

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022 年 8 月 4 日 (04.08.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/160474 A1

(51) 国际专利分类号:
C01G 31/00 (2006.01) *C01G 31/02* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/087934

(22) 国际申请日: 2021 年 4 月 16 日 (16.04.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202110115158.3 2021 年 1 月 28 日 (28.01.2021) CN

(71) 申请人: 浙江大学(ZHEJIANG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。

(72) 发明人: 张玲洁(ZHANG, Lingjie); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。蔡伟伟(CAI, Weiwei); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。暴宁钟(BAO, Ningzhong); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。

(74) 代理人: 杭州中成专利事务所有限公司(HANGZHOU ZHONGCHENG PATENT AGENCY CO., LTD.); 中国浙江省杭州市西湖区天目山路 46 号宁波大厦 1301 室(联系人: 朱莹莹), Zhejiang 310007 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: HIGHLY-CONDUCTIVE A-SITE HIGH ENTROPY NANO METAL OXIDE AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种高导电 A 位高熵纳米金属氧化物及其制备方法

(57) Abstract: Provided are a highly-conductive A-site high entropy nano metal oxide and a preparation method therefor. The molecular formula of the metal oxide is $(\text{Gd}_{0.4}\text{Er}_{0.3}\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.5}\text{Y}_{0.4})(\text{Zr}_{0.7}\text{Sn}_{0.8}\text{V}_{0.5})\text{O}_7$; and the appearance of the metal oxide is powdery, and a microstructure is displayed to be a square nanosheet having a side length of 4-12 nm and a thickness of 1-3 nm. Compared with the existing high entropy oxides, the present invention has the characteristic of high conductivity, and can be better applied in the aspects of a conductive alloy, an electrical contact composite material, a conductive composite material, a multifunctional bio-based composite material, a conductive/antistatic functional composite coating, and the like.

(57) 摘要: 提供一种高导电 A 位高熵纳米金属氧化物及其制备方法。该金属氧化物的分子式为 $\text{Gd}_{0.4}\text{Er}_{0.3}\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.5}\text{Y}_{0.4}(\text{Zr}_{0.7}\text{Sn}_{0.8}\text{V}_{0.5})\text{O}_7$; 其外观呈粉体状, 微观结构显示为边长 4~12nm、厚度 1~3nm 的正方形纳米片。相对于现有高熵氧化物, 具有高导电的特点, 能够在导电合金、电接触复合材料、导电复合材料、多功能生物基复合材料、导电/抗静电功能复合涂层等方面得到更好的应用。

WO 2022/160474 A1

一种高导电 A 位高熵纳米金属氧化物及其制备方法

技术领域

本发明涉及新材料领域，具体涉及一种高导电 A 位高熵纳米金属氧化物 $(\text{Gd}_{0.4}\text{Er}_{0.3}\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.5}\text{Y}_{0.4})(\text{Zr}_{0.7}\text{Sn}_{0.8}\text{V}_{0.5})\text{O}_7$ 及其制备方法。

背景技术

当金属材料应用于高压可通断连接件时，常常通过添加金属氧化物增强相制备导电复合材料，以提高金属基体的抵御电弧侵蚀的能力，如在 Ag 基体或 Cu 基体中添加 SnO_2 以制备具有优良抗电弧侵蚀性及抗熔焊性的导电金属复合材料。但金属氧化物的添加也存在因金属氧化物自身导电性不足而导致的复合材料导电性的下降，从而无法满足在导电领域的应用要求。

多元稀土金属氧化物理论上具有较好的导电性能，其较好的导电性主要来源于两个方面：其一，由于晶体结构畸变导致存在大量的氧空位，使其在很宽的温度范围内具有良好的电输运性能（电阻率可低至 $10^3 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ）；其二，多元素协同效应使得在材料费米能级处具有更高的态密度从而具有更好的电子导电性能。

高熵氧化物是一种新型材料，由 4 种或 5 种以上的主要异质金属元素构成，多种金属元素的引入为材料带来更高的构象熵，而构象熵的增加，可赋予材料将高熵概念引入金属氧化物的制备可以进一步提高金属氧化物的性能。高熵金属氧化物中的不同元素达到 5 种以上，可赋予材料更大的结构畸变，从而有利于氧空位的生成；同时多种元素的引入也有利于提高材料费米面处的态密度从而实现更好的电子导电性。

但是，现有高熵氧化物受微观结构设计、制备方法等的影响，导电性较低，需要进一步提高其导电性，从而使其适应于更多需要高导电性领域的应用，包括用于制备导电合金、电接触复合材料、导电复合材料、多功能生物基复合材料、导电/抗静电功能复合涂层等。

发明内容

本发明要解决的技术问题是，提供一种高导电 A 位高熵纳米金属氧化物及其制备方法。

为解决技术问题，本发明的解决方案是：

提供一种高导电 A 位高熵纳米金属氧化物，该金属氧化物的分子式为 $\text{Gd}_{0.4}\text{Er}_{0.3}\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.5}\text{Y}_{0.4}(\text{Zr}_{0.7}\text{Sn}_{0.8}\text{V}_{0.5})\text{O}_7$ ；其外观呈粉体状，微观结构显示为边长 4~12nm、厚度 1~3nm 的正方形纳米片。

本发明进一步提供了所述高导电 A 位高熵纳米金属氧化物的制备方法，包括以下步骤：

(1) 按摩尔比 0.4 : 0.3 : 0.4 : 0.5 : 0.4 : 0.7 : 0.8 : 0.5 取 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 ZrOSO_4 、 SnCl_4 和 NH_4VO_3 作为溶质，按质量比 0.3 : 3 : 0.5 取去离子水、无水乙醇和四氢呋喃混匀制成溶剂；将溶质加入溶剂中，溶质的总质量与溶剂的质量比为 12.6%；搅拌 5~15 分钟，得到混合液一，备用；

(2) 按质量比 1~3 : 0.2~0.4 : 7~9 : 0.01~0.03 取对苯二胺、氢化牛脂基伯胺、山梨醇和氨基甲酰乙酸乙酯作为溶质，加至正丙醇中；溶质的总质量与正丙醇的质量之比为 7.5%；搅拌 1~3 小时，得到混合液二，备用；

(3) 按质量比 10~8 : 4~6 取混合液一和混合液二；将混合液一升温至 50~70°C，在搅拌和超声条件下，将混合液二滴加至混合液一中；滴加完成后，进一步升温至 85~95°C；停止搅拌并保温 3~7 小时，然后降温至室温，得到混合液三；

(4) 将混合液三加入电解池中，采用铂电极为电极，电极两端加 3~7V 电压，反应 13~17 分钟后，得到混合液四；

(5) 在搅拌条件下将混合液四升温至 55~65°C，另取一份混合液二将其滴加至混合液四中，混合液二与混合液四的质量比为 1.05 : 1.25；滴加完成后，在搅拌条件下降温至室温，得到混合液五；

(6) 以剪切乳化机对混合液五进行剪切处理，得到混合液六；

(7) 将混合液六进行冷冻干燥处理，得到混合物一；

(8) 按质量比 1 : 2 将混合物一与无水乙醇混合，搅拌均匀后，在密闭条件和 210~230°C 下进行溶剂热处理，处理时间 18~24 小时；冷却至室温后，离心收集所得粉体，并用去离子水与无水乙醇各清洗 8 次，烘干后得到粉体一；

(9) 按质量比 10 : 1 取粉体一与过硫酸铵，混合均匀后，在密闭条件下升温至 165°C~175°C，保温 13~15 小时；冷却至室温后，将所得混合粉体用去离子水清洗 10 次，烘干后得到粉体二；

(10) 将粉体二放入坩埚，升温至 1500°C~1700°C，保温 7~9 小时；冷却至室温后，得到高导电 A 位高熵纳米金属氧化物。

本发明所述步骤 (3)、(5) 中，滴加速度控制在 1 滴/秒。

本发明所述步骤 (6) 中，剪切乳化机的转速为 20000~40000 转/分钟，剪切处理时间 1~3 小时。

本发明所述步骤（10）中，升温速率为 3°C/分钟。

发明原理描述：

本发明所述高熵是科学上的一种定义，一般指位于同一化学结构位的元素种类 4 种或 5 种以上的化合物。高熵材料具有更好的结构稳定性，同时由于高熵带来的多种异质元素与结构畸变，可以使得材料具有更好的可设计性，通过元素种类的调整，可以获得希望得到的材料特性。

本发明所述高熵氧化物由两种不同位置的八面体构成，即 A 位八面体与 B 位八面体，分子式为 $(\text{Gd}_{0.4}\text{Er}_{0.3}\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.5}\text{Y}_{0.4})(\text{Zr}_{0.7}\text{Sn}_{0.8}\text{V}_{0.5})\text{O}_7$ ，其中，位于 A 位八面体的元素包括 Gd、Er、La、Nd、Y，位于 B 位的元素包括 Zr、Sn、V。高熵金属氧化物中的不同元素达到 5 种以上，可赋予材料更大的结构畸变，从而有利于氧空位的生成；同时通过多种元素的引入也有利于提高材料费米面处的态密度，并且通过本发明所述 A 位元素的引入，使得各金属元素间的 d 轨道实现更大程度的重叠，从而极大扩展了金属 d 轨道的态密度分布，从而使得导电性大大提高。

本发明采用五种稀土金属元素离子构成 A 位，同时采用三种金属元素占据 B 位，制备多元金属氧化物体系。为进一步实现 A 位元素的均匀分布，通过复合多种工艺（包括分步沉积再重构，电化学再重构，高速剪切再重构）的方法，提高初始前驱体均匀性，从而在高温热处理时形成 A 位各元素均匀分布的结构。而在 B 位引入三种金属元素，是为了调节 B 位，从而降低 A 位元素均匀化能量，有利于 A 位各金属元素离子的进一步均匀化。本发明提升多元金属复合体系的均匀性，从而使得该体系获得充分的熵增，进而实现高熵材料的制备。

本发明中在 A 位引入五种稀土金属元素，经过理论计算设计，这五种稀土金属元素的引入使得材料在费米能级处的态密度大大增加，从而使得体系内的电子具有更高的迁移率。另一方面，由于 A 位多元稀土金属及 B 位三元金属的引入，从而使得材料形成较多的结构畸变，进而带来了更高的离子电导。因此，电子电导和离子电导的共同提高带来了材料导电性的极大增加。

与现有技术相比，本发明具有以下有益效果：

1、本发明提供通过严格控制参数的复合工艺制备过程，结合分步沉积再重构，电化学再重构以及高速剪切再重构的方法，实现 A 位及 B 位金属元素离子分布均匀化及微观形貌的可控化（正方形纳米片）；并利用多元素均匀化带来的费米能级处极大增加的态密度和较大的结构畸变，共同提高材料电子电导和离子电导，从而获得高导电性非金属材料，制得的 A 位高熵纳米金属氧化物具有高导电性。

2、相对于现有高熵氧化物，本发明制得的产品具有高导电的特点，能够在导电合金、电接触复合材料、导电复合材料、多功能生物基复合材料、导电/抗静电功能复合涂层等方面得到更好的应用。

具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明，但不以任何形式限制本发明。应当指出的是，对本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进。这些都属于本发明的保护范围。

下述实施例中， $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 ZrOSO_4 、 SnCl_4 和 NH_4VO_3 均为粉末状固体。无水乙醇、四氢呋喃、正丙醇，以及苯二胺、氢化牛脂基伯胺、山梨醇和氨基甲酰乙酸乙酯均为商品试剂。

实施例 1:

提供一种高导电 A 位高熵纳米($\text{Gd}_{0.4}\text{Er}_{0.3}\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.5}\text{Y}_{0.4}$)($\text{Zr}_{0.7}\text{Sn}_{0.8}\text{V}_{0.5}$) O_7 金属氧化物的制备方法，包括如下步骤：

(1) 按摩尔比 0.4 : 0.3 : 0.4 : 0.5 : 0.4 : 0.7 : 0.8 : 0.5 取 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 ZrOSO_4 、 SnCl_4 、 NH_4VO_3 加至去离子水/无水乙醇/四氢呋喃质量比为 0.3 : 3 : 0.5 的混合溶液中，并搅拌 5 分钟，得到混合液一； $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 ZrOSO_4 、 SnCl_4 、 NH_4VO_3 总质量与去离子水/无水乙醇/四氢呋喃 (0.3 : 3 : 0.5) 混合溶液质量比为 12.6%。

(2) 按质量比 1 : 0.2 : 7 : 0.01 取对苯二胺、氢化牛脂基伯胺、山梨醇和氨基甲酰乙酸乙酯，加至正丙醇中，并搅拌 1 小时，得到混合液二；对苯二胺、氢化牛脂基伯胺、山梨醇和氨基甲酰乙酸乙酯的总质量与正丙醇的质量之比为 7.5%；

(3) 将步骤 (1) 所得混合液一，升温至 50°C，边搅拌边超声边将步骤 (2) 所得混合液二以一滴/秒的速度滴加入步骤 (1) 所得混合液一中，滴加完成后，进一步升温至 85°C 并停止搅拌，保温 3 小时后，再降温至室温，得到混合液三。混合液一与混合液二的质量比为 10 : 4。

(4) 将混合液三加入电解池中，采用铂电极为电极，电极两端加 3V 电压，反应 13 分钟后，得到混合液四；

(5) 将步骤 (4) 所得混合液四，边搅拌边升温至 55°C，另取一份混合液二以一滴/秒的速度滴加入步骤 (4) 所得混合液四中，混合液二与混合液四的质量比为 1.05 : 1.25；滴加完成后，搅拌条件下降温至室温，得到混合液五。

(6) 采用高速剪切乳化机, 以 20000 转/分钟速度对步骤(5)所得混合液五进行高速剪切处理, 剪切时间 1 小时, 得到混合液六。

(7) 将混合液六进行冷冻干燥处理, 得到混合物一。

(8) 将步骤(7)所得混合物一以质量比 1: 2 与无水乙醇混合并搅拌均匀, 密封于 210°C 下进行溶剂热处理, 处理时间 18 小时。冷却至室温后, 离心收集所得粉体, 并用去离子水与无水乙醇各清洗 8 次, 烘干后得到粉体一。

(9) 将步骤(8)所得粉体一与过硫酸铵以质量比 10: 1 均匀混合后, 密封, 并升温至 165°C, 保温 13 小时。冷却至室温后, 将所得混合粉体用去离子水清洗 10 次, 烘干后得到粉体二。

(10) 将步骤(4)所得粉体二放入坩埚, 以 3°C/分钟的升温速率升温至 1500°C, 保温 7 小时; 冷却至室温后, 得到高导电 A 位高熵纳米 $(\text{Gd}_{0.4}\text{Er}_{0.3}\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.5}\text{Y}_{0.4})(\text{Zr}_{0.7}\text{Sn}_{0.8}\text{V}_{0.5})\text{O}_7$ 金属氧化物。

经电镜观测, 所得高导电 A 位高熵纳米金属氧化物呈粉体状, 其微观结构为边长 4nm 左右, 厚度 1nm 左右的正方形纳米片。

取产品粉体, 用粉末压片机以 550MPa 的压强将粉体压成片, 采用四探针法对其进行电导率测试, 该产品的电导率为 $2.1 \times 10^8 \text{ S/m}$ 。

实施例 2:

提供一种高导电 A 位高熵纳米 $(\text{Gd}_{0.4}\text{Er}_{0.3}\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.5}\text{Y}_{0.4})(\text{Zr}_{0.7}\text{Sn}_{0.8}\text{V}_{0.5})\text{O}_7$ 金属氧化物的制备方法, 包括如下步骤:

(1) 按摩尔比 0.4 : 0.3 : 0.4 : 0.5 : 0.4 : 0.7 : 0.8 : 0.5 取 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, ZrOSO_4 , SnCl_4 , NH_4VO_3 加至去离子水/无水乙醇/四氢呋喃质量比为 0.3 : 3 : 0.5 的混合溶液中, 并搅拌 10 分钟, 得到混合液一; $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, ZrOSO_4 , SnCl_4 , NH_4VO_3 总质量与去离子水/无水乙醇/四氢呋喃 (0.3 : 3 : 0.5) 混合溶液质量比为 12.6%。

(2) 按质量比 3 : 0.4 : 9 : 0.03 取对苯二胺、氢化牛脂基伯胺、山梨醇和氨基甲酰乙酸乙酯, 加至正丙醇中, 并搅拌 3 小时, 得到混合液二; 对苯二胺、氢化牛脂基伯胺、山梨醇和氨基甲酰乙酸乙酯的总质量与正丙醇的质量之比为 7.5%;

(3) 将步骤(1)所得混合液一, 升温至 70°C, 边搅拌边超声边将步骤(2)所得混合液二以一滴/秒的速度滴加入步骤(1)所得混合液一中, 滴加完成后, 进一步升温至 95°C 并停止搅拌, 保温 7 小时后, 再降温至室温, 得到混合液三。混合液一与混合液二的质量比为 8 : 6。

(4) 将混合液三加入电解池中, 采用铂电极为电极, 电极两端加 5V 电压, 反应 17 分钟后, 得到混合液四;

(5) 将步骤 (4) 所得混合液四, 边搅拌边升温至 65°C, 将步骤 (2) 所得混合液二以一滴/秒的速度滴加入步骤 (4) 所得混合液四中, 混合液二与混合液四的质量比为 1.05 : 1.25; 滴加完成后, 搅拌条件下降温至室温, 得到混合液五。

(6) 采用高速剪切乳化机, 以 40000 转/分钟速度对步骤 (5) 所得混合液五进行高速剪切处理, 剪切时间 3 小时, 得到混合液六。

(7) 将混合液六进行冷冻干燥处理, 得到混合物一。

(8) 将步骤 (7) 所得混合物一以质量比 1 : 2 与无水乙醇混合并搅拌均匀, 密封于 230°C 下进行溶剂热处理, 处理时间 24 小时。冷却至室温后, 离心收集所得粉体, 并用去离子水与无水乙醇各清洗 8 次, 烘干后得到粉体一。

(9) 将步骤 (8) 所得粉体一与过硫酸铵以质量比 10 : 1 均匀混合后, 密封, 并升温至 175°C, 保温 15 小时。冷却至室温后, 将所得混合粉体用去离子水清洗 10 次, 烘干后得到粉体二。

(10) 将步骤 (4) 所得粉体二放入坩埚, 以 3°C/分钟的升温速率升温至 1700°C, 保温 9 小时; 冷却至室温后, 得到高导电 A 位高熵纳米 $(\text{Gd}_{0.4}\text{Er}_{0.3}\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.5}\text{Y}_{0.4})(\text{Zr}_{0.7}\text{Sn}_{0.8}\text{V}_{0.5})\text{O}_7$ 金属氧化物。

经电镜观测, 所得高导电 A 位高熵纳米金属氧化物呈粉体状, 其微观结构为边长 12nm 左右, 厚度 3nm 左右的正方形纳米片。

取产品粉体, 用粉末压片机以 550MPa 的压强将粉体压成片, 采用四探针法对其进行电导率测试, 该产品的电导率为 $7.3 \times 10^8 \text{S/m}$ 。

实施例 3:

提供的一种高导电 A 位高熵纳米 $(\text{Gd}_{0.4}\text{Er}_{0.3}\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.5}\text{Y}_{0.4})(\text{Zr}_{0.7}\text{Sn}_{0.8}\text{V}_{0.5})\text{O}_7$ 金属氧化物的制备方法, 包括如下步骤:

(1) 按摩尔比 0.4 : 0.3 : 0.4 : 0.5 : 0.4 : 0.7 : 0.8 : 0.5 取 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, ZrOSO_4 , SnCl_4 , NH_4VO_3 加至去离子水/无水乙醇/四氢呋喃质量比为 0.3 : 3 : 0.5 的混合溶液中, 并搅拌 15 分钟, 得到混合液一; $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, ZrOSO_4 , SnCl_4 , NH_4VO_3 总质量与去离子水/无水乙醇/四氢呋喃 (0.3 : 3 : 0.5) 混合溶液质量比为 12.6%。

(2) 按质量比 2 : 0.3 : 8 : 0.02 取对苯二胺、氢化牛脂基伯胺、山梨醇和氨基甲酰乙酸乙酯, 加至正丙醇中, 并搅拌 2 小时, 得到混合液二; 对苯二胺、氢化牛脂基伯胺、山梨醇和氨基甲酰乙酸乙酯的总质量与正丙醇的质量之比为 7.5%;

(3) 将步骤(1)所得混合液一,升温至 60°C,边搅拌边超声边将步骤(2)所得混合液二以一滴/秒的速度滴加入步骤(1)所得混合液一中,滴加完成后,进一步升温至 90°C 并停止搅拌,保温 5 小时后,再降温至室温,得到混合液三。混合液一与混合液二的质量比为 9: 7。

(4) 将混合液三加入电解池中,采用铂电极为电极,电极两端加 7V 电压,反应 15 分钟后,得到混合液四;

(5) 将步骤(4)所得混合液四,边搅拌边升温至 60°C,将步骤(2)所得混合液二以一滴/秒的速度滴加入步骤(4)所得混合液四中,混合液二与混合液四的质量比为 1.05: 1.25;滴加完成后,搅拌条件下降温至室温,得到混合液五。

(6) 采用高速剪切乳化机,以 30000 转/分钟速度对步骤(5)所得混合液五进行高速剪切处理,剪切时间 2 小时,得到混合液六。

(7) 将混合液六进行冷冻干燥处理,得到混合物一。

(8) 将步骤(7)所得混合物一以质量比 1: 2 与无水乙醇混合并搅拌均匀,密封于 220°C 下进行溶剂热处理,处理时间 21 小时。冷却至室温后,离心收集所得粉体,并用去离子水与无水乙醇各清洗 8 次,烘干后得到粉体一。

(9) 将步骤(8)所得粉体一与过硫酸铵以质量比 10: 1 均匀混合后,密封,并升温至 170°C,保温 14 小时。冷却至室温后,将所得混合粉体用去离子水清洗 10 次,烘干后得到粉体二。

(10) 将步骤(4)所得粉体二放入坩埚,以 3°C/分钟的升温速率升温至 1600°C,保温 8 小时;冷却至室温后,得到高导电 A 位高熵纳米 $(\text{Gd}_{0.4}\text{Er}_{0.3}\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.5}\text{Y}_{0.4})(\text{Zr}_{0.7}\text{Sn}_{0.8}\text{V}_{0.5})\text{O}_7$ 金属氧化物。

经电镜观测,所得高导电 A 位高熵纳米金属氧化物呈粉体状,其微观结构为边长 8nm 左右,厚度 2nm 左右的正方形纳米片。

取产品粉体,用粉末压片机以 550MPa 的压强将粉体压成片,采用四探针法对其进行电导率测试,该产品的电导率为 $4.1 \times 10^8 \text{S/m}$ 。

对比例 1

取市售 ITO (氧化铟锡) 粉体,用粉末压片机以 550MPa 的压强将粉体压成片,采用四探针法对其进行电导率测试。

经测试,市售 ITO (氧化铟锡) 的电导率为 $1.6 \times 10^6 \text{S/m}$ 。

对比例 2

取市售 $(\text{CoCrFeMnZn})_3\text{O}_4$ 高熵氧化物粉体，用粉末压片机以 550MPa 的压强将粉体压成片，采用四探针法对其进行电导率测试。

经测试，市售 $(\text{CoCrFeMnZn})_3\text{O}_4$ 高熵氧化物的电导率为 $1.6 \times 10^3 \text{ S/m}$ 。

以上对本发明的具体实施例进行了描述。需要理解的是，本发明并不局限于上述特定实施方式，本领域技术人员可以在权利要求的范围内做出各种变形或修改，这并不影响本发明的实质内容。

权利要求书

1、一种高导电 A 位高熵纳米金属氧化物，其特征在于，该金属氧化物的分子式为 $\text{Gd}_{0.4}\text{Er}_{0.3}\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.5}\text{Y}_{0.4}(\text{Zr}_{0.7}\text{Sn}_{0.8}\text{V}_{0.5})\text{O}_7$ ；其外观呈粉体状，微观结构显示为边长 4~12nm、厚度 1~3nm 的正方形纳米片。

2、权利要求 1 所述高导电 A 位高熵纳米金属氧化物的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 按摩尔比 0.4 : 0.3 : 0.4 : 0.5 : 0.4 : 0.7 : 0.8 : 0.5 取 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 ZrOSO_4 、 SnCl_4 和 NH_4VO_3 作为溶质，按质量比 0.3 : 3 : 0.5 取去离子水、无水乙醇和四氢呋喃混匀制成溶剂；将溶质加入溶剂中，溶质的总质量与溶剂的质量比为 12.6%；搅拌 5~15 分钟，得到混合液一，备用；

(2) 按质量比 1~3 : 0.2~0.4 : 7~9 : 0.01~0.03 取对苯二胺、氢化牛脂基伯胺、山梨醇和氨基甲酰乙酸乙酯作为溶质，加至正丙醇中；溶质的总质量与正丙醇的质量之比为 7.5%；搅拌 1~3 小时，得到混合液二，备用；

(3) 按质量比 10~8 : 4~6 取混合液一和混合液二；将混合液一升温至 50~70°C，在搅拌和超声条件下，将混合液二滴加至混合液一中；滴加完成后，进一步升温至 85~95°C；停止搅拌并保温 3~7 小时，然后降温至室温，得到混合液三；

(4) 将混合液三加入电解池中，采用铂电极为电极，电极两端加 3~7V 电压，反应 13~17 分钟后，得到混合液四；

(5) 在搅拌条件下将混合液四升温至 55~65°C，另取一份混合液二将其滴加至混合液四中，混合液二与混合液四的质量比为 1.05 : 1.25；滴加完成后，在搅拌条件下降温至室温，得到混合液五；

(6) 以剪切乳化机对混合液五进行剪切处理，得到混合液六；

(7) 将混合液六进行冷冻干燥处理，得到混合物一；

(8) 按质量比 1 : 2 将混合物一与无水乙醇混合，搅拌均匀后，在密闭条件和 210~230°C 下进行溶剂热处理，处理时间 18~24 小时；冷却至室温后，离心收集所得粉体，并用去离子水与无水乙醇各清洗 8 次，烘干后得到粉体一；

(9) 按质量比 10 : 1 取粉体一与过硫酸铵，混合均匀后，在密闭条件下升温至 165°C~175°C，保温 13~15 小时；冷却至室温后，将所得混合粉体用去离子水清洗 10 次，烘干后得到粉体二；

(10) 将粉体二放入坩埚，升温至 1500°C~1700°C，保温 7~9 小时；冷却至室温后，得到高导电 A 位高熵纳米金属氧化物。

3、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述步骤 (3)、(5) 中，滴加速度控制在 1 滴/秒。

4、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述步骤（6）中，剪切乳化机的转速为20000~40000转/分钟，剪切处理时间1~3小时。

5、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述步骤（10）中，升温速率为3°C/分钟。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/087934

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 31/00(2006.01)i; C01G 31/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G31/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI, CNPAT, WPI, EPODOC: 高熵, 导电, 纳米, 金属氧化物, 稀土, 镧, 钕, 钆, 铈, 钇, 钪, 钒, high entropy, +conductivity, nano+, metal oxide?, rare earth, La, lanthanum, Gd, gadolinium, Er, erbium, Nd, neodymium, Y, yttrium, Zr, zirconium, Sn, stannum, V, vanadium

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 111533557 A (DONGHUA UNIVERSITY) 14 August 2020 (2020-08-14) description, paragraphs 0006-0029	1-5
A	CN 111807418 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 23 October 2020 (2020-10-23) entire description	1-5
A	CN 110190259 A (SICHUAN UNIVERSITY) 30 August 2019 (2019-08-30) entire description	1-5
A	CN 109762519 A (WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 17 May 2019 (2019-05-17) entire description	1-5
A	CN 111763087 A (XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY) 13 October 2020 (2020-10-13) entire description	1-5
A	US 2016201169 A1 (SCOPERTA INC.) 14 July 2016 (2016-07-14) entire description	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 September 2021

Date of mailing of the international search report

21 October 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

**China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)**

No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing

100088

China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/087934

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	111533557	A	14 August 2020	None			
CN	111807418	A	23 October 2020	None			
CN	110190259	A	30 August 2019	CN	110190259	B	15 September 2020
CN	109762519	A	17 May 2019	None			
CN	111763087	A	13 October 2020	None			
US	2016201169	A1	14 July 2016	WO	2016112210	A1	14 July 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/087934

A. 主题的分类

C01G 31/00(2006.01)i; C01G 31/02(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C01G31/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNKI, CNPAT, WPI, EPODOC: 高熵, 导电, 纳米, 金属氧化物, 稀土, 镧, 钪, 钇, 铈, 钕, 钐, 铈, 钐, 钐, high entropy, +conductivity, nano+, metal oxide?, rare earth, La, lanthanum, Gd, gadolinium, Er, erbium, Nd, neodymium, Y, yttrium, Zr, zirconium, Sn, stannum, V, vanadium

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 111533557 A (东华大学) 2020年 8月 14日 (2020 - 08 - 14) 说明书第0006-0029段	1-5
A	CN 111807418 A (浙江大学) 2020年 10月 23日 (2020 - 10 - 23) 说明书全文	1-5
A	CN 110190259 A (四川大学) 2019年 8月 30日 (2019 - 08 - 30) 说明书全文	1-5
A	CN 109762519 A (武汉理工大学) 2019年 5月 17日 (2019 - 05 - 17) 说明书全文	1-5
A	CN 111763087 A (西安交通大学) 2020年 10月 13日 (2020 - 10 - 13) 说明书全文	1-5
A	US 2016201169 A1 (SCOPERTA INC.) 2016年 7月 14日 (2016 - 07 - 14) 说明书全文	1-5

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2021年 9月 7日

国际检索报告邮寄日期

2021年 9月 28日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

王富强

电话号码 86-(10)-53962328

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/087934

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	111533557	A	2020年 8月 14日	无			
CN	111807418	A	2020年 10月 23日	无			
CN	110190259	A	2019年 8月 30日	CN	110190259	B	2020年 9月 15日
CN	109762519	A	2019年 5月 17日	无			
CN	111763087	A	2020年 10月 13日	无			
US	2016201169	A1	2016年 7月 14日	W0	2016112210	A1	2016年 7月 14日