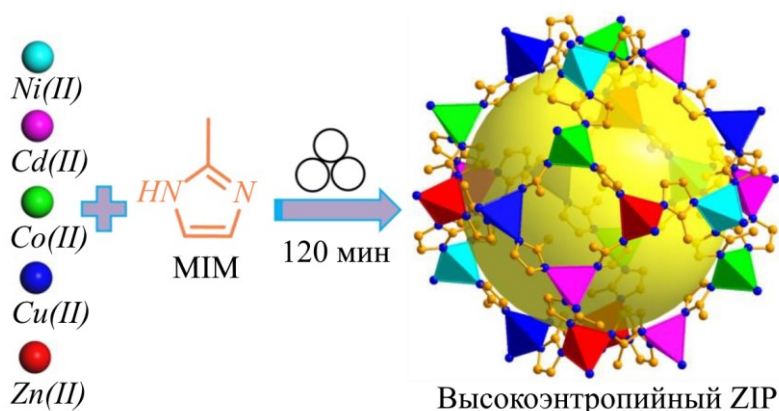


Рис. 3. Схема синтеза гибридного высокоэнтропийного материала, полиметаллического цеолит-имидазолатного каркаса (HE-ZIF), MIM – 2-метилимидазол). Конечный HE-ZIF состоит из металлических кластеров и органических мостиковых лигандов на цеолит-имидазолатном каркасе, имеет высокопористую структуру с большим количеством активных метало-органических центров [22].

Для синтеза гибридных высокоэнтропийных материалов на полиметаллическом цеолитовом имидазолатном каркасе (high-entropy zeolitic imidazolate framework – HE-ZIF) был использован метод «энтропийно-управляемой механохимии» при комнатной температуре. Материалы ZIF представляют собой подсемейство металлоорганических каркасов (МОК), обычно содержащих один или два металла [22], обладают высокой пористостью, богатым структурным разнообразием, исключительной химической и термической стабильностью и высокой каталитической активностью. Быстрое развитие высокоэнтропийных

материалов побудило создание ZIF, содержащие эквимоллярные пять или более видов металлов, а именно полиметаллические ZIF или HE-ZIF) (см. рис. 3. Механохимия оказалась наиболее подходящим методом, поскольку не использует высокие температуры, которые приводят к разрушению органического материала.

Альтернативный сольвотермальный синтез использует слишком низкие температуры, которые не обеспечивают значения свободной энергии Гиббса достаточные для образования HE-ZIF. Гибридный HE-ZIF был получен измельчением в шаровой мельнице смеси оксидов ZnO , CuO , CdO , $Ni(OAc)_2$ и $Co(OAc)_2$, а также 2-метилимидазола. В результате механохимии был получен HE-ZIF, содержащий пять металлов (включая $Zn(II)$, $Co(II)$, $Cd(II)$, $Ni(II)$ и $Cu(II)$), которые случайным образом распределены в структуре ZIF. Этот гибридный ВЭМ показывает повышенную каталитическую конверсию CO_2 в карбонат, по сравнению с материалами ZIF, состоящими из одного или двух металлов. Причиной повышенной каталитической активности авторы считают возникновение синергетического эффекта пятикомпонентного сплава.

Темплатный метод получения МОК является простым и эффективным решением и традиционно используется для производства композитов из бинарных и тройных сплавов с большой площадью поверхности, контролируемой кристаллической структурой и настраиваемыми высокопористыми структурами. Этот метод хорошо зарекомендовал себя при создании катализаторов. Для создания ВЭС-композитов темплатным методом необходима разработка специальных технологий.

Авторами [29] был разработан темплатный метод получения электрокатализаторов для электрокаталитического разложения воды или кислородсодержащих сред для получения кислорода. Катализаторы представляли собой наностержни из пятикомпонентного ВЭС $MnFeCoNiCu$, выращенных на поверхности углеродной ткани. Выращивание прекурсоров пятикомпонентных МОК ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Fe(CO_2CH_3)_2$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) в форме наностержней диаметром около 200 нм на поверхности углеродной ткани (темплат) выполнялось одноэтапным сольвотермическим методом. В качестве растворителя использовалась 2,5-дигидрокситерефталевая кислота. Последующий пиролиз в атмосфере H_2 / Ar при контролируемой температуре (350°C и 450°C) и времени (1 и 2 часа для каждой стадии соответственно) привел к образованию однофазных НЧ ВЭС ($MnFeCoNiCu$) размером менее 5 нм. НЧ представляли собой ГЦК кристаллы с большой концентрацией различных дефектов кристаллической решетки (таких как

двойники, дислокации и дефекты упаковки), что способствовало повышению их каталитической активности. Исследование электрокаталитических свойств показало не только высокую каталитическую активность при разложении водного щелочного раствора, но и высокую долговечность по сравнению с биметаллическими наносплавами ($CoNi$, $FeNi$, $FeCo$, $MoNi$), а также тройными наносплавами ($IrNiCo$, $NiCoFe$) [29].

Среди различных наноструктур массивы нанотрубок особенно привлекательны из-за их уникальной архитектуры, которая обеспечивает высокое соотношение площади поверхности к объему, что является важнейшим требованием для каталитических свойств. В статье [16] разработали способ получения нанотрубок из пятикомпонентного сплава $PdNiCoCuFe$ методом темплатного электроосаждения в водном растворе. В качестве темплатов использовались массивы наностержней из ZnO , которые были выращены электроосаждением на титановой пластине. Затем были изготовлены наностержни по типу ядро-оболочка $ZnO@PdNiCoCuFe$ методом электроосаждения металлов Pd , Ni , Co , Cu и Fe на поверхность наностержней ZnO из растворов хлоридов указанных металлов. В процессе электроосаждения на поверхности оксида цинка формировался твёрдый раствор $PdNiCoCuFe$, что было подтверждено различными методами. На заключительном этапе наностержни погружались в щелочной раствор $NaOH$ для удаления оксида цинка. Внутренние диаметры, толщина стенок и длина нанотрубок сплава $PdNiCoCuFe$ составляли 300~400 нм, 150 нм и 1,8 мкм соответственно. Полученный катализатор превосходил по своим рабочим характеристикам традиционные катализаторы из Pd и коммерческие катализаторы Pd/C с такой же морфологией, а также показал более высокую устойчивость к отравлению углеродсодержащими частицами и долговременную циклическую стабильность при электроокислении метанола [16]), что предполагает их использование в качестве эффективных электрокатализаторов.

5. Обсуждение

Методы получения наноразмерных ВЭС, рассмотренные выше, реализуют так называемую восходящую («bottom-up») стратегию получения наноструктурированных материалов, в которой НЧ образуются из атомов и молекул, т. е. достигается укрупнение исходных элементов структуры до частиц нанометрового размера. Подход «bottom-up» к изготовлению НЧ ВЭС, возможно, более надежен, чем нисходящий («top-down») подход. Хотя в первом случае производится меньше дефектов, необходимых для улучшения рабочих характеристик, но вместе с тем,

формируется более однородный химический состав и более однородное распределение частиц по размерам. Необходимо отметить, что рассматриваемые здесь нано-ВЭС иммобилизованы на поверхности традиционных материалов-носителей и представляют собой гибридные высокоэнтропийные материалы.

Создание катализаторов на основе многокомпонентных ВЭС может решить некоторые существенные проблемы, характерные для традиционных катализаторов на основе драгоценных и редких металлов, такие как дороговизна, прочность, долговечность. Например, замена *Pd* более дешевыми металлами значительно понижает стоимость катализаторов, а стабильность при циклировании можно повысить за счет включения упрочняющих металлов. В то же время, можно добиться существенного улучшения каталитических характеристик по сравнению с традиционными катализаторами за счет особенностей кристаллического и электронного строения многокомпонентных ВЭС. Это действительно подтверждается во многих исследованиях [1, 5, 16, 30-32]. Хотя базовые методы синтеза и морфология традиционных катализаторов и катализаторов на основе ВЭС во многом схожи, катализаторы на основе ВЭС демонстрируют гораздо более высокую электрокаталитическую активность, которая может быть приписана синергетическому эффекту различных элементов.

Взаимное влияние элементов ВЭС представляет собой интересное явление, заслуживающее весьма пристального изучения. Установлено, что взаимодействие переходных металлов с *Pd* стимулирует электрокаталитическую активность *Pd* в реакциях расщепления *C-H*, приводит к образованию гидроксильных соединений с более низким потенциалом, ослабляет интенсивность связывания гидроксильных видов на поверхностях катализаторов и в целом повышает стабильность ВЭС-катализатора [16]. Исследования электронной структуры подтверждают сильные электронные взаимодействия между атомами *Pd* и переходными металлами, входящими в состав ВЭС. Эти взаимодействия заметно изменяют электронное состояние атомов *Pd*, благодаря чему ВЭС-катализаторы показывают превосходную электрокаталитическую активность, обладают большой электрохимической поверхностью и высокой устойчивостью к отравлению углеродсодержащими соединениями. Наноструктуры со специфической морфологией (наностержни, нанотрубки, HE-ZIF и др.) создают эффективные пути диффузии для активных веществ и значительно улучшают интеркаляцию активных частиц, повышая КПД (коэффициент полезного действия) электродного материала.

Для проектирования однофазных твердых растворов наноразмерных

ВЭС исследователи используют те же правила, что и для создания объемных ВЭС: различия размеров и электроотрицательностей атомов [8], наличие структурных искажений, определенные значения термодинамических параметров. Структурные искажения, являются совокупным эффектом несоответствия размеров атомов, статистически заселяющих кристаллические узлы, их валентностей, а также неоднородностей связей между смешивающимися элементами.

6. Заключение

Таким образом, в статье показаны принципы проектирования ВЭС, касающиеся подбора элементов и методов синтеза. Параметрический подход, включающий химические и топологические параметры, лежит в основе создания и прогнозирования свойств не только кристаллических, но также аморфных и нанокристаллических ВЭС. Анализ характеристик ВЭС на основе изучения четырех «основных эффектов» существенно дополняет инструментарий для изучения и дальнейшего конструирования ВЭС для различных приложений. В то же время этот подход требует глубоких исследований. Например, хотя энтропийный эффект включает конфигурационную, колебательную, электронную и магнитную энтропии, более пристальное внимание уделяется только конфигурационной энтропии. Изучение «коктейль»-эффекта представляет собой обширное поле для исследователей.

Основная задача разработки высокоэнтропийных материалов состоит в том, чтобы достичь взаимосвязи состав-структура-микроструктура-свойство, точно контролируя их электронную и кристаллическую структуру (кристаллическую, аморфную или гетерогенную), а также микроструктуру (дефекты кристаллической решетки: двойники, дислокации и дефекты упаковки и др.). Стратегии проектирования ВЭС (а также ВЭО и ВЭМ), теоретические исследования, основанные на современных методах моделирования, могут дать полезные рекомендации для разработки соответствующих высокоэнтропийных материалов. Применение для этих целей машинного обучения, поможет обрабатывать огромный комплекс данных, а также оптимизировать процесс моделирования. Среди актуальных задач остаются проблемы точного контроля структуры, морфологии, термической стабильности, химической устойчивости. Их решение важно для практических применений, как в конструкционном, так функциональном аспектах.

Методы создания наноразмерных высокоэнтропийных материалов на основе ВЭС и их всестороннее исследование является новым перспективным направлением. Такие исследования могут привести к более широкому спектру промышленного использования этих материалов и обеспечить лучшее понимание новых функций наноразмерных структур.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН.

Библиографический список:

1. **Yu, T.** Twelve-component freestanding nanoporous high-entropy alloys for multifunctional electrocatalysis / T. Yu, Y. Zhang, Y. Hu et al // ACS Materials Letters. – 2022. – V. 4. – I. 1. – P. 181-189. DOI: 10.1021/acsmaterialslett.1c00762.
2. **Pogrebnyak, A.D.** The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them / A.D. Pogrebnyak, A.A. Bagdasaryan, I.V. Yakushchenko, V.M. Beresnev // Russian Chemical Reviews. – 2014. – V. 83. – I. 11. – P. 1027-1061. DOI: 10.1070/rcr4407.
3. **Kumar, J.** The effect of Si addition on the structure and mechanical properties of equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloy by experiment and simulation / J. Kumar, A. Linda, M. Sadhasivam et al. // Materialia. – 2023. – V. 27. – Art. № 101707. – 40 p. DOI: 10.1016/j.mtla.2023.101707.
4. **Ma, B.** Ab initio thermodynamics of the CoCrFeMnNi high entropy alloy: Importance of entropy contributions beyond the configurational one / D. Ma, B. Grabowski, F. Kormann et al. // Acta Materialia. – 2015. – V. 100. – P. 90-97. DOI: 10.1016/j.actamat.2015.08.050.
5. **Zhang, Y.** High-entropy alloys for electrocatalysis: Design, characterization, and applications / Y. Zhang, D. Wang, S. Wang // Small. – 2022. – V. 18. – I. 7. – Art. № 2104339. – 22 p. DOI: 10.1002/sml.202104339.
6. **Ye, Y.F.** High-entropy alloy: Challenges and prospects / Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu et al. // Materials Today. – 2016. – V. 19. – I. 6. – P. 349-362. DOI: 10.1016/j.mattod.2015.11.026.
7. **Callister, W.D.** Materials science and engineering: an introduction / W.D. Callister, D.G. Rethwisch. – 10th ed. – Hoboken, NJ: Wiley, 2018. – 992 p.
8. **Hu, Q.** Parametric study of amorphous high-entropy alloys formation from two new perspectives: atomic radius modification and crystalline structure of alloying elements open. / Q. Hu, S. Guo, J. Wang et al. // Scientific Reports. – 2017. – V. 7. – Art. № 39917. – 12 p. DOI: 10.1038/srep39917.
9. **Daryoush, S.** Amorphization, mechanocrystallization, and crystallization kinetics of mechanically alloyed AlFeCuZnTi high-entropy alloys. / S. Daryoush, H. Mirzadeh, A. Ataie // Materials Letters. – 2022. – V. 307. – Art. № 131098. – 11p. DOI: 10.1016/j.matlet.2021.131098.
10. **Polukhin, V.A.** Presolidification changes in the structural–dynamic characteristics of glass-forming metallic melts during deep cooling, vitrification, and hydrogenation / V.A. Polukhin, N.I. Sidorov, N.A. Vatolin // Russian Metallurgy (Metally). – 2019. – V. 2019. – I. 8. – P. 758-780. DOI: 10.1134/S0036029519080123.
11. **Zhou, Y.** A review on the rational design and fabrication of nanosized highentropy materials / Y. Zhou, X. Shen, T. Qian et al. // Nano Research. – 2022. – V. 16. – I. 5. – P. 7874-7905. DOI: 10.1007/s12274-023-5419-2.
12. **Meng, F.** Charge transfer effect on local lattice distortion in a HfNbTiZr high entropy alloy / F. Meng, W. Zhang, Z. Zhou et al. // Scripta Materialia. – 2021. – V. 203. – Art. № 114104. – 5 p. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2021.114104.
13. **Wu, D.** On the electronic structure and hydrogen evolution reaction activity of platinum group metal-based high-entropy-alloy nanoparticles / D. Wu, K. Kusada, T. Yamamoto et al. // Chemical Science. – 2020. – V. 11. – I. 47. – P. 12731-12736. DOI: 10.1039/D0SC02351E.
14. **Polukhin, V.A.** Stability, atomic dynamics, and thermal destruction of the d metal/graphene interface structure / V.A. Polukhin, E.D. Kurbanova // Russian Metallurgy (Metally). – 2017. – V. 2017. – I. 2. – P. 116-126. DOI: 10.1134/S0036029517020112.
15. **Wu, D.** Platinum-group-metal high-entropy-alloy nanoparticles / D. Wu, K. Kusada, T. Yamamoto et al. // Journal of the American Chemical Society. – 2020. – V. 142. – I. 32. – P. 13833-13838. DOI: 10.1021/jacs.0c04807.
16. **Wang, A.L.** Quinary PdNiCoCuFe alloy nanotube arrays as efficient electrocatalysts for methanol oxidation / A.L. Wang, H.C. Wan, H. Xu et al. // Electrochimica Acta. – 2014. – V. 127. – P. 448-453. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.02.076.
17. **Ma, Y.** High-entropy metal-organic frameworks for highly reversible sodium storage. / Y. Ma, Y. Ma, S.L. Dreyer et al. // Advanced Materials. – 2021. – V. 33. – Art. № 2101342. – 10 p. DOI: 10.1002/adma.202101342.
18. **Xiao, B.** High-entropy oxides as advanced anode materials for long-life lithium-ion batteries / B. Xiao, G. Wu, T. Wang et al. // Nano Energy. – 2022. – V. 95. – Art. № 106962. – 7 p. DOI: 10.1016/j.nanoen.2022.106962.
19. **Polukhin, V.A.** Formation of a intermediate order in metallic glasses and a long order in nanocrystalline alloys with allowance for the character of binding and the transformation of the short order in a melt / V.A. Polukhin, E.D. Kurbanova, N.A. Vatolin // Russian Metallurgy (Metally). – 2018. – V. 2018. – I. 2. – P. 95-109. DOI: 10.1134/S0036029518020167.

20. **Polukhin, V.A.** Comparative analysis of the characteristics of amorphous, nanocrystalline, and crystalline membrane alloys / V.A. Polukhin, N.I. Sidorov, E.D. Kurbanova, R.M. Belyakova // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2022. – I. 8. – P. 797-817. DOI: 10.1134/S0036029522080110.
21. **Kipkirui, N.G.** HiPIMS and RF magnetron sputtered $A_{10.5}CoCrFeNi_2Ti_{0.5}$ HEA thin-film coatings: Synthesis and characterization / N.G. Kipkirui, T.T. Lin, R.S. Kiplangat et al. // *Surface and Coatings Technology*. – 2022. – V. 449. – Art. № 128988. – 9 p. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128988.
22. **Xu, W.** Entropy-driven mechanochemical synthesis of polymetallic zeolitic imidazolate frameworks for CO₂ fixation / W. Xu, H. Chen, K.C. Jie et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2019. – V. 58. – I. 15. – P. 5018-5022. DOI: 10.1002/anie.201900787.
23. **Li, H.** Controllable electrochemical synthesis and magnetic behaviors of Mg-Mn-Fe-Co-Ni-Gd alloy films / H. Li, H. Sun, C. Wang et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – V. 598. – P. 161-165. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.02.051.
24. **Miracle, D.B.** A critical review of high entropy alloys and related concepts / D.B. Miracle, O.N. Senkov // *Acta Materialia*. – 2017. – V. 122. – P. 448-511. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.08.081.
25. **Yeh, J.W.** Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes / J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin et al. // *Advanced Engineering Materials*. – 2004. – V. 6. – I. 5. – P. 299-303. DOI: 10.1002/adem.200300567.
26. **Yeh, J.W.** Recent progress in high-entropy alloys / J.W. Yeh // *Annales De Chimie – Science des Materiaux*. – 2006. – V. 31. – I. 6. – P. 633-648. DOI: 10.3166/acsm.31.633-648.
27. **Ranganathan, S.** Alloyed pleasures multimetallic cocktails / S. Ranganathan // *Current Science*. – 2003. – V. 85. – № 10. – P. 1404-1406.
28. **Mori, K.** Hydrogen spillover-driven synthesis of high-entropy alloy nanoparticles as a robust catalyst for CO₂ hydrogenation / K. Mori, N. Hashimoto, N. Kamiuchi et al. // *Nature Communications*. – 2021. – V.12. – Art. № 3384. – 11 p. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24228-z>.
29. **Huang, K.** Exploring the impact of atomic lattice deformation on oxygen evolution reactions based on a sub-5 nm pure face-centred cubic high-entropy alloy electrocatalyst / K. Huang, B. Zhang, J. Wu et al. // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2020. – V. 8. – I. 24. – P. 11938-11947. DOI: 10.1039/D0TA02125C.
30. **Yao, Y.** Computationally aided, entropy-driven synthesis of highly efficient and durable multi-elemental alloy catalysts / Y. Yao, Z. Liu, P. Xie et al. // *Science Advances*. – 2020. – V. 6. – № 11. – Art. № eaaz0510. – 10 p. DOI: 10.1126/sciadv.aaz0510.
31. **Zhang, D.** Multi-site electrocatalysts boost pH-universal nitrogen reduction by highentropy alloys / D. Zhang, H. Zhao, X. Wu et al. // *Advanced Functional Materials*. – 2021. – V. 31. – I. 9. – Art. № 2006939. – 8 p. DOI: 10.1002/adfm.202006939.
32. **Qin, Y.-C.** Noble metal-based high-entropy alloys as advanced electrocatalysts for energy conversion / Y.-C. Qin, F.-Q. Wang, X.-M. Wang et al. // *Rare Metals*. – 2021. – V. 40. – I. 9. – P. 2354-2368. DOI: 10.1007/s12598-021-01727-y.

References:

1. Yu T., Zhang Y., Hu Y. et al. Twelve-component freestanding nanoporous high-entropy alloys for multifunctional electrocatalysis, *ACS Materials Letters*, 2022, vol. 4, issue 1, pp. 181-189. DOI: 10.1021/acsmaterialslett.1c00762.
2. Pogrebnjak A.D., Bagdasaryan A.A., Yakushchenko I.V., Beresnev V.M. The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them, *Russian Chemical Reviews*, 2014, vol. 83, issue 11, pp. 1027-1061. DOI: 10.1070/rcr4407.
3. Kumar J., Linda A., Sadhasivam M. et al. The effect of Si addition on the structure and mechanical properties of equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloy by experiment and simulation, *Materialia*, 2023, vol. 27, art. no. 101707, 40 p. DOI: 10.1016/j.mtla.2023.101707.
4. Ma D., Grabowski B., Kormann F. et al. Ab initio thermodynamics of the CoCrFeMnNi high entropy alloy: Importance of entropy contributions beyond the configurational one, *Acta Materialia*, 2015, vol. 100, pp. 90-97. DOI: 10.1016/j.actamat.2015.08.050.
5. Zhang Y., Wang D., Wang S. High-entropy alloys for electrocatalysis: Design, characterization, and applications, *Small*, 2022, vol. 18, issue 7, art. № 2104339, 22 p. DOI: 10.1002/smll.202104339.
6. Ye Y.F., Wang Q., Lu J. et al. High-entropy alloy: Challenges and prospects, *Materials Today*, 2016, vol. 19, issue 6, pp. 349-362. DOI: 10.1016/j.mattod.2015.11.026.
7. Callister W.D., Rethwisch W.D. *Materials science and engineering: an introduction*, 10th ed. Hoboken, NJ, Wiley, 2018, 992 p.
8. Hu Q., Guo S., Wang J. et al. Parametric study of amorphous high-entropy alloys formation from two new

- perspectives: atomic radius modification and crystalline structure of alloying elements open, *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, art. no. 39917, 12 p. DOI: 10.1038/srep39917.
9. Daryoush S., Mirzadeh H., A. Ataie A. Amorphization, mechanocrystallization, and crystallization kinetics of mechanically alloyed AlFeCuZnTi high-entropy alloys. *Materials Letters*, 2022, vol. 307, art. no. 131098, 11 p. DOI: 10.1016/j.matlet.2021.131098.
10. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Vatolin N.A. Presolidification changes in the structural–dynamic characteristics of glass-forming metallic melts during deep cooling, vitrification, and hydrogenation, *Russian Metallurgy (Metally)*, 2019, vol. 2019, issue 8, p. 758-780. DOI: 10.1134/S0036029519080123.
11. Zhou Y., Shen X., Qian T. et al. A review on the rational design and fabrication of nanosized highentropy materials, *Nano Research*, 2022, vol. 16, issue 5, p. 7874-7905. DOI: 10.1007/s12274-023-5419-2.
12. Meng F., Zhang W., Zhou Z. et al. Charge transfer effect on local lattice distortion in a HfNbTiZr high entropy alloy, *Scripta Materialia*, 2021, vol. 203, art. no. 114104, 5 p. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2021.114104.
13. Wu D., Kusada K., Yamamoto T. et al. On the electronic structure and hydrogen evolution reaction activity of platinum group metal-based high-entropy-alloy nanoparticles, *Chemical Science*, 2020, vol. 11, issue 47, pp. 12731-12736. DOI: 10.1039/D0SC02351E.
14. Polukhin V.A., Kurbanova E.D. Stability, atomic dynamics, and thermal destruction of the d metal/graphene interface structure, *Russian Metallurgy (Metally)*, 2017, vol. 2017, issue 2, pp. 116-126. DOI: 10.1134/S0036029517020112.
15. Wu D., Kusada K., Yamamoto T. et al. Platinum-group-metal high-entropy-alloy nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society*, 2020, vol. 142, issue 32, pp. 13833-13838. DOI: 10.1021/jacs.0c04807.
16. Wang A.L., Wan H.C., Xu H. et al. Quinary PdNiCoCuFe alloy nanotube arrays as efficient electrocatalysts for methanol oxidation, *Electrochimica Acta*, 2014, vol. 127, pp. 448-453. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.02.076.
17. Ma Y., Ma Y., Dreyer S.L. et al. High-entropy metal-organic frameworks for highly reversible sodium storage, *Advanced Materials*, 2021, vol. 33, art. no. 2101342, 10 p. DOI: 10.1002/adma.202101342.
18. Xiao B., Wu G., Wang T. et al. High-entropy oxides as advanced anode materials for long-life lithium-ion batteries, *Nano Energy*, 2022, vol. 95, art. no. 106962, 7 p. DOI: 10.1016/j.nanoen.2022.106962.
19. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Vatolin N.A. Formation of an intermediate order in metallic glasses and a long order in nanocrystalline alloys with allowance for the character of binding and the transformation of the short order in a melt, *Russian Metallurgy (Metally)*, 2018, vol. 2018, issue 2, pp. 95-109. DOI: 10.1134/S0036029518020167.
20. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Kurbanova E.D., Belyakova R.M. Comparative analysis of the characteristics of amorphous, nanocrystalline, and crystalline membrane alloys, *Russian Metallurgy (Metally)*, 2022, issue 8, pp. 797-817. DOI: 10.1134/S0036029522080110.
21. Kipkirui N.G., Lin T.T., Kiplangat R.S. et al. HiPIMS and RF magnetron sputtered A_{10.5}CoCrFeNi₂Ti_{0.5} HEA thin-film coatings: Synthesis and characterization, *Surface and Coatings Technology*, 2022, vol. 449, art. no. 128988, 9 p. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128988.
22. Xu W., Chen H., Jie K.C. et al. Entropy-driven mechanochemical synthesis of polymetallic zeolitic imidazolate frameworks for CO₂ fixation, *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, vol. 58, issue 15, pp. 5018-5022. DOI: 10.1002/anie.201900787.
23. Li H., Sun H., Wang C. et al. Controllable electrochemical synthesis and magnetic behaviors of Mg-Mn-Fe-Co-Ni-Gd alloy films, *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 598, pp. 161-165. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.02.051.
24. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts, *Acta Materialia*, 2017, vol. 122, pp. 448-511. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.08.081.
25. Yeh J.-W., Chen J.-W., Lin S.-J. et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes, *Advanced Engineering Materials*, 2004, vol. 6, issue 5, pp. 299-303. DOI: 10.1002/adem.200300567.
26. Yeh J.W. Recent progress in high-entropy alloys, *Annales De Chimie – Science des Materiaux*, 2006, vol. 31, issue 6, pp. 633-648. DOI: 10.3166/acsm.31.633-648.
27. Ranganathan S. Alloyed pleasures multimetallic cocktails, *Current Science*, 2003, vol. 85, no. 10, pp. 1404-1406.
28. / K. Mori, N. Hashimoto, N. Kamiuchi et al. Hydrogen spillover-driven synthesis of high-entropy alloy nanoparticles as a robust catalyst for CO₂ hydrogenation, *Nature Communications*, 2021, vol.12, art. no. 3884, 11 p. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24228-z>.
29. Huang K., Zhang B., Wu B. et al. Exploring the impact of atomic lattice deformation on oxygen evolution reactions based on a sub-5 nm pure face-centred cubic high-entropy alloy electrocatalyst, *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, vol. 8, issue 24, pp. 11938-11947. DOI: 10.1039/D0TA02125C.
30. Yao Y., Liu Z., Xie P. et al. Computationally aided, entropy-driven synthesis of highly efficient and durable

multi-elemental alloy catalysts, *Science Advances*, 2020, vol. 6, no. 11, art. no. eaaz0510, 10 p. DOI: 10.1126/sciadv.aaz0510.

31. Zhang D., Zhao H., Wu X. et al. Multi-site electrocatalysts boost pH-universal nitrogen reduction by highentropy alloys, *Advanced Functional Materials*, 2021, vol. 31, issue 9, art. no. 2006939, 8 p. DOI: 10.1002/adfm.202006939.

32. Qin Y.-C., Wang F.-Q., Wang X.-M. et al. Noble metal-based high-entropy alloys as advanced electrocatalysts for energy conversion, *Rare Metals*, 2021, vol. 40, issue 9, pp. 2354-2368. DOI: 10.1007/s12598-021-01727-y.

Original paper

**NANOSIZED HIGH-ENTROPIC MATERIALS BASED ON HEA, DESIGN PRINCIPLES
AND SYNTHESIS METHODS**

V.A. Polukhin, S.Kh. Estemirova, E.D. Kurbanova, R.M. Belyakova
Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.520

Abstract. The principles of designing high-entropy alloys related to the selection of elements are analyzed. When selecting elements, a parametric approach is used, including chemical and topological parameters. The main chemical parameter is the enthalpy of mixing of elements, the main topological parameter is the atomic radius. It is emphasized that the use of modified atomic radii (which take into account the local electronic environment) better predicts the formation of either amorphous or crystalline high-entropy alloys. Four main effects that determine the properties of high-entropy alloys are considered: the high entropy effect, the lattice distortion effect, the delayed diffusion effect, and the «cocktail» effect. Obtaining nanosized high-entropy materials based on high-entropy alloys is a new promising direction that allows one to significantly expand their areas of application related to energy (catalysis, energy storage, etc.), nanoelectronics, etc. The article analyzes some methods for the synthesis of nanosized high-entropy alloys and materials based on them. basis, developed as catalysts. The improved performance over conventional catalysts is explained in terms of the effects and features specific to multicomponent systems.

Keywords: multicomponent, amorphous and nanocrystalline alloys, high-entropy alloys and nanosized high-entropy alloys, morphology, catalysts, fcc and hcp structures, bcc, strength, thermal stability.

Полухин Валерий Анатольевич – д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук»

Эстемирова Светлана Хусаиновна – к.х.н., старший научный сотрудник ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук»

Курбанова Эльмира Джумишудовна – к.х.н., научный сотрудник ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук»

Белякова Римма Михайловна – к.т.н., старший научный сотрудник ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук»

Valery A. Polukhin – Dr. Sc., Chief Researcher, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Science

Svetlana Kh. Estemirova – Ph.D., Senior Researcher, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Science

Elmira D. Kurbanova – Ph.D., Researcher, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Science

Rimma M. Belyakova – Ph.D., Senior Researcher, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Science

Поступила в редакцию/received: 10.08.2023; после рецензирования/ revised: 30.08.2023; принята/accepted: 04.09.2023.