● 前沿进展 Research Progress ●

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2025.4254

高熵氧化物纳米材料在电化学储能领域的研究进展

陆敏萱[1],袁瑞梅[2,3],徐欣畅[1],张雪琳[1],魏 葳[4],李贺军[2]

(1.西安电子科技大学 通信工程学院,陕西 西安 710071;2.西北工业大学 凝固技术国家重点实验室,陕西 西安 710072;3.西安电子科技大学 前沿交叉研究院,陕西 西安 710071;4.西安电子科技大学 宽禁带半导体器件与集成技术全国重点实验室,陕西 西安 710071)

摘 要:高熵氧化物是由多种金属或非金属氧化物以等或近等比例固溶形成的单一结构氧化物,在电化学储能领域有着广泛的应用前景。本论文介绍了高熵氧化物现有优点(鸡尾酒效应、高熵效应、晶格畸变效应等)和合成方法,其主要包括高温固相反应法、热解法、共沉淀法、溶液燃烧合成法、水热合成法,以及基于其优异性能在催化制氢、超级电容器、锂电池等电化学储能领域的应用,综述了高熵氧化物在电化学储能领域的研究进展。

关键词:高熵氧化物;电化学催化;电化学储能

中图分类号:TB34; TM912 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8365(2025)02-0120-16

Research Progress on High-Entropy Oxide Nanomaterials in the Electrochemical Field

LU Minxuan[1], YUAN Ruimei[2,3], XU Xinchang[1], ZHANG Xuelin[1], WEI Wei[4], LI Hejun[2]

(1. School of Telecommunications Engineering, Xidian University, Xi'an 710071, China; 2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 3. Academy of Advanced Interdisciplinary Research, Xidian University, Xi'an 710071, China; 4. State Key Laboratory of Wide-Bandgap Semiconductor Devices and Integrated Technology, Xidian University, Xi'an 710071, China)

Abstract: A high-entropy oxide is a single structural oxide formed from a solid solution of a variety of metal or nonmetal oxides in equal or nearly equal proportions and has wide application prospects in the field of energy. This paper mainly introduces the advantages of high-entropy oxides (cocktail effects, high-entropy effects, lattice distortion effects, etc.) and synthesis methods, which mainly include the high-temperature solid-phase reaction method, pyrolysis method, coprecipitation method, solution combustion synthesis method, and hydrothermal synthesis method, and on the basis of their excellent performance in catalytic hydrogen production, supercapacitors, lithium batteries and other electrochemical energy storage applications. The research progress on high-entropy oxides in the field of electrochemical energy storage is reviewed.

Key words: high-entropy oxide; electrochemical catalysis; electrochemical energy storage

随着工业和科技的发展,电力需求指数上升。目前,大部分电力仍是由化石燃料供给,然而,化石燃料的燃烧将导致了严重的环境问题。加大可再生能源的利用可在一定程度上缓解能源短缺,但不稳定的能源供应将不可避免地阻碍其实际应用。因此,在不久的将来,更高效的储能系统至关重要,这在很大程度上取决于功能材料的发展[1]。对此,基于熵稳定理论的高熵合金及其衍生物以优异的电化学活性和稳定性为开发高效耐用的新能源材料提供了一种解决方案[2]。高熵氧化物(high-entropy oxides,

收稿日期:2024-12-16

基金项目:凝固技术国家重点实验室开放课题(SKLSP202317);陕西省自然科学基础研究计划(2024JC-YBQN-0571);陕西省重点研发计划(2018ZDXM-GY-142)

作者简介:陆敏萱,2005年生,本科生.研究方向为高熵氧化物纳米材料.Email: 23012100039@stu.xidian.edu.cn

通信作者:袁瑞梅,1992年生,博士,硕士生导师.研究方向为纳米材料及其功能化研究.Email: rmyuan@xidian.edu.cn

引用格式:陆敏萱,袁瑞梅,徐欣畅,张雪琳,魏葳,李贺军.高熵氧化物纳米材料在电化学储能领域的研究进展[J].铸造技术,2025,46(2):120-135.

LU M X, YUAN R M, XU X C, ZHANG X L, WEI W, LI H J. Research progress on high-entropy oxide nanomaterials in the electrochemical field[J]. Foundry Technology, 2025, 46(2): 120-135.

中国知网 https://www.cnki.net

HEOs)是由 5 种或 5 种以上的金属或非金属氧化物以等摩尔或近摩尔比相互固溶形成的单项结构稳定固溶体,其相空间巨大,元素周期表中的 75 种阳离子可组合成超过 1 700 万种可能[3]。这些组合可以根据不同应用需求进行调整,通过调整其组成元素产生独特的功能特性,如储氢[4]、储能[5]和催化[2]等。例如, 其中岩盐结构的 HEOs 是最早和最广泛研究的类型,它显示出典型的熵驱动相稳定效应,并且用作储锂阳极,具有比传统氧化物更高的循环性能和效率[5];由于熵稳定效应,层状结构 HEOs 可用于钠/锂储存的高性能阴极[6]。此外,HEOs 在容量大、潜力大的超级电容器中也表现出了优异的性能[7]。因此,探索高熵化合物在电化学领域的应用不仅可以引领电化学储能的新发展方向,也进一步拓展了高熵氧化物在更多领域的应用。

1　高熵氧化物的基本背景

广义高熵概念在 2004 年被首次提出, 并在2015 年被首次引入氧化物[3],高熵合金被定义为一种至少含有 5 种金属元素; 每种元素的原子百分比在 5%~35%之间的合金。经过相关学者的研究,高熵合金逐渐转变为一种基于构型熵的合金概念,即根据构型熵(ΔS_{conj})公式[8]:

$$\Delta S_{conj}=R\Sigma C_i\ln C_i \tag{1}$$

若 $\Delta S_{conj}<0.69R$, 则为低熵化合物; 若 $0.69R<\Delta S_{conj}<1.61R$,则为中熵化合物;若 $\Delta S_{conj}>1.61R$,则为高熵化合物。

在高熵概念中,随机固溶体的构型熵完全取决于掺入元素的种类数量,即式(2),其中 n 为体系中元素种类的数量。基于吉布斯-亥姆霍兹方程,即式(3),混合体系的焓和熵之间存在着竞争关系,若 $T\Delta S_{混合}$不小于 $\Delta H_{混合}$,体系将保持稳定,且随着构型熵的提高,$\Delta G_{混合}$负值越大,稳定性也越好。因此,相比于传统多元金属氧化物,具有高熵的氧化物体系在理论上拥有更好的晶体结构稳定性(高熵效应)[9]。

$$\Delta S_{conj}=R\ln n \tag{2}$$

$$\Delta G_{混合}=\Delta H_{混合}-T\Delta S_{混合} \tag{3}$$

多种元素的相互作用引起的晶格畸变和混合效应也将从多个维度影响材料的性能,继而产生令人期待的效果(鸡尾酒效应)[10],虽然元素之间的局部相互作用无法单独确定,但合并后的结果通常反映在新的全局属性中。Sarkar 等[9]将(CoCuMgNiZn)O 用作锂电池电极材料时发现,仅仅是微米级晶粒便表现出了极好的容量特性,细化粒径将在此基础上进一步提高储能效能[11]。此外,Bérardan 等[12]合成了单相的岩盐结构$(CoMgCuNiZn)_{1-x-y}Ga_xA_yO$(A=Li, Na, K)高熵氧化物,氧空位的存在使其具有超快速的离子电导率和迁移率, 该特性通常意味着更快的反应动力学和更好的电化学性能。相对于低熵或中熵氧化物,高熵氧化物体系的热力学稳定性更好,在电化学循环过程中,晶体结构框架被保留,氧化还原反应的产物被困在晶体结构框架内,因此其体积膨胀小,延长了使用寿命(图 1a)[9]。将高熵氧化物与对应的三元过渡金属氧化物进行对比,在离子嵌入/脱出过程中, 三元过渡金属氧化物中只有部分金属离子参与了电荷补偿,诱导了局部的相变,导致稳定性下降;而高熵氧化物在熵值的作用下,晶格体系更稳定,表现出更好的循环稳定性和速率性能(图 1b)[10]。然而,同样是在稳定性和可靠性的研究中,Wang 等[13]发现,Li(CoNiAlMnZn)O 中掺入少量 Na 之后,体系的电化学性能虽然有显著提高, 但是阳离子紊乱却引起了不可忽视的容量衰减(图 1c)。因此,为了更好地发挥高熵氧化物的优势并拓展其应用领域, 优化高熵氧化物的元素分布和晶体结构,研究其组分、结构、电化学性能之间的协同调控机制, 发展高熵氧化物的“形性”调控策略至关重要。可见,高熵氧化物在空间结构方面具有显著优势, 在高熵效应和鸡尾酒效应共同作用下, 高熵氧化物具有更高的设计灵活性、优化的性能、稳定的结构以及广泛的应用潜力,使其成为材料科学和工程领域备受关注的研究热点。

高熵氧化物的引入推动了材料设计的创新,为开发先进的无机化合物提供了新思路。定制化学组成和晶体结构展现出前所未有的性能, 为各领域带来了新的发展机遇。在能源存储、转换和电子领域,高熵氧化物具有广泛的应用前景, 并已在锂离子电池、超级电容器和固态电解质等领域取得突破[8-9, 14]。因此,面对能源危机,高熵氧化物在材料科学和能源领域的研究和应用具有巨大潜力, 为未来科技创新和产业发展带来新的希望。

2　高熵氧化物纳米材料合成方法

从熵稳定的概念出发到高熵氧化物的成功合成,制备方法起着关键作用。不同的合成方法对产物的微观结构、性能参数、结构稳定性等都会产生显著影响,即便合成方法相同,精细调控实验参数对于优化产物结构和性能也是极为必要的。例如,固态反应合成方法工艺简单、可扩展性强,但部分氧化物前驱体具有较高熔点, 在固相反应过程中可能会产生偏析现象造成产物中的元素分布不均、进而影响其物

中国知网　https://www.cnki.net

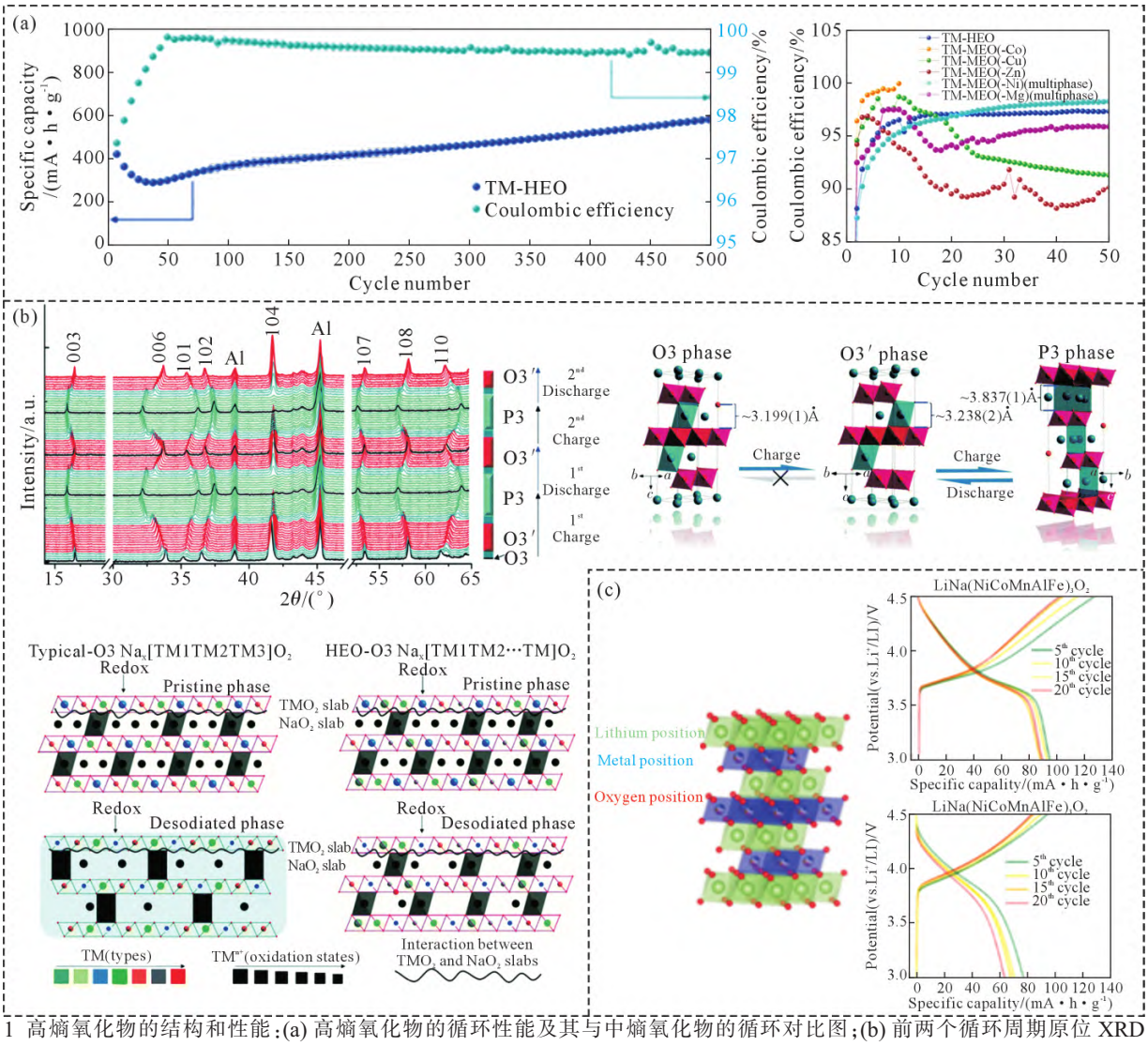

图 1 高熵氧化物的结构和性能:(a) 高熵氧化物的循环性能及其与中熵氧化物的循环对比图;(b) 前两个循环周期原位 XRD 图谱,相应的晶体结构演化,和高熵氧化物结构转变的示意图;(c) 引入钠导致容量衰减[9-10, 13]

Fig.1 Structure and properties of high-entropy oxides: (a) cycling performance of high-entropy oxides and comparison with medium-entropy oxides; (b) in situ XRD spectra of the first two cycling cycles, corresponding crystal structure evolution, and schematic of structural transformation in high-entropy oxides; (c) capacity decay caused by the introduction of sodium[9-10, 13]

理化学特性[15];溶胶–凝胶法可以更好地控制均匀性和纳米结构的形成,但前驱体成分和热处理工艺直接影响产物的元素分布状态和致密化程度[16]。此外,反应参数例如时间、温度等作为最直观的参数,对高熵产物的微观结构影响显著,开发不同构型熵体系需要对反应参数进行精细调控,例如,温度较低或反应时间较短会导致不完全反应,更高的温度和更长的时间通常有助于提高扩散程度和固溶均匀度。因此,研究人员尝试多种制备技术,力求确定高熵体系的理想反应条件,以针对特定应用定制高熵氧化物的微观结构和性能;通过阐明制备方法的作用机理及其对产物结构和性能的影响,加速开发具有针对各种技术应用定制功能的新材料。目前常用的反应有[17]固相反应法(solid-state reaction, SSR)、先进烧结技术、溶液燃烧法(solution combustion, SC)、喷雾热解法(spray pyrolysis, SP)、共沉淀法(co-precipitation, CP)、水热合成法(hydrothermal synthesis, HS)等。

2.1 固相反应法

固相反应合成方法的反应物均为固体、反应过程中不使用溶剂的合成方法,具有高选择性、高产率和简单的工艺流程等优点。该方法通过固体界面的晶体形核和生长,可生成大量的复合氧化物,如含氧酸盐类、二元或多元陶瓷化合物等,由于该方法成本低、产量大、制备工艺简单,至今仍是高熵氧化物常用的制备方法,具体流程如图 2b 所示[18]。2015 年,Rost 等[3]首次研制出岩盐型 HEOs,在合成温度升高至 700 ℃可观察到两个突出的相,即岩盐和铁铁矿,其中,铁铁矿相分数随着固相反应温度的升高而降低,并在 850 和 900 ℃之间完全转化为单相岩盐,除此之外没有额外的峰,背景低而平坦;同时,该热力学过程驱动的多相与单相间的转变是可逆的。此外,为了优化产物的性能,学者们也在传统固相反应的

中国知网 https://www.cnki.net

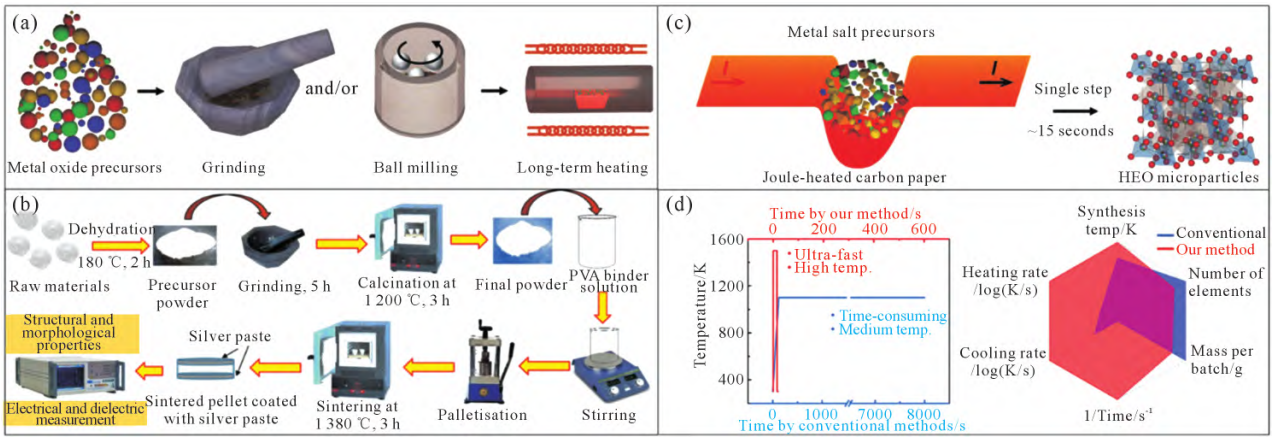

图 2　固相反应法制备方法：(a) 高温固相反应合成高熵氧化物的基本流程；(b) 固相反应合成高熵氧化物示例；(c) 焦耳热辅助固相反应合成高熵氧化物；(d) 焦耳热辅助固相反应与传统高温固相反应对比[18-19]

Fig.2　Solid-state reaction preparation methods: (a) basic process of high-temperature SSR for synthesizing high-entropy oxides; (b) example of SSR for synthesizing high-entropy oxides; (c) Joule heating-assisted SSR for synthesizing high-entropy oxides; (d) comparison between Joule heating-assisted SSR and traditional high-temperature SSR[18-19]

基础上尝试改进。Dong 等[19]在传统的固相合成法的基础上，发明了一种基于焦耳加热合成元素均匀分布的 HEOs 微粒的方法，通过控制前体的松散程度和反应进行的时间有效地优化了产物性能。

2.2　先进烧结技术

传统的烧结方法，是指紧密堆积的粉体在高温热驱动力的作用下，通过原子扩散排出晶粒间的气孔从而致密化的过程。在高温条件下，原子扩散作用在帮助材料致密化的同时，会不可避免地导致晶粒长大现象。对于多晶材料，高密实度意味着更好的力学性能，而晶粒长大则会造成材料性能的劣化，影响材料的应用。长时间的高温烧结也导致能耗较高。为追求时间更短、温度更低的高熵氧化物工艺，高温烧结也是一种常用方法，并在传统高温烧结的基础上发展出了更先进的烧结技术，如放电等离子烧结、反应闪烧、超快高温烧结和振荡压力烧结等先进烧结技术逐渐应用于陶瓷的制备[20-22]。相比于传统热烧结，先进烧结技术能够使烧结时间大大缩短，烧结温度显著降低，产物性能得到提高。其中，放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)和反应闪烧(reactive flash sintering, RFS)使用较为广泛。

闪烧(flash sintering)技术是一种新型电场辅助烧结方法。2010 年，Cologna 等[23]将氧化锆陶瓷坯体通过两根铂丝悬吊在立式管式炉的热区处，铂丝将样品与电源连成回路。通过在 850 ℃的温度下对样品两端加大于 40 V/cm 的电场，使样品因焦耳热效应迅速升温，同时发出亮光形成“闪光”，在几秒钟之内完成致密化。由于反应物同时受到电场和热场的作用，当电场达到特定阈值时，流过样品的电流会因热失控而迅速增加，如图 3a。发生快速电流上升的温度称为临界温度，通常低于传统烧结所需的温度[24]。该技术已被用于合成高熵氧化物陶瓷，该方法被证明能够促进阳离子扩散，并在短时间内加速理想构型的形成[24-26]。Wang 等[24]通过 RFS 技术成功合成了 $Sr(Ti_{0.2}Y_{0.2}Zr_{0.2}Sn_{0.2}Hf_{0.2})O_{3-x}$，将反应时间从传统烧结工艺所需的 10 h 缩短到仅 1 min。RFS 依靠电流来加热样品，其主要优点是反应快、能耗低。然而，由于热量调控困难，该工艺很难获得均匀的微观结构[26]。

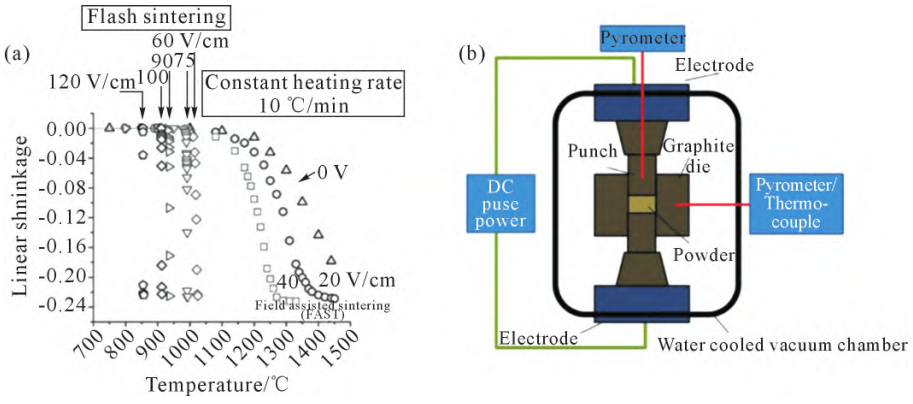

图 3　离子烧结法：(a) 直流电场提高了烧结速率；(b) SPS 工艺方法示意图[23,27]

Fig.3　Ion sintering method: (a) DC electric field enhancing the sintering rate; (b) schematic of the SPS process[23,27]

中国知网　https://www.cnki.net

放电等离子烧结通常也称为场辅助烧结技术，代表了一种采用低压直流脉冲电流和压力辅助系统烧结样品的合成技术[25,27]。在烧结过程中，样品快速均匀加热，有利于高密度高熵材料的形成。系统的整体操作如图 3b 所示[27]。烧结过程实现了高达 1 000 ℃/min 的加热速率，显著缩短了烧结过程的整体持续时间。在标准模式下，冷却速率可以达到 150 ℃/min，若结合主动冷却，该速率可以进一步提高到 400 ℃/min[28]。Biesuz 等[29]使用 SPS 技术成功合成了 $Sr(Zr_{0.94}Y_{0.06})_{0.2}Sn_{0.2}Ti_{0.2}Hf_{0.2}Mn_{0.2})$-$O_{3-x}$ 高熵氧化物，Lin 等[30]采用 SPS 方法合成了 $Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}$-$Zn_{0.2}O$，并通过优化工艺参数，提高了氧化物的稳定性。SPS 的优势包括加热速率快、烧结时间短、微观结构可调控等，与传统烧结技术相比，SPS 能在较低温度下实现高质量烧结[27]，但这种方法的大规模应用仍然存在挑战[16]。

2.3 溶液燃烧法

溶液燃烧法是近年来迅速发展的一种无机材料制备方法，采用液相配料，并利用自身燃烧放热使反应自发进行，具体流程如图 4a 所示[31]。该方法通过控制燃烧温度可以在更短的时间内产生亚稳相，这些亚稳相具有良好的物理和化学性质，从而在特定应用中显示出潜在的优势[32]。该方法制备出的产物具有纯度高、元素分散性好、化学均一度高、粒径细等特点[33]。其主要步骤包括配制溶液、燃烧合成、收集产物等(图 4d)。溶液燃烧反应是一种快速的化学过程，能够在短时间内产生高纯度的氧化物，因此该方法在时间和能耗方面的优势显著。此外，这种方法所需的设备简单且成本效益高，同时能够确保原料达到分子水平混合，产物实现化学计量配比[33]。Mao 等[34]以等摩尔量的 $Ni(NO_3)_2$、$Zn(NO_3)_2$、$Co(NO_3)_2$、$Cu(NO_3)_2$、$Mg(NO_3)_2$ 为原料、甘氨酸为燃料，将其溶于一定量的蒸馏水或乙醇溶液中，搅拌均匀得到前驱体溶液，烘干后在管式炉中煅烧，得到平均粒径为 43 nm 的岩盐型HEOs 纳米晶粉体(CoCuMgNiZn)O (图 4b)。随着合成温度升高，体系中的的相会逐渐变得纯净 (800 ℃时尖晶石相 Co_3O_4 消失，825 ℃时纤锌矿相 ZnO 消失，850 ℃时黑铜矿相 CuO 消失)，当燃烧温度高于 850 ℃时完全转化为单相岩盐结构(图 4c)。然而，由于燃烧过程是自发进行的，一旦反

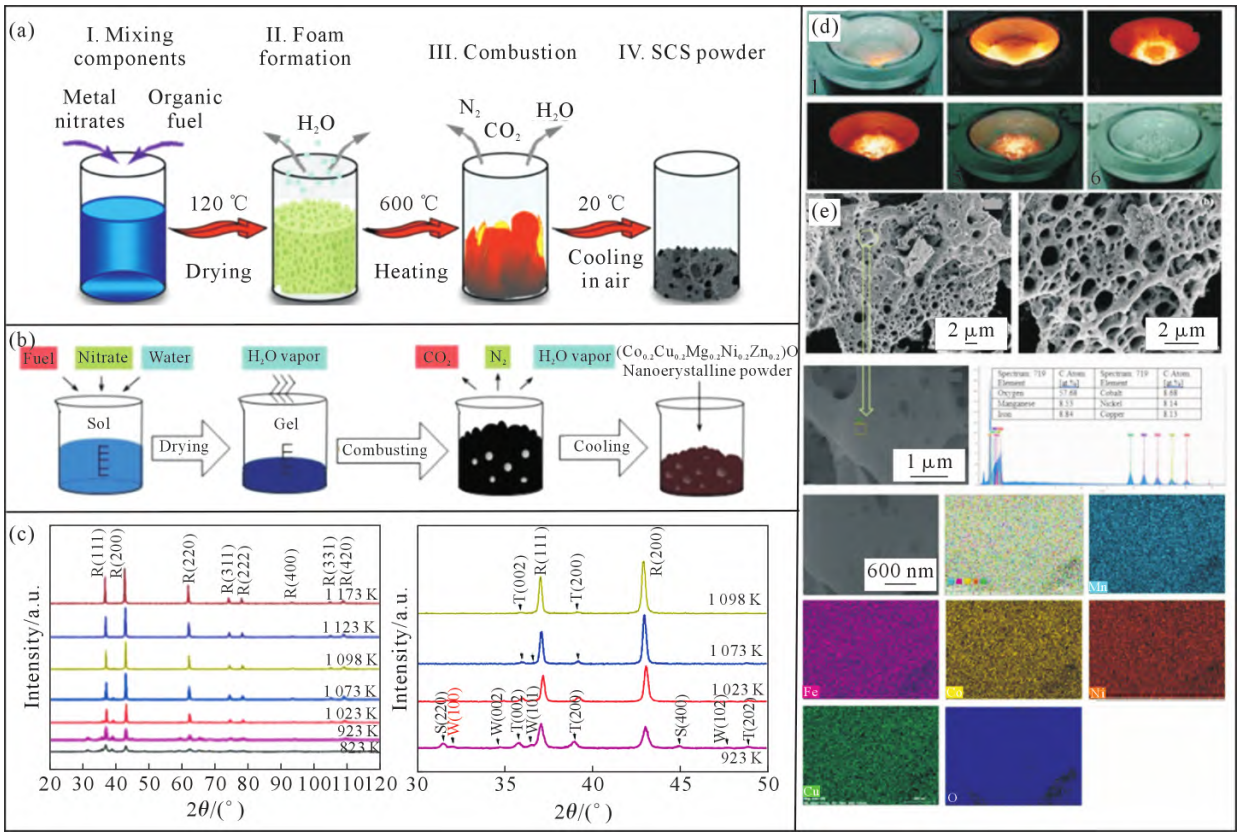

图 4 溶液燃烧法制备高熵氧化物：(a) 溶液燃烧法工艺过程示意图；(b) (CoCuMgNiZn)O 制备过程示意图；(c) 产物成分随温度变化的 XRD 谱；(d) 溶液燃烧法制备过程照片；(e) 通过前驱体制备工艺优化，通过溶液燃烧发制备的 HEOs 的 SEM 照片和成分分布[31,33-34,36]

Fig.4 Solution combustion method for synthesizing high-entropy oxides: (a) schematic of the SC process; (b) schematic of the synthesis process for (CoCuMgNiZn)O; (c) XRD spectra showing the variation in product composition with temperature; (d) photograph of the SC synthesis process; (e) SEM images and elemental distribution maps of HEOs synthesized via the SC method optimized by the precursor preparation process[31,33-34,36]

中国知网 https://www.cnki.net

应开始，外部能量干扰产生的影响有限，导致反应过程缺乏控制，这种固有特性使 SC 过程的调节和操纵变得复杂，在反应过程和产物的调控方面带来了挑战[35]。Sydinyan 等[36]采用溶液燃烧法合成了(MnFeCoNiCu)$_3$O$_4$，尝试通过对前驱体结构的优化对调控高熵氧化物产物的微观结构(图 4e)。

2.4　喷雾热解法

喷雾热解法是一种被广泛用于高熵氧化物制备的高效方法，因其能够实现组分的均匀分布并制备具有纳米级尺度的粒子而备受关注[37]。该方法是利用液相前驱体溶液通过雾化器产生细微液滴，在高温环境中进行快速热解，瞬间完成化学反应和结晶过程并形成高熵氧化物，具体过程如图 5a[38]。Phakatka 等[39]运用喷雾热解法制备了单相固溶体的高熵氧化物(MnFeNiCuZn)$_3$O$_4$(图 5b)，并用能量色散 X 射线光谱分析，展示了单个 HEOs 纳米颗粒中氧化物形式的 5种金属元素具有预想中的高熵构型；Zheng 等[40]利用火焰喷雾热解法一步制备了具有单相尖晶石结构的(CrMnFeCoNi)O_4，并进一步探讨了火焰参数对纳米颗粒粒径及氧空位调控的影响，减少粒径并增加氧空位后材料的催化性能上显著提升。Bian[38]和 Brandt[41]等用喷雾热解法分别合成了高熵氧化物 [(FeCoNiMn)$_{1-x}$Na$_x$]$_3$O$_4$ 和(ZnNiMnFeTi)$_3$O$_4$(图 5c)，并通过性能测试验证其在电极应用方面具有良好的可靠性、反应可逆性和结构稳定性，体现了高熵氧化物的熵稳定效应特性。高熵氧化物纳米颗粒的合成面临诸如工艺复杂性、成本控制、形貌定制及可扩展性等多重挑战，而喷雾热解法因其操作简便、快速且高效的特性，在克服这些制备难题方面展现出一定优势。

2.5　共沉淀法

共沉淀法是一种基于沉淀反应的湿化学制备技术[42]。在高熵氧化物纳米材料的制备中，共沉淀法通常通过将多种金属盐溶解于去离子水或无水乙醇中制备前驱体溶液，随后与沉淀剂(如氨水、尿素等)混合，通过调节 pH 值、搅拌速度和滴加速度等关键参数来精确控制纳米产物的粒径、形貌及性能。目前，已有研究采用共沉淀法制备多种高熵氧化物。这些方法不仅提高了合成效率，还节省了能源。Shaw 等[43]利用微波辅助共沉淀技术合成了纳米晶等原子尖晶石高熵氧化物(AlCoFeMnNi)$_3$O$_4$。这种 500 ℃煅烧后形成空间群的单相立方尖晶石结构 *Fd*-3*m* 在高温下具有结构稳定性。Talluri 等[44]率先采用反向共沉淀方法合成了球状 (CoCrFeMnNi)$_3$O$_4$ 尖晶石纳米颗粒，用作超级电容器电极材料。共沉淀法作为一种高效的材料合成与调控技术，在高熵氧化物纳米材料制备中展现了显著优势。通过精准调控反应条件和产物特性，不仅可提升制备效率，还推动了高熵氧化物在储能、催化等领域的广泛应用[45-46]。

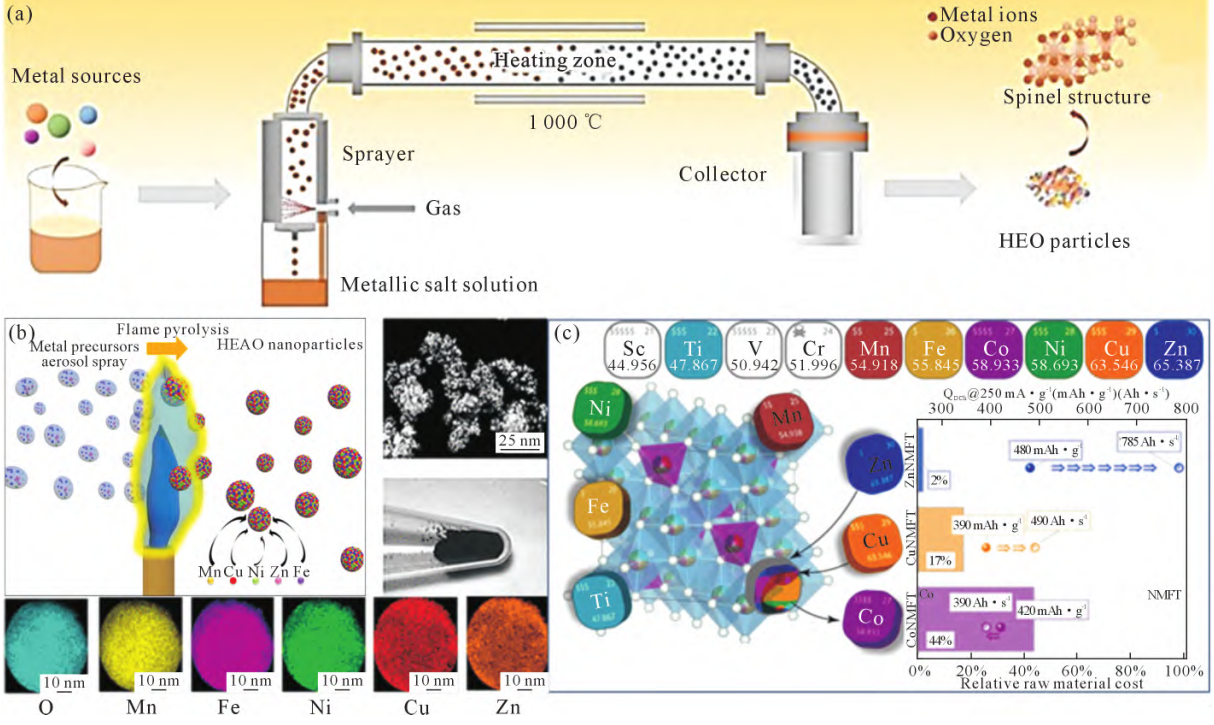

图 5　喷雾热解法制备高熵氧化物：(a) 喷雾热解法示意图；(b) (MnFeNiCuZn)$_3$O$_4$ 合成及结构示意图；(c) 多种 NiMnFeTi 基高熵氧化物合成工艺及电化学性能[38-39,41]

Fig.5　Spray pyrolysis method for synthesizing high-entropy oxides: (a) schematic of the SP method; (b) synthesis and structural schematic of (MnFeNiCuZn)$_3$O$_4$; (c) SP and electrochemical performance of various NiMnFeTi-based high-entropy oxides[38-39,41]

中国知网　https://www.cnki.net

2.6 水热合成法

水热合成法是一种在高温高压水溶液体系中进行材料合成的湿化学方法，广泛用于制备高熵氧化物。水热合成高熵氧化物的工艺通常包括以下步骤：元素筛选、前驱体溶液的制备、矿化剂的加入、pH 值调控、水热反应、冷却与清洗、干燥和后续热处理。在某些情况下，高温处理可能会导致产物性能退化，因此低温水热合成法被提出可作为替代方案[47]。Wang 等[24]先在低温条件下合成了高熵氧化物。他们通过溶剂热合成结合后续退火的策略，利用原子半径和溶解度符合实验要求的 Co、Cu、Fe、Mn 和 Ni 阳离子作为前驱体，在 400 ℃下进行热解，成功制备了尖晶石结构的小型高熵氧化物，该材料表现出优异的水分解催化性能。在以过渡金属氧化物(TMO_x)为反应物，并以 NaCl-KCl 为反应介质的熔盐淬冷法实验中，研究发现升高温度会引起特征峰的偏移。通过综合分析，确定最佳合成条件为反应温度 850 ℃和保温时间 3 h。Hota 等[47]通过一步水热工艺将多个金属离子合理设计成高熵氧化物电极材料(图 6a)，这种低温合成的材料具有较大的比表面积，且能提供更高的电化学活性位点，在析氧反应中展现出来了良好的电化学性能。过渡金属的高熵氧化物被认为是锂电池负极材料的潜在候选者，但其实际应用仍受限于能量密度等性能上的不足[48]，这项研究较好地改善了这一缺点。此外，Colombo 等[49]利用微波辅助水热合成法开发了一种高熵氧化物基双涂层阴极，用于高稳定性的锂硫电池。他们通过快速高效的微波辐照技术合成高纯度 HEOs 粉末，并在 930 ℃下进行后续热处理，显著提升了电池的循环稳定性与性能。水热合成法因其可在温和条件下调控晶体形貌和尺寸，在难以通过其他方法合成的材料(如晶体材料和纳米材料)制备中展现了独特优势[50-51]。Karami 等[52]使用简单的水热合成方法，将原料在 140 ℃的高压釜中保持 5 h，离心后烘干，再将干燥的粉末在 900 ℃的温度下进行 2 h 的热处理，制备出$(CrNiFeMnZn)_3O_4$纳米颗粒并将其用作离子锂电池中的游离钴负极(图6c)，该 HEOs 电极在 500 mA/g 的电流密度下显示出 530 mAh/g 的高可逆容量，在 500 次循环后具有 99%的优异循环稳定性。此外，水热合成法还可根据反应条件实现对产物形貌、尺寸及性能的精准调控，在制备高性能催化材料、电极材料以及储能材料方面具有巨大潜力。未来，随着对反应机理的深入研究和工艺参数的优化，水热合成法有望在高熵氧化物的工业化生产中发挥更重要的作用。

3 电化学领域应用

3.1 电催化

高熵氧化物作为新兴的催化材料，具有高熵和协同效应，理论上可以提高催化的活性、稳定性和耐久性[54]。析氧反应(oxygen evolution reaction, OER)和氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)是电催化领域涉及 HEOs 的主要电化学过程[55-57]。OER 和 ORR 也是各种能量转换技术的核心，例如燃料电池、金属–空气(金属–氧气)电池和水分解等。这些电

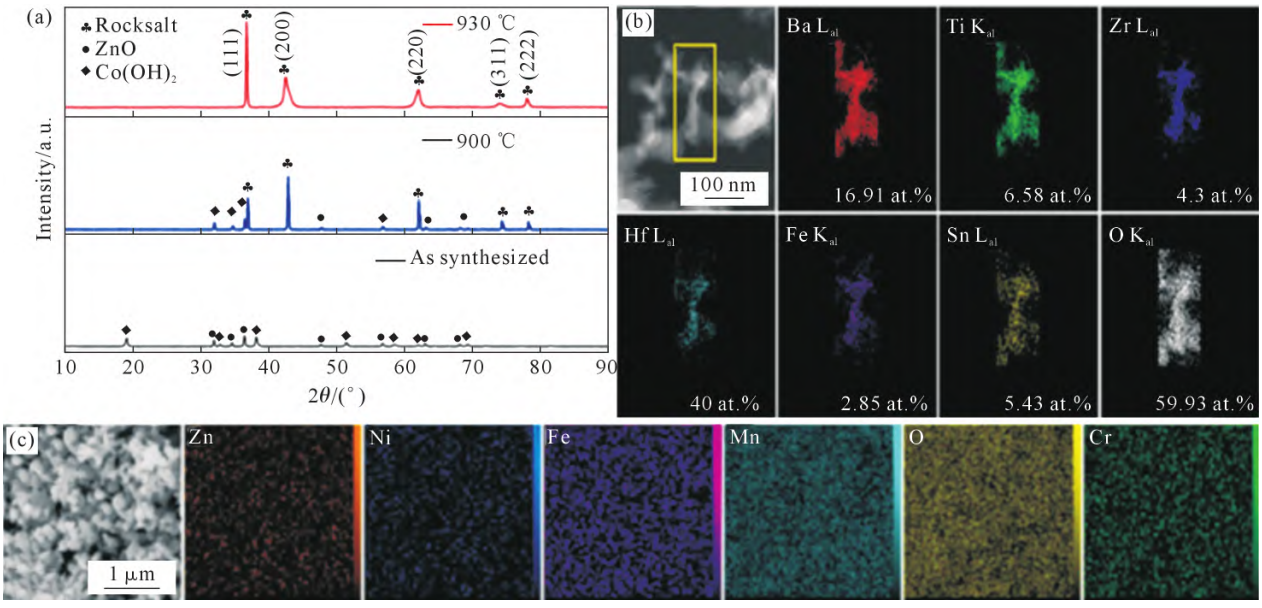

图 6 水热合成法制备高熵氧化物：(a) 130 ℃微波辐照 1 h(黑色)、900 ℃空气煅烧(蓝色)、930℃空气煅烧(红色)后得到的样品进行 XRD 分析；(b) EDS 图；(c) $(CrNiFeMnZn)_3O_4$ 纳米颗粒的元素分布[47,52-53]

Fig.6 Hydrothermal synthesis method for preparing high-entropy oxides: (a) XRD analysis of samples obtained after microwave irradiation at 130 ℃ for 1 h (black), air calcination at 900 ℃ (blue), and air calcination at 930 ℃ (red); (b) EDS maps; (c) elemental distributions of $(CrNiFeMnZn)_3O_4$ nanoparticles[47,52-53]

中国知网 https://www.cnki.net

化学能量转换系统的效率受到反应动力学缓慢的严重阻碍，需要开发新型高效的电催化剂以克服能量障碍。HEOs 在 OER 和 ORR 方面的研究引起学者们越来越多的关注。

由于 OER 动力学缓慢[58],HEOs 中的相似晶体位点上存在多种不同的金属，由此会带来一定程度的晶格畸变,缺陷的引入提高了电子电导率,这有利于电催化活性提升[59];此外,多金属阳离子在费米能级提供不同的 d 带填充，致使吸收分子和活化分子的能带轨道在一定程度上可调，从而加快反应动力学。OER 工艺中应用的 HEOs 的主要金属成分是Fe、Co 和 Ni,以及一些其他常见元素,如 Cu[60]、Mn[61]、Nb[62]、Cr[63]、La[55]等。不同的元素和离子价态在 OER 过程中呈现出不同的过电位,OER 过电位是影响 OER 活性的关键特征,较低的过电位通常会有较高的 OER 活性。与 Ni、Fe 等阳离子相比,Co^{3+} 位点在降低 OER 过电位方面更有效[64]。Nguyen 等[55]制备了具有超高 Co^{3+}/Co^{2+} 原子比的 $La(CrMnFeCo_2Ni)O_3$ 钙钛矿 HEOs，在 10 mA/cm² 的电流密度下 OER过电位低至 325 mV,如图 7a~c 所示。此外,他们发现 Co^{3+}/Co^{2+} 为 2、Mn^{4+}/Mn^{3+} 为 1.55 时对提高 OER 活性最有效。除了元素影响外,HEOs 的微观形貌是影响电催化性能的另一重要因素。He 等[64]采用低温溶液燃烧法合成$(FeCoNiCrMn)_3O_4$,多孔的微观结构特性(图 7d~e)使其具有良好的电化学活性,电流密度为 10 mA/cm² 时的过电位为 275 mV,塔菲尔斜率为 50.27 mV/dec，在碱性条件下的催化性能超过了商业 RuO^2 催化剂。Wang 等[64]采用水热法合成的 CrMnFeCoNi-HEO 纳米球表面有丰富的纳米片 (图 7g~h),该结构在电流密度为 10 mA/cm² 时的过电位为 243 mV,塔菲尔斜率为 32.3 mV/dec。除此之外,Liu 等[66]利用金属有机框架(metal-organic framework, MOF)合成了MnFeCoNiCu-HEO、具有纳米片结构的高熵氧化物纳米材料,其微观结构可控性强,同时也呈现出优异的电化学性能，在电流密度为 50 mA/cm² 时的过电位为 266 mV,远低于 IrO_2/RuO_2,塔菲尔斜率为 43.9 mV/dec。

HEOs 在 ORR 中也有应用。铂基纳米材料因其对 ORR 的优异催化活性而成为最先进的电催化剂。然而,由于其成本高,大多数应用都受到了严重阻碍。在过去的几十年里,大量的研究工作致力于开发替代材料，在保持甚至提高催化活性和耐用性的同时,降低贵金属负载量或探索无贵金属的电催化剂。HEOs 独特的高熵效应使其具有良好的耐腐蚀性[14],应用于 ORR 时具有良好的耐久性,因此在 ORR 应用中有良好的应用前景。Li 等[56]利用焦耳热在碳基低上合成 $(HfZrLaVCeTiNdGdYPd)O_{2-x}$ 10-HEO 在 ORR 应用时具有良好的催化活性(图 7i~l)。在该催化剂中,Pt 是提供了主要的活性位点，其他的元素加入通过协同效应和高熵效应，使催化剂具有更好的催化活性和稳定性:其半波电位为 0.82、0.85 V 时的电流密度为 0.49 Amg/Pd，远高于商用 Pd/C (0.13 Amg/Pd)。Yu 等[67]采用共沉积法合成无贵金属的高熵氧化物 AlNiCoFeCrMoV-HEO,该 HEOs 具有良好的电催化活性：起始电位和半波电位分别为 1.02 和 0.89 V,优于基准 Pt/C 催化剂的性能 (起始电位 0.93 V,半波电位 0.81 V)(图 7m~n)。该 HEOs 晶格中高度分散的阳离子促进了表面氧空位迁移，提高了电催化活性,从而使电极表现出良好的 ORR 性能。

电催化水分解是未来产生清洁能源的一种有前景的方法,该过程包含析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)。然而,对HER 过程机理进行详细研究的高熵材料主要是高熵合金，大多数关于高熵氧化物的研究都集中在 OER 过程的机理上,HER 过程仍有待进一步挖掘。

3.2 锂电池

鉴于 HEOs 拥有诸多独特性质，像晶格畸变效应、缓慢扩散效应以及鸡尾酒效应等,近些年研究人员研发了一系列 HEOs，并将其用作锂电池正负极材料,部分 HEOs 表现出了卓越的电化学性能。

当前，在锂离子电池负极材料的商业应用领域中,嵌入型负极(各类碳材料)占据主导地位。对于商业负极而言,碳基负极具有循环稳定性佳、成本低、环境友好等优势。不过,其嵌锂电位较低,这或许会致使金属锂在其表面沉积,进而引发安全性问题。此外,该类材料的理论嵌锂容量相对较低(372 mAh/g),难以满足对高能量密度电池不断攀升的需求[68]。HEOs 独特的结构和成分特点为解决传统负极材料面临的问题提供新的思路。例如,HEOs 具有较高的理论比容量，这得益于其复杂的晶体结构和多种金属元素的存在,在锂离子嵌入和脱出过程中,不同金属元素与锂离子之间的相互作用可能会产生特殊的电化学性能[69]。Patra 等[70]通过水热法成功制备了单相无钴高熵尖晶石氧化物$(CrNiMnFeCu)_3O_4$,在电流密度 2 000 mA/g 时表现出 480 mAh/g 的高倍率比容量,400 次循环后比容量几乎没有衰减。Qiu 等[71]利用传统球磨混粉和后续固相烧结的方式制备出了同时满足高容量和循环性能优异的尖晶石结构型高熵氧化物负极材料。与此同时,Nguyen 等[72]首次利用表面活剂辅助水热的方法制备出了一种纳米尺度的

中国知网 https://www.cnki.net

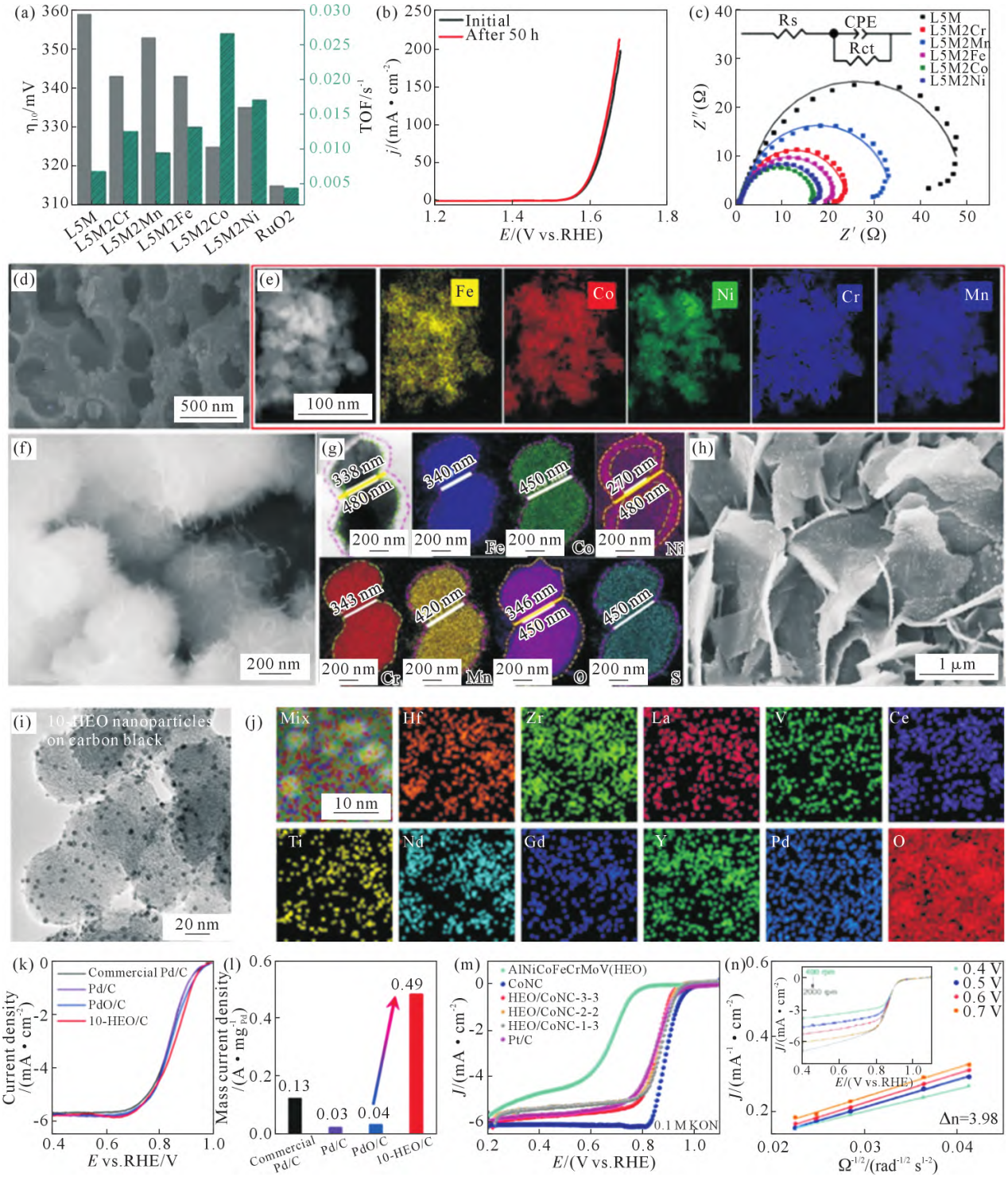

图 7 电催化领域的高熵氧化物：(a~c) $La(CrMnFeCo_2Ni)O_3$ 钙钛矿 HEOs 10 mA/cm² 时的 OER 过电位和 TOF 值，极化曲线，和 EIS 曲线；(d~e) $(FeCoNiCrMn)_3O_4$ 微观形貌及元素分布；(f~g) CrMnFeCoNi-HEO 微观形貌及元素分布；(h) HE-MOF-350-200 的微观形貌；(i~l) $(HfZrLaVCeTiNdGdYPd)O_{2-x}$ 10-HEO 微观形貌，元素分布图，扫描速率为 20 mV/s 时的 LSV 曲线，和 0.85 V(vs. RHE)时的电流密度；(m~n) AlNiCoFeCrMoV-HEO/CoNC 极化曲线和 Koutecky-Levich 曲线[55-56,64-67]

Fig.7 High-entropy oxides in electrocatalysis: (a~c) OER overpotential and TOF values at 10 mA/cm², polarization curve, and EIS curve of $La(CrMnFeCo_2Ni)O_3$ perovskite HEOs; (d~e) microstructure and elemental distributions of $(FeCoNiCrMn)_3O_4$; (f~g) microstructure and elemental distributions of CrMnFeCoNi-HEO; (h) microstructure of HE-MOF-350-200; (i~l) microstructure, elemental distributions, LSV curve at a scan rate of 20 mV/s, and current density at 0.85 V (vs. RHE) of $(HfZrLaVCeTiNdGdYPd)O_{2-x}$ 10-HEO; (m~n) polarization curve, and Koutecky-Levich curve of AlNiCoFeCrMoV HEO/CoNC[55-56,64-67]

SHEOs $(FeCoNiCrMn)_3O_4$ 负极材料。此外，高熵所引发的晶格畸变效应能够提高材料的微观力学性能。确切而言，因不同金属阳离子处于特定晶格位置，势必会造成晶体出现显著的晶格畸变，而这些由晶格畸变形成的位错与层错可以容纳更多材料在储锂期间产生的应力，进而强化材料的微观力学性能[73]。Chen[74]等聚焦于高熵氧化物作为锂离子电池负极材料的应用，通过简单的 SP 法首次合成了单相尖晶石

中国知网 https://www.cnki.net

结构的$(Ni_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.2}Fe_{0.2}Ti_{0.2})_3O_4$,并证实了其在锂离子电池中的出色表现及其能量存储机制。Duan[75]等通过SP法合成了$(FeCoNiCrMnXLi)_3O_4$(X=Cu, Mg, Zn)系列高熵氧化物,并利用原位高温X射线衍射技术分析其结构演变。结果显示,在900 ℃下合成的单相高熵氧化物,因尖晶石结构、熵主导的相稳定化效应以及氧空位的引入,具备优异的循环稳定性与倍率性能。其中,含Zn的$(FeCoNiCrMnZnLi)_3O_4$展现出更为出色的电化学性能。此外,Wang等[76]以多阳离子过渡金属基HEOs为前驱体,以LiF或NaCl为反应物,采用机械力化学方法制备了多阴离子和阳离子化合物,形成了锂化$Li(CO_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})OF$纳米颗粒。非金属元素掺杂在不影响电池容量的基础上,不仅能减少有毒昂贵金属元素的使用,还可以赋予结构优异的稳定性,从而提升循环性能。不过,要实现HEOs负极材料的实际应用,还需要克服一些技术难题,如首次库仑效率较低、倍率性能有待提高等。目前的研究正致力于通过优化材料的制备方法、调控元素组成和微观结构等手段来改善这些性能。

在锂电池正极材料方面,HEOs的多元成分和特殊结构特性为提高正极性能提供了可能。例如,一些研究尝试将高熵氧化物引入传统正极材料体系中,通过元素的多样化来改善材料的电化学性能。有学者提出一种用过渡金属选自镍、钴、铜、镁、锌、钛、锰、铁中的至少5种制备一种纳米高熵氧化物材料[77]。利用HEOs极为丰富的金属活性位点其多种金属元素的协同作用来提高活性硫的利用率,有利于提升锂硫电池的电化学性能。目前关于高熵氧化物正极材料的研究仍处于探索阶段,需要进一步深入研究其在不同充放电条件下的电化学行为,以及元素组成和结构对性能的影响机制。

除了负极材料,HEOs在固态电解质方面也有一定的研究探索。固态电解质相较于传统液态电解质具有更高的安全性和稳定性,有望应用于下一代高性能锂电池。HEOs可能通过其独特的离子传输通道和结构特性,影响锂离子在固态电解质中的传导行为。有学者制备了一种石榴石结构高熵氧化物固态电解质材料,有助于优化固态电解质与电极之间的界面阻抗,降低Li^+的迁移活化能,有效提高石榴石结构高熵固态电解质材料的离子电导率[78]。目前HEOs固态电解质的离子电导率仍有待进一步提高,且制备工艺相对复杂,成本较高,限制了其大规模应用。未来研究需在材料设计、制备技术优化等方面取得突破,以推动HEOs在固态锂电池中的应用。

HEOs在锂电池领域的应用研究虽然取得了一定的进展,但仍面临诸多挑战,如性能优化、制备工艺改进和成本控制等。随着研究的不断深入,有望为锂电池技术的发展带来新的突破。

3.3 超级电容器

储能设备是能源战略的重要组成部分,超级电容器作为一种新型的储能装置,具有比电容大、充放电速度快、使用寿命长等优点[79-80]。这些优势使其成为未来便携式电子产品、电动汽车和电网级存储领域的关键使能技术[81-82]。

众所周知,电极材料是影响超级电容器[83-84]电化学性能的关键因素之一。HEOs的熵稳定效应在电荷存储容量、循环稳定性等电化学性能方面具有显著的优势。HEOs的电化学性质依赖于其中金属阳离子的种类,因此通过调整元素成分,可以有效地调控其电化学性能[85]。其主要优势在于熵稳定效应,以及晶体结构中不同金属阳离子的存在与相互作用,这些因素共同作用,赋予HEOs定制化的电化学性质。

近年来,高熵氧化物由于其独特的结构和性能[86-87],其在超级电容器中的应用越来越多。Talluri等[44]采用反共沉淀的方法合成了第一个尖晶石$(CrMnFeCoNi)_3O_4$纳米颗粒基超级电容器电极材料,这是第一个关于在超级电容器中部署原始尖晶石型HEOs纳米颗粒的报告,它为进一步探索其他HEOs开辟了可能性。Yang等[88]采用溶胶–凝胶法低温合成了多孔尖晶石相高熵氧化物$(Cr_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})_3O_4$。这种HEOs通过多金属协同效应及晶格畸变抑制阳离子有序性,提升了Li^+迁移效率,同时,其多孔结构增强电解质传输并缓解体积膨胀。作为锂离子电池负极,HEO-450电极在1 A/g下循环1 000次后容量保持1 022 mAh/g,30 A/g高倍率下仍达220 mAh/g,显著优于传统过渡金属氧化物。由于低能量密度限制了超级电容器[89]的进一步发展,为了增加能量密度,同时增加高熵氧化物的比电容,Yin等[7]选择过渡金属元素Fe、Co、Cr、Mn和Ni的电化学活性,采用溶胶法制备溶胶–凝胶法制备高熵氧化物。煅烧温度影响高熵氧化物的结构形貌和结晶度,从而也影响其电化学性能(图8a),在450 ℃的低煅烧温度下,制备了高比表面积为63.1 m^2/g的尖晶石相$(FeCoCrMnNi)_3O_4$。

此外,纳米结构的高熵氧化物具有较高的活性位点,可以促进过渡金属阳离子的表面氧化还原过程,如Fe^{2+}、Mn^{3+}、Ni^{2+}、Co^{2+}和Cu^+,有助于提高比功率、长期循环稳定性和比电容。Mohanty等[90]通过熔化、铸造和退火等方法成功地合成了$(FeCoNiCuMn)_3O_4$高熵氧化物。并且他们利用XRD分析显示尖晶石结构,FESEM显示纳米颗粒的团聚形态,同时利用

中国知网 https://www.cnki.net

透射电镜进行了深入的分析。Yao 等[91]发现高熵氧化物的速率能力和循环性能仍有改进的空间，这是由于在合成过程中形成了具有不规则形态和低比表面积的微米级团聚材料，因此它们只暴露了有限数量的活性位点[92-93]，使用不同分子量的聚乙二醇(PEG)可以改变高熵氧化物$(FeCoCrMnNi)_3O_4$的表面形貌，试图提高其超级电容器的性能。Yin 等[94]以 PEG作为牺牲模板，合成具有多孔结构的高熵氧化物 HEO-PEG(图 8g~k)，以增加高熵氧化物的比表面积，提供更多的活性位点，提高其电化学性能。

HEOs 的熵稳定效应在电荷存储容量、循环稳定性等电化学性能方面展现出显著优势，这使得它们在超级电容器领域的应用潜力仍有待进一步挖掘。要充分释放 HEOs 的全部潜力，还需要开展更多的研究。

3.4 其他

传统催化和能量储存之外，高熵氧化物也有其他应用，例如二氧化碳转化、一氧化碳氧化以及一些其他的电池等。

(1)可以将 HEOs 用于脱硫和减少 NO_x。高熵氧化物(HEOs)具有最大化的构型熵，不仅在高温下表现出优异的稳定性，而且在不同成分之间产生丰富的催化活性位点，从而在催化过程中具有很好的性能。HEOs 的氧化还原活性阳离子可以去除工业排放中的硫和氮氧化物，因为它在燃料氧化脱硫中的应用显示出高活性和优异的再生性。Deng 等[95]成功制备了 Mo 基高熵氧化物用于深度氧化脱硫，HEOs 的催化活性比 MoCo、NiCuZn 等催化剂都要高，而且成分之间的协同效应也更加显著。同时，Deng 等[96]还通过离子取代法构建了磁响应 HEO-1100 催化剂。由于缺电子结构以及活性位点的高分散性，HEO-1100 催化剂在以氧为氧化剂的氧化脱硫中具有显着增强的催化性能，同时它的磁性也使其易于分离。此外，Peng 等[97]通过掺杂 Nd 催化剂形成了$Ce_{0.5}Nd_{0.5}O_{1.7}$，展现出了高熵氧化物对 NO_x 选择性催化还原的性能。

(2)可以将 HEOs 用于应用从 CO_2 到 CO 的转化。HEOs 概念来设计稳定的氧化催化剂，其中多种阳离子氧化物组成经过定制，可以同时实现催化活性、储氧能力和热稳定性。与传统催化剂不同，HEOs 即使在高温下也能保持单相结构，并且不依赖于添加昂贵的铂族金属来保持活性，这有效地降低了生产成本[98]。Akrami 等[99]通过高压工艺和氧化合成的高熵氧化物 $TiZrNbHfTaO_{11}$ 在未添加助催化剂的情况下，同时显示出 CO_2 到 CO 和 H_2O 到 H_2 转化的光催化活性，并且这种性质优于锐钛矿 TiO_2 和 $BiVO_4$ 光催化剂和类似的光催化剂。Jiang 等[100]受高熵氧化物丰富的表面缺陷和窄带隙的启发，设计了一种具有 *Fd*-3*m* 尖晶石结构的高熵氧化物$(Ga_{0.2}Cr_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2}$-

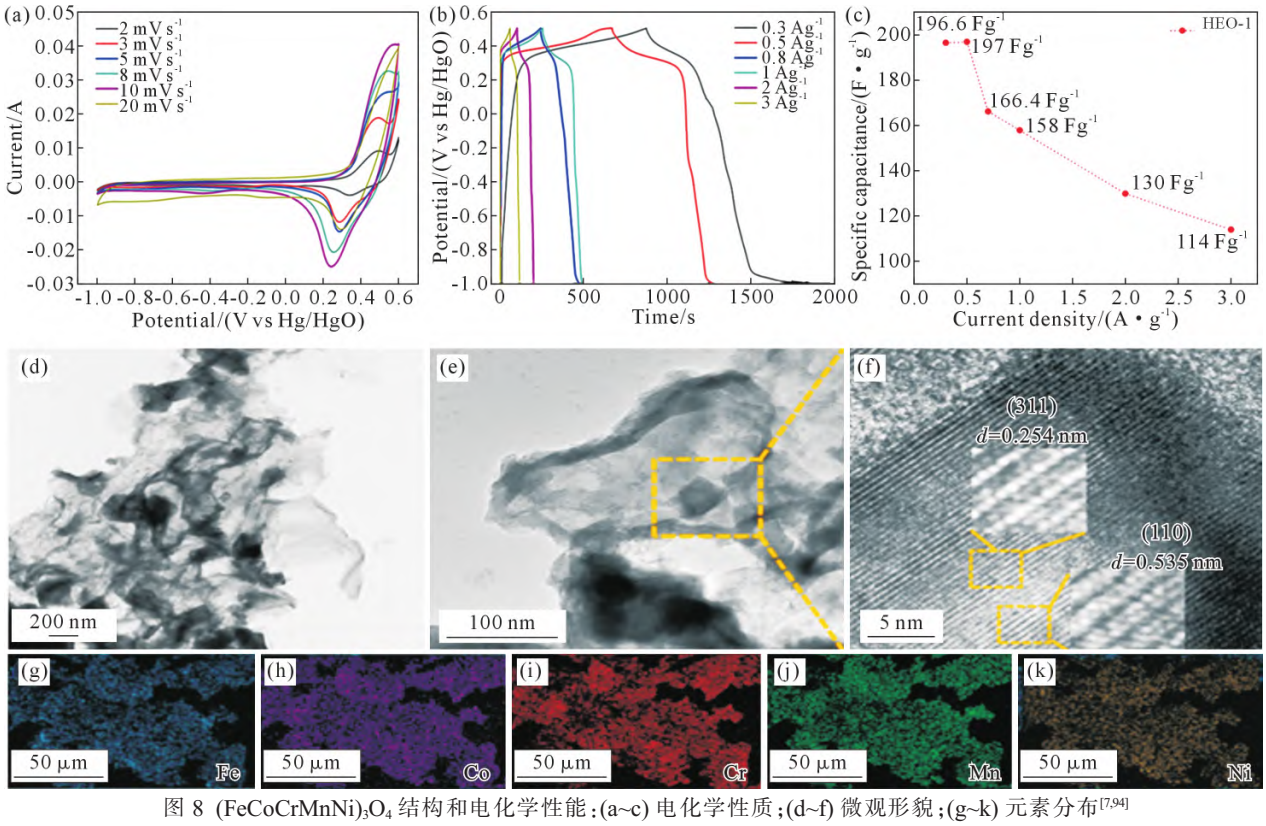

图 8 $(FeCoCrMnNi)_3O_4$ 结构和电化学性能：(a~c) 电化学性质；(d~f) 微观形貌；(g~k) 元素分布[7,94]

Fig.8 Structure and electrochemical properties of $(FeCoCrMnNi)_3O_4$: (a~c) electrochemical properties; (d~f) microscopic morphology; (g~k) elemental distribution maps[7,94]

中国知网 https://www.cnki.net

$Zn_{0.2})_3O_4$,用于光催化 CO_2 转化,实验显示出这种材料在可见光下表现出优异的光催化活性和对水蒸气还原 CO_2 的稳定性,无需任何助催化剂。

(3)可以将 HEOs 用于制作除了锂电池以外的电池。由于"熵稳定效应",用高熵氧化物制备的电极材料表现出了优秀的稳定性。同时,通过离子取代完成的氧空位精确调整,HEOs 中天然的氧空位不仅为 Na^+ 提供了额外的活性位点,降低了钠化势垒,实现了可逆的 Na^+ 插层,而且有效地推动了电荷转移[40]。因此,可以抑制中间相变的高熵氧化物作为钠离子电池的正极材料具有稳定的晶体结构和更高的循环稳定性[101]。Dang 等[102]合成了一种新的高熵氧化物层状阴极 $NaFe_{0.2}Cu_{0.1}Ni_{0.2}Mn_{0.3}Ti_{0.2}O_2$,不仅提高空气稳定性,进一步降低了成本,同时 HEOs 阴极也表现出优异的钠离子存储性能。Deng 等[103]通过调节铜的取代比,用高温固相反应法合成了无毒的 Cu 取代的合成纯相 $NaNi_{0.3}Cu_{0.1}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ti_{0.2}O_2$,用作钠离子电池中的层状氧化物正极材料,表现出了优异的电化学性能。

4　总结与展望

高熵氧化物由于具有独特的结构特征和可定制的化学成分,在电化学储能领域有着极其广阔的研究前景。尤其是其熵驱动的稳定性可以显著提高其在应用中的稳定性。迄今为止,已经合成和制备了越来越多的 HEOs 结构,包括岩盐、尖晶石、钙钛矿、萤石、焦绿石、水滑石等结构。目前最常用的制备方法有高温固相法、共沉淀法、溶剂热法和溶液燃烧法等。与高熵合金结构相比,HEOs 具有丰富的成分和晶体结构类型,但迄今为止,HEA 的应用更广泛。这一方面是因为纯金属材料在某些特定领域具有优势,例如储氢和传感等;另一方面是因为 HEOs 的发现时间较晚,这也意味着 HEOs 的应用研究具有巨大的潜力。目前,HEOs 已成为各种电化学应用的前景材料。本综述详细概述了 HEOs 在催化、锂离子电池、超级电容器等能量存储和转换领域中的应用。

尽管高熵氧化物在电化学能量转换和存储方面具有显著优势,但在更广泛的能源领域仍然存在明显的挑战和众多机遇。首先,电化学反应的机理和结构设计原理仍需进一步探索。例如,到目前为止,HEOs 对水分解中 HER 过程的应用和影响仍未可知;特定元素在各种应用中的特定作用以及它们相互协同时产生的鸡尾酒效应仍处于起步阶段;有利于电化学过程的元素组成、晶体结构、氧空位结构等的设计和优化也有待进一步研究。除此之外,HEOs 在电化学中的应用也需要扩展。当前 HEOs 的相关研究主要集中于新型电极的开发和电极的转换效率和稳定性提升方面,但是 HEOs 也可用于半固体和固体电解质中,以提高离子交换速率、离子电导率和稳定性。因此,HEOs 应用可以扩展到超级电容器、固体氧化物燃料电池、固体锂离子电池和其他半固体或固体电解质的相关研究中。高熵氧化物的深入研究,将有助于新能源存储和转化领域的快速发展和效能的显著提升。

参考文献:

[1] COYLE E D, SIMMONS R A. Understanding the global energy crisis[M]. Indiana: Purdue University Press, 2014.

[2] LÖFFLER T, WAAG F, GÖKCE B, LUDWIG A, BARCIKOWSKI S, SCHUHMANN W. Comparing the activity of complex solid solution electrocatalysts using inflection points of voltammetric activity curves as activity descriptors[J]. ACS Catalysis, 2021, 11 (3): 1014-1023.

[3] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, MOBALLEGH A, DICKEY E C, HOU D, JONES J L, CURTAROLO S, MARIA J P. Entropy-stabilized oxides[J]. Nature Communications, 2015, 6: 8485.

[4] KEITH A, ZLOTEA C, SZILÁGYI P Á. Perspective of interstitial hydrides of high-entropy alloys for vehicular hydrogen storage[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 52: 531-546.

[5] LIU Z Y, LIU Y, XU Y J, ZHANG H L, SHAO Z P, WANG Z B, CHEN H S. Novel high-entropy oxides for energy storage and conversion: From fundamentals to practical applications[J]. Green Energy & Environment, 2023, 8(5): 1341-1357.

[6] 赵静. 高熵锂/钠离子电池负极材料的设计及性能研究[D]. 吉林:吉林大学, 2022.
ZHAO J. The design and properties investigation of high entropy anode materials for lithium/sodium-ion batteries[D]. Jilin: Jilin University, 2022.

[7] YIN Y, ZHANG W B, ZHANG X L, THEINT M M, YANG J L, YANG Z Q, LI J J, LIANG S, MA X J. Low-dimensional high entropy oxide $(FeCoCrMnNi)_3O_4$ for supercapacitor applications [J]. Dalton Transactions, 2023, 52(26): 9005-9016.

[8] LI X M, ZHOU Y F, FENG C R, WEI R, HAO X G, TANG K Y, GUAN G Q. High entropy materials based electrocatalysts for water splitting: Synthesis strategies, catalytic mechanisms, and prospects[J]. Nano Research, 2023, 16: 4411-4437.

[9] SARKAR A, VELASCO L, WANG D, WANG Q S, TALASILA G, DE BIASI L, KÜBEL C, BREZESINSKI T, BHATTACHARYA S S, HAHN H, BREITUNG B. High entropy oxides for reversible energy storage[J]. Nature Communications, 2018, 9: 3400.

[10] ZHAO C L, DING F X, LU Y X, CHEN L Q, HU Y S. High-entropy layered oxide cathodes for sodium-ion batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(1): 264-269.

[11] CHEN H, QIU N, WU B, YANG Z M, SUN S, WANG Y. Tunable pseudocapacitive contribution by dimension control in nanocrystalline-constructed $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})O$ solid solutions to achieve superior lithium-storage properties [J]. RSC Advances,

中国知网 https://www.cnki.net

2019, 9: 28908-28915.

[12] BÉRARDAN D, FRANGER S, MEENA A K, DRAGOE N. Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(24): 9536-9541.

[13] WANG X, LI X, FAN H, MIAO M, ZHANG Y, GUO W, FU Y. Advances of entropy-stabilized homologous compounds for electrochemical energy storage[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 67: 276-289.

[14] MA Y J, MA Y, WANG Q S, SCHWEIDLER S, BOTROS M, FU T T, HAHN H, BREZESINSKI T, BREITUNG B. High-entropy energy materials: Challenges and new opportunities[J]. Energy & Environmental Science, 2021, 14(5): 2883-2905.

[15] AAMLID S S, JOHNSTONE G H J, MUGIRANEZA S, OUDAH M, ROTTLER J, HALLAS A M. Phase stability of entropy stabilized oxides with the α-PbO_2 structure[J]. Communications Materials, 2023, 4: 45.

[16] JIAO Y T, DAI J, FAN Z H, CHENG J Y, ZHENG G P, GREMA L, ZHONG J W, LI H F, WANG D W. Overview of high-entropy oxide ceramics[J]. Materials Today, 2024, 77: 92-117.

[17] SUN Y, DAI S. Synthesis of high-entropy materials[J]. Nature Synthesis, 2024, 3: 1457-1470.

[18] KUMARI S, KUMAR A, KUMAR V, DUBEY S K, GOYAL P K, KUMAR S, SHARMA A L, ARYA A. Structural, dielectric and ferroelectric properties of Cu^{2+}- and Cu^{2+}/Bi^{3+}-doped BCZT lead-free ceramics: A comparative study[J]. Journal of Materials Science: Material in Electronics, 2021, 32: 16900-16915.

[19] DONG Q, HONG M, GAO J L, LI T Y, CUI M J, LI S K, QIAO H Y, BROZENA A H, YAO Y G, WANG X Z, CHEN G, LUO J, HU L B. Rapid synthesis of high-entropy oxide microparticles [J]. Small, 2022, 18(11): 2104761.

[20] QIN M D, GILD J, WANG H R, HARRINGTON T, VECCHIO K S, LUO J. Dissolving and stabilizing soft WB_2 and MoB_2 phases into high-entropy borides via boron-metals reactive sintering to attain higher hardness[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(12): 4348-4353.

[21] ZHAO G L, CAI S K, ZHANG Y Z, GU H, XU C. Reactive flash sintering of high-entropy oxide $(La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2})_2Zr_2O_7$: Microstructural evolution and aqueous durability[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2023, 43: 2593-2600.

[22] YOON B, AVILA V, LAVAGNINI I R, CAMPOS J V, JESUS L M. Reactive flash sintering of ceramics: A review[J]. Advanced Engineering Materials, 2023, 25(5): 2200731.

[23] COLOGNA M, RASHKOVA B, RAJ R. Flash sintering of nanograin zirconia in <5 s at 850 ℃[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(11): 3556-3559.

[24] WANG D D, LIU Z J, DU S Q, ZHANG Y Q, LI H, XIAO Z H, CHEN W, CHEN R, WANG Y Y, ZOU Y, WANG S Y. Low-temperature synthesis of small-sized high-entropy oxides for water oxidation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7: 24211-24216.

[25] GRASSO S, SAUNDERS T, PORWAL H, MILSOM B, TUDBALL A, REECE M. Flash spark plasma sintering (FSPS) of α and β SiC [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99(5): 1534-1543.

[26] DANCER C E J. Flash sintering of ceramic materials[J]. Materials Research Express, 2016, 3(10): 102001.

[27] GUILLON O, GONZALEZ-JULIAN J, DARGATZ B, KESSEL T, SCHIERNING G, RÄTHEL J, HERRMANN M. Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: mechanisms, materials, and technology developments[J]. Advanced Engineering Materials, 2014, 16(7): 830-849.

[28] SUÁREZ M, FERNÁNDEZ A, MENÉNDEZ J L, TORRECILLAS R, KESSEL H U, HENNICKE J, KIRCHNER R L, KESSEL T. Challenges and opportunities for spark plasma sintering: A key technology for a new generation of materials[M]//ERTUĞ B. Sintering Applications. London: InTech: 219-242.

[29] BIESUZ M, FU S, DONG J, JIANG A N, KE D Y, XU Q, ZHU D G, BORTOLOTTI M, REECE M J, HU C F, GRASSO S. High entropy $Sr((Zr_{0.94}Y_{0.06})_{0.2}Sn_{0.2}Ti_{0.2}Hf_{0.2}Mn_{0.2})O_{3-x}$ perovskite synthesis by reactive spark plasma sintering[J]. Journal of Asian Ceramic Societies, 2019, 7(2): 127-132.

[30] LIN Y, BIESUZ M, BORTOLOTTI M, SHEN L Y, WU J H, BAPTISTE P Y, YU J, CIUCCI F, SGLAVO V M, HU C F, GRASSO S. Impact of reducing conditions on the stabilization of $Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}$-$Cu_{0.2}Zn_{0.2}O$ high-entropy oxide[J]. Ceramics International, 2022, 48 (20): 30184-30190.

[31] KHORT A, HEDBERG J, MEI N X, ROMANOVSKI V, BLOMBERG E, ODNEVALL I. Corrosion and transformation of solution combustion synthesized Co, Ni and CoNi nanoparticles in synthetic freshwater with and without natural organic matter[J]. Scientific Reports, 2021, 11: 7860.

[32] LI F T, LIU Y, SUN Z M, ZHAO Y, LIU R H, CHEN L J, ZHAO D S. Photocatalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene under simulated sunlight irradiation with mixed-phase Fe_2O_3 prepared by solution combustion[J]. Catalysis Science & Technology, 2012, 2: 1455-1462.

[33] VARMA A, MUKASYAN A S, ROGACHEV A S, MANUKYAN K V. Solution combustion synthesis of nanoscale materials[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(23): 14493-14586.

[34] MAO A Q, XIANG H Z, ZHANG Z G, KURAMOTO K, YU H, RAN S L. Solution combustion synthesis and magnetic property of rock-salt $(Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})O$ high-entropy oxide nanocrystalline powder[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2019, 484: 245-252.

[35] CHUDAKOVA M V, POPOV M V, KOROVCHENKO P A, PENTSAK E O, LATYPOVA A R, KURMASHOV P B, PIMENOV A A, TSILIMBAEVA E A, LEVIN I S, BANNOV A G, KLEYMENOV A V. Effect of potassium in catalysts obtained by the solution combustion synthesis for co-production of hydrogen and carbon nanofibers by catalytic decomposition of methane[J]. Chemical Engineering Science, 2024, 284: 119408.

[36] AYDINYAN S, KIRAKOSYAN H, SARGSYAN A, VOLOBUJEVA O, KHARATYAN S. Solution combustion synthesis of MnFeCoNiCu and $(MnFeCoNiCu)_3O_4$ high entropy materials and sintering thereof[J]. Ceramics International, 2022, 48(14): 20294-20305.

[37] DING S P, CHEN H A, MEKASUWANDUMRONG O, HÜLSEY M J, FU X P, HE Q, PANPRANOT J, YANG C M, YAN N.

中国知网 https://www.cnki.net

High-temperature flame spray pyrolysis induced stabilization of Pt single-atom catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 281: 119471.

[38] BIAN W S, LI H J, ZHAO Z X, DOU H L, CHENG X Q, WANG X M. Entropy stabilization effect and oxygen vacancy in spinel high-entropy oxide promoting sodium ion storage[J]. Electrochimica Acta, 2023, 447: 142157.

[39] PHAKATKAR A H, SARAY M T, RASUL M G, SOROKINA L V, RITTER T G, SHOKUHFAR T, SHAHBAZIAN-YASSAR R. Ultrafast synthesis of high entropy oxide nanoparticles by flame spray pyrolysis[J]. Langmuir, 2021, 37(30): 9059-9068.

[40] ZHENG H N, ZHANG Y R, XU Z B, ZHOU G Z, ZHAO X T, HUANG Z, LIN H. One-step synthesis of Pt@$(CrMnFeCoNi)_3O_4$ high entropy oxide catalysts through flame spray pyrolysis[J]. Journal of the Energy Institute, 2024, 117: 101804.

[41] BRANDT T G, TUOKKOLA A R, YU M J, LAINE R M. Liquid-feed flame spray pyrolysis enabled synthesis of Co-and Cr-free, high-entropy spinel oxides as Li-ion anodes[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 474: 145495.

[42] WEI P, ZHAO S X, ZHUANG L, YU H, QIN Y X, CHU Y H. Chemical co-precipitation synthesis of high-entropy rare-earth silicate nanopowders[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2024, 107(5): 3577-3586.

[43] SHAW S K, GANGWAR A, SHARMA A, ALLA S K, KAVITA S, VASUNDHARA M, SHER SINGH M, MAITI P, PRASAD N K. Structural and magnetic properties of nanocrystalline equiatomic spinel high-entropy oxide $(AlCoFeMnNi)_3O_4$ synthesised by microwave assisted co-precipitation technique[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 878: 160269.

[44] TALLURI B, APARNA M L, SREENIVASULU N, BHATTACHARYA S S, THOMAS T. High entropy spinel metal oxide $(CoCrFeMnNi)_3O_4$ nanoparticles as a high-performance supercapacitor electrode material[J]. Journal of Energy Storage, 2021, 42: 103004.

[45] YE L L, CHEN M G, NIU L Y, GONG Y Y, LI C. Designing the major active site of Cu atom for OER *via* a composite electrocatalyst of Ag_x@HEO: Experiment and theory[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 480: 148122.

[46] PU Y G, HE Z, LIU J M, YANG T X, ZHANG H L, HUANG S F, ZHANG H, ZHANG W, YANG T Z, JIA P Q, GAO W, CAO P. Single-crystalline high-entropy oxide particles synthesized via coordination polymerization[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024, 12(41): 28263-28272.

[47] HOTA A, DAS J K, PANDA P K. Low-temperature synthesis of high-entropy amorphous metal oxides (HEOs) for enhanced oxygen evolution performance[J]. Dalton Transactions, 2024, 53 (10): 4544-4550.

[48] WANG D, LIU Z, DU S, ZHANG Y, LI H, XIAO Z, CHEN W, CHEN R, WANG Y, ZOU Y, WANG S. Low-temperature synthesis of small-sized high-entropy oxides for water oxidation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(42): 24211-24216.

[49] COLOMBO R, GARINO N, VERSACI D, AMICI J, PARA M L, QUARTARONE E, FRANCIA C, BELLA F, BODOARDO S. Designing a double-coated cathode with high entropy oxides by microwave-assisted hydrothermal synthesis for highly stable Li-S batteries[J]. Journal of Materials Science, 2022, 57(33): 15690-15704.

[50] LI S, PENG Z J, FU X L. $Zn_{0.5}Co_{0.5}Mn_{0.5}Fe_{0.5}Al_{0.5}Mg_{0.5}O_4$ high-entropy oxide with high capacity and ultra-long life for Li-ion battery anodes[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2023, 12(1): 59-71.

[51] BIESUZ M, SPIRIDIGLIOZZI L, DELL'AGLÌ G, BORTOLOTTI M, SGLAVO V M. Synthesis and sintering of (Mg,Co,Ni,Cu,Zn)O entropy-stabilized oxides obtained by wet chemical methods[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(11): 8074-8085.

[52] KARAMI K, AMJAD-IRANAGH S, DEHGHANI K, SAZNAGHI M H, RIAHIFAR R. Using spinel $(CrNiFeMnZn)_3O_4$ nanoparticles HEOs as free cobalt anode in ion-lithium batteries[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 101: 113823.

[53] CHEN Y W, RUAN J, TING J M, SU Y H, CHANG K S. Solution-based fabrication of high-entropy Ba(Ti, Hf, Zr, Fe, Sn)O_3 films on fluorine-doped tin oxide substrates and their piezoelectric responses[J]. Ceramics International, 2021, 47(8): 11451-11458.

[54] TOMBOC G M, ZHANG X D, CHOI S, KIM D, LEE L Y S, LEE K. Stabilization, characterization, and electrochemical applications of high-entropy oxides: Critical assessment of crystal phase-properties relationship[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32 (43): 2205142.

[55] NGUYEN T X, LIAO Y C, LIN C C, SU Y H, TING J M. Advanced high entropy perovskite oxide electrocatalyst for oxygen evolution reaction[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31 (27): 2101632.

[56] LI T Y, YAO Y G, KO B H, HUANG Z N, DONG Q, GAO J L, CHEN W, LI J G, LI S K, WANG X Z, SHAHBAZIAN-YASSAR R, JIAO F, HU L B. Carbon-supported high-entropy oxide nanoparticles as stable electrocatalysts for oxygen reduction reactions[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(21): 2010561.

[57] TRIOLO C, MOULAEE K, PONTI A, PAGOT G, DI NOTO V, PINNA N, NERI G, SANTANGELO S. Spinel-structured high-entropy oxide nanofibers as electrocatalysts for oxygen evolution in alkaline solution: Effect of metal combination and calcination temperature[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(6): 2306375.

[58] EDE S R, LUO Z P. Tuning the intrinsic catalytic activities of oxygen-evolution catalysts by doping: A comprehensive review[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9: 20131-20163.

[59] LIU H, QIN H Y, KANG J L, MA L Y, CHEN G X, HUANG Q, ZHANG Z J, LIU E Z, LU H M, LI J X, ZHAO N Q. A freestanding nanoporous NiCoFeMoMn high-entropy alloy as an efficient electrocatalyst for rapid water splitting[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 435: 134898.

[60] KHAN I, KHAN S, AL ALWAN B, EL JERY A, SHAYAN M, WANG S L, UL HASSAN S, RIZWAN M. Rational design strategy for high-valence metal-driven electronically modulated high-entropy Co-Ni-Fe-Cu-Mo (O_{xy}) hydroxide as superior multifunctional electrocatalysts[J]. Small, 2024, 20(43): 2401034.

[61] CHATTERJEE A, GANGULY D, SUNDARA R, BHATTACHARYA S S. Noble metal-free high entropy perovskite oxide with high cationic dispersion enhanced oxygen redox reactivity[J]. ChemistrySelect, 2024, 9(30): e202401836.

[62] LIN Y H, XU W C, GAO Z H, LIANG Y Q, JIANG H, LI Z Y, WU

中国知网 https://www.cnki.net

S L, CUI Z D, SUN H J, ZHANG H F, ZHU S L. Self-supporting high-entropy Co-Cr-Fe-Ni-Nb oxide electrocatalyst with nanoporous structure for oxygen evolution reaction[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 489: 151233.

[63] BI Y M, CAI Z, ZHOU D J, TIAN Y, ZHANG Q, ZHANG Q, KUANG Y, LI Y P, SUN X M, DUAN X. Understanding the incorporating effect of Co^{2+}/Co^{3+} in NiFe-layered double hydroxide for electrocatalytic oxygen evolution reaction[J]. Journal of Catalysis, 2018, 358: 100-107.

[64] WANG D, DUAN C Q, YU Y H, LI X, WANG Z Y, LIU Y G, LIU C L. Co-regulation of anion-cation in transition metal high entropy oxide for outstanding OER electrocatalytic performance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 967: 171758.

[65] HE L, KANG H J, HOU G Y, QIAO X S, JIA X, QIN W, WU X H. Low-temperature synthesis of nano-porous high entropy spinel oxides with high grain boundary density for oxygen evolution reaction[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 460: 141675.

[66] LIU Z S, XU J L, ZHANG F, JI L, SHI Z N. Defect-rich high-entropy oxide nanospheres anchored on high-entropy MOF nanosheets for oxygen evolution reaction[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(39): 14622-14632.

[67] YU T T, XU H T, JIN Z Y, ZHANG Y Y, QIU H J. Noble metal-free high-entropy oxide/Co-NC bifunctional electrocatalyst enables highly reversible and durable Zn-air batteries[J]. Applied Surface Science, 2023, 610: 155624.

[68] 郑宇. 锂离子电池用尖晶石型高熵氧化物负极的储锂行为探究及其性能调控[D]. 广州:华南理工大学,2022.
ZHENG Y. A study of spinel-type high entropy oxide anode for lithium-ion battery: Exploration into lithium storage mechanism and related modifications[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2022.

[69] 张扬,邹芹,李艳国,李园园,徐江波,王明智. 高熵氧化物的研究进展与展望[J]. 金刚石与磨料磨具工程,2022, 42(1): 30-41.
ZHANG Y, ZOU Q, LI Y G, LI Y Y, XU J B, WANG M Z. Research progress and prospect of high-entropy oxides[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2022, 42(1): 30-41.

[70] PATRA J, NGUYEN T X, TSAI C C, CLEMENS O, LI J, PAL P, CHAN W K, LEE C H, CHEN H Y T, TING J M, CHANG J K. Effects of elemental modulation on phase purity and electrochemical properties of Co-free high-entropy spinel oxide anodes for lithium-ion batteries [J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32 (17): 2110992.

[71] QIU N, CHEN H, YANG Z M, SUN S, WANG Y, CUI Y H. A high entropy oxide ($Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2}O$) with superior lithium storage performance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 777: 767-774.

[72] NGUYEN T X, PATRA J, CHANG J K, TING J M. High entropy spinel oxide nanoparticles for superior lithiation-delithiation performance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(41): 18963-18973.

[73] REN R Q, XIONG Y W, XU Z K, ZHANG J Y, ZHANG Y Z, ZHU G Y, YIN K B, DONG S Y. Fast synthesis of high-entropy oxides for lithium-ion storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 479: 147896.

[74] CHEN T Y, WANG S Y, KUO C H, HUANG S C, LIN M H, LI C H, CHEN H Y T, WANG C C, LIAO Y F, LIN C C, CHANG Y M, YEH J W, LIN S J, CHEN T Y, CHEN H Y. In operando synchrotron X-ray studies of a novel spinel $(Ni_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.2}Fe_{0.2}Ti_{0.2})_3O_4$ high-entropy oxide for energy storage applications[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(41), 21756-21770.

[75] DUAN C Q, TIAN K H, LI X L, WANG D, SUN H Y, ZHENG R G, WANG Z Y, LIU Y G. New spinel high-entropy oxides $(FeCoNiCrMnXLi)_3O_4$(X=Cu, Mg, Zn) as the anode material for lithium-ion batteries[J]. Ceramics International, 2021, 47(22): 32025-32032.

[76] WANG Q S, SARKAR A, WANG D, VALASCO L, AZMI R, BHATTACHARYA S S, BERGFELDT T, DÜVEL A, HEITJANS P, BREZESINSKI T, HAHN H, BREITUNG B. Multi-anionic and-cationic compounds: New high entropy materials for advanced Li-ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(6): 2433-2442.

[77] 香港理工大学. 纳米高熵氧化物材料及其制备方法、锂硫电池正极材料: CN202211273282.3[P]. 2023-01-13.
The Hong Kong Polytechnic University. Nano high-entropy oxide material and its preparation method, cathode material for lithium-sulfur battery: CN202211273282.3[P]. 2023-01-13.

[78] 厦门大学. 一种石榴石结构高熵氧化物固态电解质材料及其制备方法: CN202310993021.7[P]. 2023-11-10
Xiamen University. A garnet-structured high-entropy oxide solid electrolyte material and its preparation method: CN202310993021.7[P]. 2023-11-10.

[79] YUAN R M, YIN X M, XUE B, CHANG J J, WEI W, LI H J. Graphene nanotube array assists all-wood supercapacitors to access high energy density and stability[J]. Battery Energy, 2023, 2(3): 20220055.

[80] ZHANG L, CHAI S S, ZHANG W B, GUO S B, HAN X W, GUO Y W, BAO X, MA X J. Cobalt boride on clay minerals for electrochemical capacitance[J]. Applied Clay Science, 2022, 218: 106416.

[81] BAO X, ZHANG W B, ZHANG Q, ZHANG L, MA X J, LONG J P. Interlayer material technology of manganese phosphate toward and beyond electrochemical pseudocapacitance over energy storage application[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 71: 109-128.

[82] SALANNE M, ROTENBERG B, NAOI K, KANEKO K, TABERNA P L, GREY C P, DUNN B, SIMON P. Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors[J]. Nature Energy, 2016, 1(7): 16070.

[83] HUSSAIN I, MOHAPATRA D, DHAKAL G, LAMIEL C, SAAD SAYED M, SAHOO S, GOMAA MOHAMED S, KIM J S, LEE Y R, SHIM J J. Uniform growth of ZnS nanoflakes for high-performance supercapacitor applications[J]. Journal of Energy Storage, 2021, 36: 102408.

[84] CHAI S S, ZHANG L, ZHANG W B, BAO X, GUO Y W, HAN X W, MA X J. Acid etching halloysite loaded cobalt boride material for supercapacitor electrode application[J]. Applied Clay Science, 2022, 218: 106426.

[85] SUN Z, ZHAO Y J, SUN C, NI Q, WANG C Z, JIN H B. High entropy spinel-structure oxide for electrochemical application

中国知网 https://www.cnki.net

[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431: 133448.

[86] CHEN L, WANG K, SU W T, ZHANG W, XU C G, WANG Y J, ZHOU Y. Research progress of transition metal non-oxide high-entropy ceramics[J]. Journal of Inorganic Materials, 2020, 35(7): 748-758.

[87] JIN T, SANG X H, UNOCIC R R, KINCH R T, LIU X F, HU J, LIU H L, DAI S. Mechanochemical-assisted synthesis of high-entropy metal nitride via a soft urea strategy[J]. Advanced Materials, 2018, 30(23): 1707512.

[88] YANG X B, WANG H Q, SONG Y Y, LIU K T, HUANG T T, WANG X Y, ZHANG C F, LI J. Low-temperature synthesis of a porous high-entropy transition-metal oxide as an anode for high-performance lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(23): 26873-26881.

[89] FLEISCHMANN S, MITCHELL J B, WANG R C, ZHAN C, JIANG D J, PRESSER V, AUGUSTYN V. Pseudocapacitance: From fundamental understanding to high power energy storage[J]. Chemical Reviews, 2020, 120(14): 6738-6782.

[90] MOHANTY G C, DAS S, VERMA A. Synthesis of (FeCoNiCuMn)$_3O_4$ spinel-high entropy oxide and green carbon from agricultural waste for supercapacitor application[J]. RSC Advances, 2024, 14(46): 33830-33842.

[91] YAO Y G, DONG Q, BROZENA A, LUO J, MIAO J W, CHI M F, WANG C, KEYREKIDIS I G, REN Z Y J,GTEELEY J, WANG G F, ANAPOLSKY A, HU L B. High-entropy nanoparticles: Synthesis-structure-property relationships and data-driven discovery[J]. Science, 2022, 376(6589): eabn3103.

[92] TOMBOC G M, ZHANG X D, CHOI S, KIM D, LEE L Y S, LEE K. Stabilization, characterization, and electrochemical applications of high-entropy oxides: Critical assessment of crystal phase-properties relationship[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(43): 2205142.

[93] GU J F, ZOU J, SUN S K, WANG H, YU S Y, ZHANG J Y, WANG W M, FU Z Y. Dense and pure high-entropy metal diboride ceramics sintered from self-synthesized powders via boro/carbothermal reduction approach[J]. Science China Materials, 2019, 62(7): 1898-1909.

[94] YIN Y, ZHANG W B, CHEN B, FENG J, YANG J L, YANG Z Q, LI J J, MA X J. Porous powder synthesis of (FeCoCrMnNi)$_3O_4$ high entropy ceramic and its supercapacitor applications[J]. Ceramics International, 2024, 50(7): 10292-10304.

[95] DENG C, WU P W, ZHU L H, HE J, TAO D J, LU L J, HE M Q, HUA M Q, LI H M, ZHU W S. High-entropy oxide stabilized molybdenum oxide via high temperature for deep oxidative desulfurization[J]. Applied Materials Today, 2020, 20: 100680.

[96] DENG C, ZHU H N, HUANG Y, LIU H, LIU P H, CUI P, CHAO Y H, LIU J X, WANG R J, WU P W, ZHU W S. High temperature oxidizing-resistant magnetic high entropy catalyst for efficient oxidative desulfurization[J]. Catalysis Today, 2022, 405-406: 66-74.

[97] PENG J N, YE F P, MAKAYA R, XIN Z L, GAO Q W, ZAI J T. Doped-Nd enhanced the performance of FeCoMnCe catalyst on the NO_x selective catalytic reduction[J]. Chemical Engineering Science, 2023, 273: 118648.

[98] RILEY C, DE LA RIVA A, PARK J E, PERCIVAL S J, BENAVIDEZ A, COKER E N, AIDUN R E, PAISLEY E A, DATYE A, CHOU S S. A high entropy oxide designed to catalyze CO oxidation without precious metals[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(7): 8120-8128.

[99] AKRAMI S, MURAKAMI Y, WATANABE M, ISHIHARA T, ARITA M, FUJI M, EDALATI K. Defective high-entropy oxide photocatalyst with high activity for CO_2 conversion[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 303: 120896.

[100] JIANG Z L, ZHANG R Q, ZHAO H, WANG J Y, JIA L R, HU Y T, WANG K, WANG X T. Preparation of ($Ga_{0.2}Cr_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2}$)$_3O_4$ high-entropy oxide with narrow bandgap for photocatalytic CO_2 reduction with water vapor[J]. Applied Surface Science, 2023, 612 (4): 155809.

[101] KUBOTA K, YABUUCHI N, YOSHIDA H, DAHBI M, KOMABA S. Layered oxides as positive electrode materials for Na-ion batteries[J]. MRS Bulletin, 2014, 39(5): 416-422.

[102] DANG Y, XU Z, YANG H, TIAN K, WANG Z, ZHENG R, SUN H, LIU Y, WANG D. Designing water/air-stable Co-free high-entropy oxide cathodes with suppressed irreversible phase transition for sodium-ion batteries[J]. Applied Surface Science, 2023, 636: 157856.

[103] DENG H H, LIU L Y, SHI Z C. Effect of copper substitution on the electrochemical properties of high entropy layered oxides cathode materials for sodium-ion batteries[J]. Materials Letters, 2023, 340: 134113.

中国知网 https://www.cnki.net