

尖晶石型高熵氧化物的研究进展

王悦, 郑丛, 刘世民*

(大连交通大学材料科学与工程学院, 大连 辽宁 116028)

摘要: 作为近几年发展起来的新型氧化物体系, 尖晶石型高熵氧化物具有两个不同的 Wyckoff 位点, 允许三价和二价阳离子同时存在, 这一特点提升了材料在离子价态的可变范围, 拓展了其性能的可调性。由于其具有组分可调性、稳定的单相结构和优异的热学、磁学、电学等性能, 这类化合物受到国内外研究人员的关注, 已被广泛用于电池、催化、储能等领域。本文综述了尖晶石型高熵氧化物领域的最新研究进展, 旨在分析并总结该领域的研究动态, 特别是对其单相形成能力的影响因素、制备方法及其应用三个方面的进展进行了重点介绍。

关键词: 尖晶石型高熵氧化物; 形成能力; 制备方法; 应用

中图分类号: O6

文献标志码: A

Progresses of the research on spinel high entropy oxides

WANG Yue, ZHENG Cong, LIU Shi-min*

(School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

Abstract: As a new oxide system developed in recent years, spinel high entropy oxides (S-HEOs) have two different Wyckoff sites, which allow the coexistence of trivalent and divalent cations at the same time. Such a feature increases the range of valence changes and expands the tunability of the performance. Due to its component tunability, single-phase structure and excellent thermal, magnetic, electrical properties, S-HEOs have attracted the attention of researchers at home and abroad, and has been widely used in batteries, catalysis, energy storage and other fields. In this paper, the latest research progress in the field of S-HEOs is reviewed, and the purpose of this paper is to analyze and summarize the research trends in the field of S-HEOs, especially their single-phase formation ability, preparation methods and applications.

Key words: spinel high entropy oxides; formation ability; preparation method; application

0 引言

2004 年, Yeh^[1] 等人提出, 多元素体系中单相

固溶体的形成倾向主要源于混合构型熵随组分摩尔比变化而显著增加的“熵增效应”, 这一热力学机

收稿日期: 2024-12-20; 修订日期: 2025-02-24

基金项目: 辽宁省教育厅项目 (LJ212410150041).

作者简介: 王悦 (2001—), 女, 硕士, 学生, 主要研究方向为无机非金属材料 (E-mail: 2914692210@qq.com).

通信作者: 刘世民 (1979—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为无机非金属材料 (E-mail: lsm@djtu.edu.cn).

制直接促成了“高熵合金(High Entropy Alloys, HEAs)”概念的提出与发展。作为材料科学领域的一个新概念,在过去二十年里 HEAs 因其卓越的机械强度、抗腐蚀能力以及耐磨性等物理和化学特性而受到人们极大的关注。HEAs 通常指含有五种或更多元素的、具有单一的晶体结构的单相合金。HEAs 的亚晶格位置同时被多个阳离子随机占据,导致其构型熵(S_{config})增加。 S_{config} 的计算如(1)所示:

$$S_{\text{config}} = -R \sum_{i=1}^N X_i \ln X_i \quad (1)$$

式中 R 表示气体常数, X_i 表示第 i 个元素的摩尔分数, N 表示系统的组分数。可以根据构型熵对 HEAs 体系进行定义:当 $N \geq 5$ 时, $S_{\text{config}} \geq 1.61R$ 被称为“高熵”。构型熵与组元数和组元摩尔比的关系如图 1 所示。

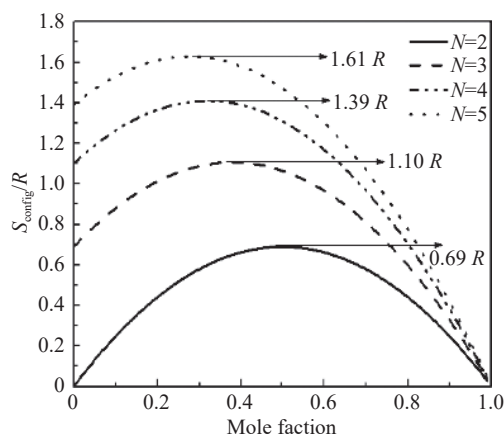


图 1 构型熵与组元数和组元摩尔比的关系^[2]

Fig. 1 Configuration entropy as a function of the number of components and the molar ratio of components

HEAs 的优异性能激发了研究人员中化合物中寻找高熵材料的热情,包括高熵氧化物^[2](HEOs)、高熵碳化物^[3](HECs)、高熵硫化物^[4](HESs)等。其

中, HEOs 具有一系列引人注目的特征,尤其是可以在其单个阳离子晶格位点上引入各种金属元素以形成具有单相结构的固溶体,从而引起多种元素之间的协同作用,并产生优异的性能。HEOs 成分的多样性极大地拓宽了材料设计的可能性,从而提升了基于熵增原理的四大效应,如图 2 所示。迄今为止,研究人员已经制备了具有多种不同晶体结构的高熵氧化物,包括岩盐型、尖晶石型、萤石型和钙钛矿型等。通过精细调控其功能特性,这些材料被广泛应用于磁学^[5]、电磁波吸收^[6]、电化学储能^[7]、催化系统^[8]和水分解^[9]等领域^[10]。

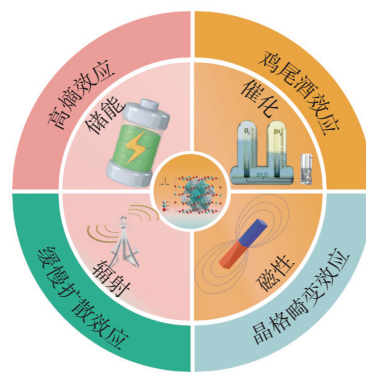


图 2 高熵氧化物的特点及应用领域

Fig. 2 Characteristics and application fields of high-entropy oxides

2018 年, Dąbrowa^[11] 及其同事首次通过传统的固相法合成了单相的 $(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$ 尖晶石型 HEOs 陶瓷。与其他结构的 HEOs 不同, 尖晶石型晶格中的阳离子可以占据两个不同的 Wyckoff 位点, 从而允许二价和三价阳离子同时存在, 这增加了价态变化的范围和性能的可调性^[12]。图 3 为高熵合金、高熵氧化物及尖晶石型高熵氧化物的发展历程。

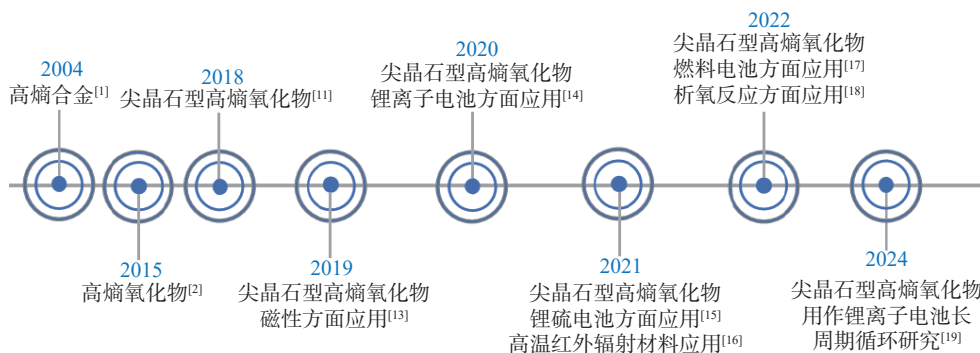


图 3 高熵合金、高熵氧化物及尖晶石型高熵氧化物的发展历程^[1,2,11,13-19]

Fig. 3 Development of high-entropy alloys, high-entropy oxides and spinel-type high-entropy oxides

尖晶石类矿物的化学式为 AB_2O_4 , 其中 A 和 B 位置主要由第 II、III 族或过渡金属元素占据。尖晶石结构较为复杂, 其晶格中包括八面体 (O_h) 和四面体 (T_d) 两种位点。通常存在两种类型的尖晶石结构: 一种是普通尖晶石结构, 具有 $(A^{2+}_{Td})(B^{3+}_{Oh})_2O_4$ 构型, 如四氧化二铝镁 $Mg[Al_2]O_4$; 另一个是反相尖晶石结构, 其构型为 $(A^{2+}_{Oh})(B^{3+}_{Td})(B^{3+}_{Oh})$, 如四氧化三铁 $Fe[FeFe]O_4$ 。此外还有混合型尖晶石结构, 用通式 $A_{1-x}B_x[A_xB_{2-x}]O_4$ 表示, 如镁铁矿 $MgFe_2O_4$, 及锰铁矿 $MnFe_2O_4$ 等。

1 形成能力的影响因素

根据决定构型熵的公式 (1) 可知, 当体系中存在五种或五种以上等摩尔浓度的阳离子时, 高的构型熵有利于形成单相结构的尖晶石型高熵氧化物。目前, 研究人员主要用热力学理论和第一性原理计算来预测单相尖晶石型高熵氧化物的形成能力。

1.1 热力学理论

依据先前关于高熵材料的研究, 混合自由能 (G_{mix})、混合焓 (H_{mix}) 和混合熵 (S_{mix}) 的内在关系可以用以下方程来表示:

$$G_{mix} = H_{mix} - TS_{mix} \quad (2)$$

其中 T 为热力学温度。

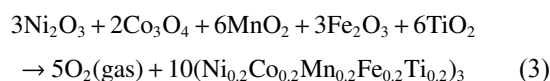
Sun^[20] 等人发现, 尖晶石型高熵氧化物在 $S_{config} \geq 1.5R$ 时能保持稳定的单相, 高温能克服混合焓 H_{mix} 的影响, 促进多相向单相转变。但后续研究也证实, 只是 $S_{config} \geq 1.5R$ 并不能保证所有体系均以单相存在, 且部分高熵氧化物在低温下会从单相转变为多相, 表明在低温下发生了焓驱动的相分离^[2, 21, 22]。当 H_{mix} 较小或为负时, G_{mix} 可能很低, 此时 T 的影响较小; H_{mix} 大时, T 变化对相稳定性起主导作用。尖晶石型高熵氧化物一般在 700~1000 °C 能形成稳定的单相结构。

Dąbrowa^[11] 等人指出, 尖晶石型高熵氧化物在低氧分压的条件下易分解。He^[23] 等人研究了 $(CoCrFeMnNi)_3O_4$ 的选择性占位对尖晶石型高熵氧化物单相结构的形成以及热稳定性的影响, 并提出不同氧化物的吉布斯自由能是影响单相形成能力的主要因素, 而氧分压是次要影响因素。研究小组发现, 在 1400 °C 氮气下烧结的 $NiFe_2O_4$ 和 $(CoCrFeMnNi)_3O_4$ 因缺氧均形成少量的岩盐结构, 但将其重新置于空

气中加热, 会导致析出相的减少和单相结构的恢复, 这说明析出相已经再溶解于基体中。此相变的可逆性表明, 熵稳定效应和氧分压均在单相结构的稳定性中起关键作用。

1.2 第一性原理计算

Chen^[24] 等人基于第一性原理的密度泛函理论 (DFT) 且结合特殊准随机结构 (SQS) 方法对 $(Ni_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.2}Fe_{0.2}Ti_{0.2})_3O_4$ (NCMFT) 的形成能力进行了预测。研究者将前驱体总能量视为 NCMFT 的凸壳面, 以壳距表示单相形成能。相关化学方程式见 (3):



每个原子的形成能 E_f 由公式 (4) 求得:

$$E_f = [(5E_{O_2} + 10E_{NCMFT}) -$$

$$(3E_{Ni_2O_3} + 2E_{Co_3O_4} + 6E_{MnO_2} + 3E_{Fe_2O_3} + 6E_{TiO_2})]/80 \quad (4)$$

式中 E_{O_2} 为 O_2 分子的总能量, E_{NCMFT} 、 $E_{Ni_2O_3}$ 、 $E_{Co_3O_4}$ 、 E_{MnO_2} 、 $E_{Fe_2O_3}$ 和 E_{TiO_2} 分别为 NCMFT、 Ni_2O_3 、 Co_3O_4 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 和 TiO_2 的能量。根据公式 (4), NCMFT 中每个原子的形成能为 83.2 meV。Emery 等人指出, 当每个原子的壳距 (形成能) 低于 100 meV 时, 单相化合物是可以被合成的^[25]。后续实验也同样证实, 单相 NCMFT 可以被合成出来。

Zhang^[26] 等人利用 DFT 框架并结合 SQS, 以保证结构的相关函数与真正随机的聚类向量的紧密匹配。在截止半径内, 当每个元素的相关函数为零时, 就可以断言已经成功构建了高熵氧化物结构。在这情况下, 模型中过渡元素的排列是绝对随机的, 可以满足 SQS 的要求。对于 $(Ni_{0.2}Co_{0.2}Zn_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2})Fe_2O_4$ 结构, 研究者将 Ni、Mg、Cu、Zn、Co 等随机原子按比例放置在 $NiFe_2O_4$ 原型结构中的 Ni 原子位置上, 并利用 ICET 软件包对簇向量进行优化, 得到了接近于零的原子相关函数, 进而预测该体系可以形成单相的高熵氧化物。

2 制备方法

尖晶石型高熵氧化物的制备方法主要可分为三大类: (1) 固相法, 以高温固相反应法为代表; (2) 液相法, 包括溶胶凝胶法、溶液燃烧法和水热法等; (3) 气相法, 如喷雾热解法等, 该方法可获得高纯度的尖晶石型高熵氧化物粉体。

2.1 高温固相反应法

高温固相反应法是目前 HEOs 最常用的制备方法。这种方法通过机械球磨或化学反应将前驱体粉末混合, 然后烧结得到最终粉末。ROST^[2] 等用高温固相反法, 成功制备出具有单相岩盐结构的 $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$, 制备过程如图 4(a) 所示。此次实验的成功开创了 HEOs 基础研究和应用的先河。

Dąbrowa^[11] 及其同事运用固相反应法, 首次制备出尖晶石型高熵氧化物。研究人员将合成所需的氧化物原料按照等摩尔比加入研磨机中混合 25 min, 在 200 Mpa 压力下将样品压成生坯, 最后在 1050 °C 下烧结 20 h, 得到尖晶石型高熵氧化物陶瓷。

高温固相反应法具有成本低、操作过程简单、便于工业化生产等优点。同时由于其煅烧温度高, 也导致了能耗大、样品粒径不均匀、表面活性差、容易引入杂质等问题。

2.2 液相法

鉴于高温固相反应法存在的上述问题, 研究人员借鉴高熵合金的制备方法, 将液相法引入尖晶石型高熵氧化物的制备中。

2.2.1 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法以金属盐或金属醇盐作为反应原料, 使其发生水解或聚合反应, 以得到含有金属氧化物或氢氧化物的溶胶和凝胶, 再将其进行干燥和煅烧而得到氧化物粉体。溶胶凝胶法具有合成及烧结温度低、合成材料纯度更高、均匀性更好等优点。

Xu^[17] 等人以金属硝酸盐为原料, 采用溶胶凝胶法制备了 $(\text{FeMnCoNiCr})_3\text{O}_4$ 粉体, 并将合成的粉体在 950 °C 下煅烧 3 h, 得到单相结构, 制备流程如图 4(b) 所示。

Wang^[27] 等人采用低温溶胶凝胶法, 先将所需的乙酸盐和柠檬酸混合物溶解在 200 ml 的去离子水中, 形成水溶液, 再加入亚硝酸盐, 在 90 °C 的条件下搅拌至凝胶形成, 然后将凝胶在 170 °C 下加热 12 h 以形成树脂, 最后在 600 °C 条件下退火得到了 $\text{Zn}(\text{CrMnFeCoNi})_2\text{O}_4$ 高熵氧化物粉体。

2.2.2 溶液燃烧法

利用溶液燃烧法, 能够制备多种类型的无机材

料。这种方法的应用领域广泛, 因此受到了业界的广泛关注。Liu^[28] 等人采用甘氨酸-硝酸溶液燃烧法, 制备了 $(\text{CrFeMnNiCo})_3\text{O}_4$ ($x=2,3,4$) 样品。其过程为: 首先, 将所需硝酸盐和甘氨酸等前驱体盐混合, 并进行搅拌; 之后在 120 °C 下干燥 12 h, 得到棕色的凝胶; 最后, 在马弗炉中对凝胶进行煅烧, 并对得到的产品进行二次研磨。合成步骤如图 4(c) 所示。

2.2.3 水热法

水热法是在封闭系统中, 加热水至其临界点以上, 在高压环境下进行化学反应的一种方法。Feng^[29] 等人在 Ni 泡沫 (NF) 基底上合成了高熵氧化物 $(\text{FeCoNiMnAl})_3\text{O}_4$, 其步骤如图 4(d) 所示。首先, 通过水热法在 NF 表面制备了橙色的 (FeCoNiMnAl) 前驱体; 随后, 将此复合物在 350 °C 的空气中退火 2 h, 其颜色由橙色转变为黑色, 最终制得 $(\text{FeCoNiMnAl})_3\text{O}_4/\text{NF}$ 电极。

2.2.4 共沉淀法

共沉淀法是一种重要的溶液化学合成方法, 其基本原理是在含有两种或多种阳离子的溶液中加入沉淀剂后, 这些阳离子会与沉淀剂发生共沉淀反应, 最终生成均匀的沉淀产物。

Nandhini J^[30] 等人选择金属硝酸盐和正丁氧化钛为前驱物, 将硝酸盐前驱物溶解在去离子水中, 将正丁醇钛溶解在乙二醇中, 之后将两种溶液混合并均匀搅拌, 制备了一种透明的前驱体溶液。然后将其滴入 pH 值为 11 的氨溶液中 (该 pH 值远高于单个氧化物的饱和 pH 值)。在该实验过程中, 形成了复杂的无定形多金属羟基化沉淀物。首先将该沉淀物在 120 °C 的空气烘箱中脱水 8 h, 然后在 1000 °C 的箱式炉中煅烧 4 h, 最后得到 $(\text{Co,Cu,Mg,Ni,Zn})_2\text{TiO}_4$ 粉体。

2.3 气相法

气相法在制备高熵氧化物时, 能够提供高纯度、高均匀性、抗烧蚀性能好、尺寸和结构可控的粉体, 这些特性对于高性能材料的实际应用尤为重要。

2.3.1 喷雾热解法

Bian^[31] 等人用喷雾热解法制备了 $[(\text{FeCoNiMn})_{1-x}\text{Na}_x]_3\text{O}_4$ ($x=0.05,0.08,0.12$)。其过程如下: 首先将特定摩尔比的金属硝酸盐溶于去离子水, 在室温下搅拌后, 以雾状喷入高温大气进行干燥, 并迅速冷却至亚稳态, 最后真空干燥得最终产

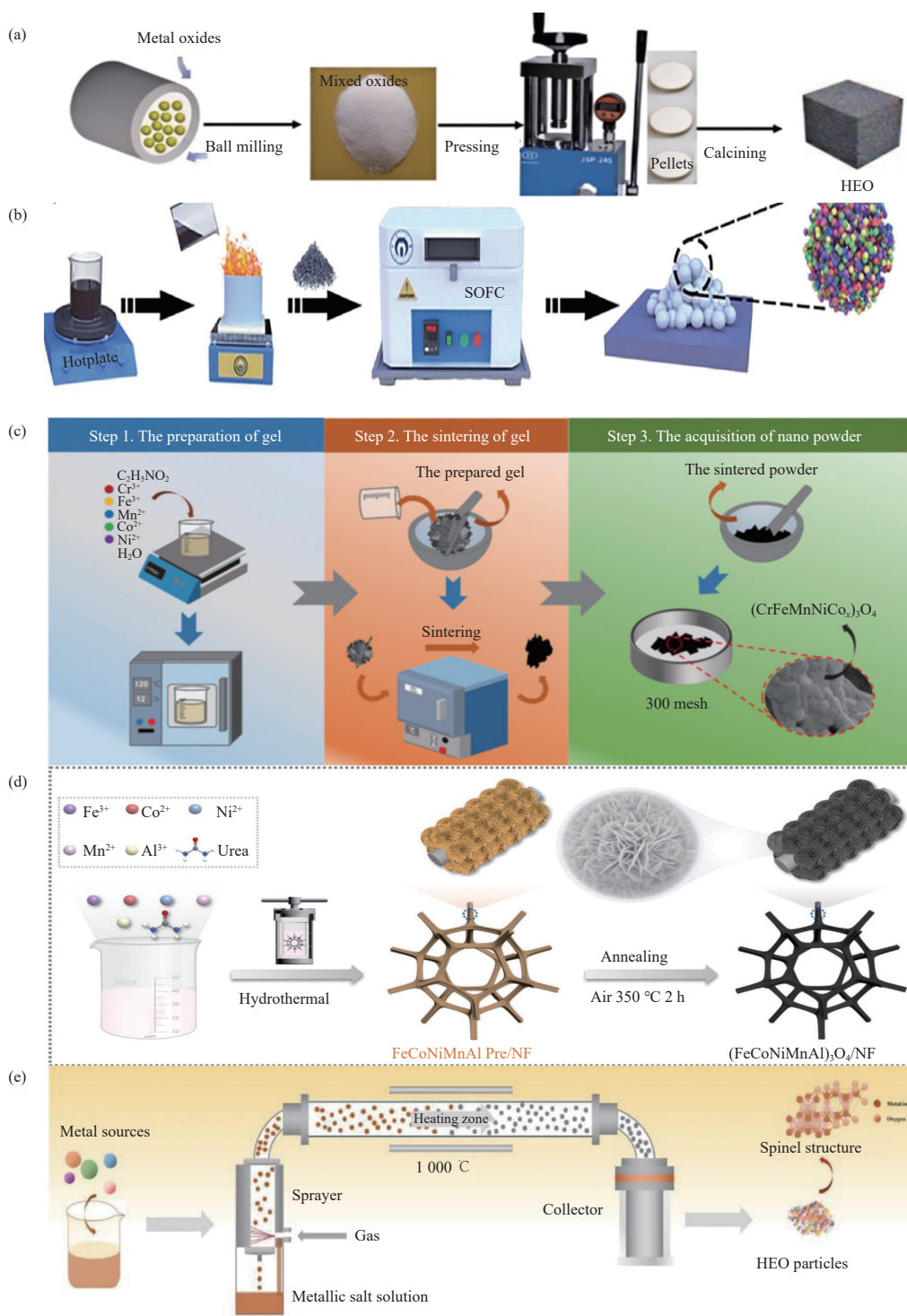


图 4 (a) 高温固相反应法制备 $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ 的流程^[2]; (b) 溶胶凝胶法制备 $(\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Cr}_{0.6})\text{O}_4$ 的流程^[17]; (c) 溶液燃烧合成法制备 $(\text{CrFeMnNiCo})_3\text{O}_4$ 的流程^[28]; (d) 水热法制备 $(\text{FeCoNiMnAl})_3\text{O}_4/\text{NF}$ 的流程^[29]; (e) 喷雾热解法制备 $[(\text{FeCoNiMn})_{1-x}\text{Na}_x]_3\text{O}_4$ 流程^[31]

Fig. 4 (a) The process of preparing $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ by high temperature solid state reactions. (b) The process of preparing $(\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Cr}_{0.6})\text{O}_4$ by sol gel method. (c) The process of preparing $(\text{CrFeMnNiCo})_3\text{O}_4$ by solution combustion synthesis method. (d) The process of preparing $(\text{FeCoNiMnAl})_3\text{O}_4/\text{NF}$ by Hydrothermal preparation. (e) The process of preparing $[(\text{FeCoNiMn})_{1-x}\text{Na}_x]_3\text{O}_4$ by Spray pyrolysis method.

品。制备流程如图 4(e) 所示。

2.3.2 磁控溅射法

Minouei^[32] 等人应用磁控溅射法, 首次制备出了尖晶石型高熵氧化物薄膜 (CrMnFeCoNi)₃O₄。首先, 研究者在高纯氩气中, 用 Cr、Mn、Fe、Co、Ni 混合物电弧熔炼法制备出等原子比的 CoCrFeMnNi 锭, 重熔 5 次以确保其均匀性; 然后, 在 1000 °C 下退火 24 h, 随后冷轧至 3.0 mm, 再在 900 °C 下退火 1 h, 得到再结晶组织。以此锭为靶材, 在射频溅射系统中以 Si 片上为衬底进行沉积, 然后在 80%Ar+20%O₂ 气氛中、850 °C 下退火 30 min, 便得到 CrMnFeCoNi 高熵合金薄膜。

3 应用领域

传统的尖晶石型氧化物由于其独特的性能和结构稳定性, 被广泛用于催化剂、锂离子电池、太阳能吸收等领域; 而具有相同晶体结构的尖晶石型高熵氧化物, 由于其组成的可调性和高熵优势而拓展了其在相关领域的应用。尖晶石型高熵氧化物的具体组分、形成能力分析/合成温度、制备方法以及应用领域见表 1。下面我们针对重点领域展开具体介绍。

3.1 催化剂

由于高熵效应导致的晶格畸变、丰富的氧空

表 1 文献中报道的尖晶石型高熵氧化物的组成、形成能力分析、合成方法以及应用领域

Table1 Composition, formation capacity analysis, synthesis methods, and application fields of spinel-type high-entropy oxides reported in the literatures

组成	形成能力分析/合成温度	合成方法	应用	参考文献
(CoCrFeMnNi) ₃ O ₄ (CoCrFeMgMn) ₃ O ₄ (CrFeMgMnNi) ₃ O ₄	1 000 °C	固相合成法	磁性	[36]
(Mg _{0.2} Co _{0.2} Ni _{0.2} Cu _{0.2} Zn _{0.2})Cr ₂ O ₄	1 100 °C	固相合成法	磁电耦合	[37]
(CoCrFeMnNi) ₃ O ₄ (CrFeMgMnNi) ₃ O ₄ (CoCrFeMgMn) ₃ O ₄	阳离子离子半径相似 1 000 °C	固相合成法 固相合成法	锂离子电池 /	[38] [39]
NiFe _{1.9} (Dy _{0.02} Er _{0.02} Gd _{0.02} Ho _{0.02} Tb _{0.02})O ₄ (Co _{0.2} Cr _{0.2} Fe _{0.2} Mn _{0.2} Ni _{0.2})Fe ₂ O ₄ (Co _{0.2} Cr _{0.2} Fe _{0.2} Mn _{0.2} Ni _{0.2})Fe _{1.9} O ₄ (Dy _{0.02} Er _{0.02} Gd _{0.02} Ho _{0.02} Tb _{0.02})O ₄	热力学计算构型熵	溶胶凝胶法	磁性	[40]
(Co,Cu,Mg,Ni,Zn) ₂ TiO ₄	占据T _d 与O _h 位置的阳离子比例保持1:2	共沉淀法	/	[30]
(FeCoCrMnZn) ₃ O ₄	在900 °C下煅烧2 h	固相反应法	超级电容器	[10]
(Fe _{0.2} Co _{0.2} Ni _{0.2} Cr _{0.2} Mn _{0.2}) ₃ O ₄	700 °C	溶液燃烧法	析氧反应催化剂	[41]
Zn(CrMnFeCoNi) ₂ O ₄	600 °C	溶胶凝胶法	析氧反应催化剂	[27]
(Cr _{0.2} Mn _{0.2} Fe _{0.2} Co _{0.2} Ni _{0.2}) ₃ O ₄	800 °C到1 000 °C	固相合成法	锂离子电池	[20]
(Mg _{0.2} Ti _{0.2} Zn _{0.2} Cu _{0.2} Fe _{0.2}) ₃ O ₄	1 000 °C	固相反应法 高能球磨法	锂离子电池	[42]
(Fe _{0.2} Mg _{0.2} Mn _{0.1} Al _{0.3} Cr _{0.2}) ₃ O ₄	DFT	溶液燃烧法	析氧反应催化剂	[43]
(Co _{0.2} Mn _{0.2} Ni _{0.2} Fe _{0.2} Zn _{0.2})Fe ₂ O ₄	从头算模拟包DFT	高能球磨法	析氧反应催化剂	[44]
[(FeCoNiMn) _{1-x} Na _x] ₃ O ₄ (x=0.05,0.08,0.12)	热力学计算构型熵	喷雾热解法	钠离子电池	[31]
(FeCoNiMnAl) ₃ O ₄	DFT	水热法	析氧反应催化剂	[29]

(续表 1)

组成	形成能力分析/合成温度	合成方法	应用	参考文献
$(\text{CrFeMnNiCo}_x)_3\text{O}_4$ ($x=2,3,4$)	/	溶液燃烧法	锂离子电池	[28]
$(\text{FeCoNiCrMnXLi})_3\text{O}_4$ ($X=\text{Cu}, \text{Mg}, \text{Zn}$)	900 °C	固相反应法	锂离子电池	[45]
$(\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})_3\text{O}_4$	DFT	固相反应法	锂离子电池	[24]
$(\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_3\text{O}_4$	/	/	锂离子电池	[46]
$(\text{CrNiMnFeX})_3\text{O}_4$ ($X=\text{V}, \text{Mg}, \text{Cu}$)	热力学计算构型熵	水热法	锂离子电池	[47]
$(\text{CoMnZnNiMg})\text{Cr}_2\text{O}_4$	热力学计算构型熵	溶液燃烧法	锂离子电池	[48]
$(\text{CoNiZnXMnLi})_3\text{O}_4$ ($X=\text{Fe}, \text{Cr}$)	900 °C	固相反应法	锂离子电池	[49]
$(\text{FeNiCrMnMgAl})_3\text{O}_4$	780 °C	溶液燃烧法	锂离子电池	[50]
$(\text{CrFeMnCoMg})_3\text{O}_4$ $(\text{CrFeMnCoNi})_3\text{O}_4$ $(\text{CrFeMnCoMgLi})_3\text{O}_4$ $(\text{CrFeMnCoNiLi})_3\text{O}_4$	750 °C	溶液燃烧法	锂离子电池	[51]
$(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{X}_{0.2})_3\text{O}_4$ ($X=\text{K}, \text{Mg}, \text{Zn}$)	750 °C	溶液燃烧法	锂离子电池	[52]
$(\text{FeCoCrMnZn})_3\text{O}_4$ $(\text{FeCoCrMnMg})_3\text{O}_4$	900 °C	固相反应法	锂离子电池	[53]
$(\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Mn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$	/	固相反应法	磁性	[54]

位、特殊的核壳结构与比表面积、以及元素间的协同作用等因素的共同作用,尖晶石型高熵氧化物具有优异的催化性能。

3.1.1 析氧反应

氢能源作为主要的能源之一,其制备一直是众多学者的研究课题。利用可持续能源驱动的电化学水分解技术,特别是其中的析氧反应(OER)过程,被认为是一种极具发展前景的绿色制氢方法。OER是电化学分解水的阳极反应,多数采用贵金属作为质子交换膜的电解槽,因此成本很高。Wang^[27]等人通过溶胶凝胶法成功合成了 $\text{Zn}(\text{CrMnFeCoNi})_2\text{O}_4$,并将其用作析氧反应的电催化剂。经过化学循环,该材料表面发生了重构现象,在材料表面析出了不同于之前成分的氢氧化物 $\text{Zn}_2\text{Cr}_{1.5}\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{Co}_2\text{Ni}_{1.5}\text{O}_x\text{H}_y$,其过程如图5所示。新形成的含有氢氧化物的表面通过吸附质演化机制(AEM),表现出了更加优异的OER催化性能,在低成本和高效制氢方面具有更光明的前景。

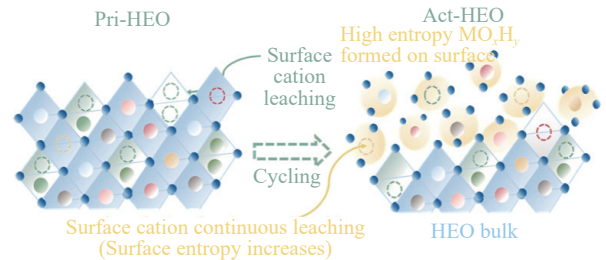


图5 OER过程中的表面重建过程示意图^[27]

Fig. 5 Schematic diagram of the surface reconstruction process during OER

3.1.2 锂硫电池

锂硫电池具有很高的理论重量/体积能量密度(2600 Wh kg^{-1} 和 2800 Wh L^{-1}),但仍存在氧化还原动力学迟缓的问题。近年来,多组分金属氧化物被证明有利于加快氧化还原动力学。Tian^[15]等人研究了尖晶石型高熵氧化物 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 作为锂硫电池硫催化载体的应用,他们利用电催化策略加速 LiPS 向 Li_2S 的转化。研究发现,高构型熵对硫氧化还原反应的催化活性至关重要。研究人

员对比了一元 (NiFe_2O_4) 和三元 ($\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$) Fe_2O_4 尖晶石型氧化物,发现三元尖晶石型氧化物更能促进 Li_2S 成核和溶解,显示出多金属化合物中不同阳离子间协同作用的重要性。

3.2 新型电池

尖晶石型高熵氧化物具有大量氧空位和三维传输途径,因此也常被用在各种新型电池中作为正、负极材料。

3.2.1 锂离子电池

Wang^[33] 等人通过高温固相反应法成功制备了 $(\text{FeCoNiCrMn})_3\text{O}_4$, 并将其用作锂离子电池的负极。经过性能测试,发现在 900 °C 下制备的材料性能比 950 °C 和 1000 °C 好。图 6 显示了电流密度为 100 mA g^{-1} 时三个温度下制备的该材料的放电/充电曲线,其中 900 °C 制备的材料初始充、放电比容量分别是 1034 mAh g^{-1} 和 680 mAh g^{-1} , 远高于常见的负极材料石墨 (372 mAh g^{-1})。由于尖晶石型高熵氧化物的缓慢扩散效应,该材料在初始放电过程中发生了非晶化反应,并在后续的循环过程中保持了该非晶化结构,这为该材料负极性能的提升发挥了重要作用。

3.2.2 燃料电池

Xu^[17] 等人采用溶胶凝胶法,合成了尖晶石型高熵氧化物 $\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_4$ (FMCNC), 并验证了其对 O_2 的吸附能力。结果表明, FMCNC 对 O_2 的吸附能力优于其他金属氧化物 (Fe_3O_4 、 Mn_3O_4 、 Co_3O_4 、 NiO 和 Cr_2O_3), 如图 7 所示。这主要是由于,元素间的协同作用增加了氧空位含量,从而提高了质子导电固体氧化物燃料电池的性能。该研究还通过密度泛函理论对 FMCNC 和传统尖晶石氧化物 $\text{Mn}_{1.6}\text{Cu}_{1.4}\text{O}_4$ (MCO) 进行了比较,发现 FMCNC 更利于质子缺陷的形成,这对于其作为燃料电池的正极材料是有利的。

3.2.3 钠离子电池

Bian^[31] 利用喷雾热解法成功制备了 $[(\text{FeCoNiMn})_{1-x}\text{Na}_x]_3\text{O}_4$ ($x = 0.05, 0.08, 0.12$)。由于“熵稳定效应”,这些电极材料展现出了良好的结构稳定性。图 8 以直观的方式呈现了在 Na^+ 的吸附与解吸过程中,两种材料的结构变化历程。由此可知,与过渡金属氧化物 (TMO) 相比, HEO 电极材料展现出卓越的循环稳定性。这得益于其优良的反应可逆性和结构持久性,这些因素共同促进了电化学

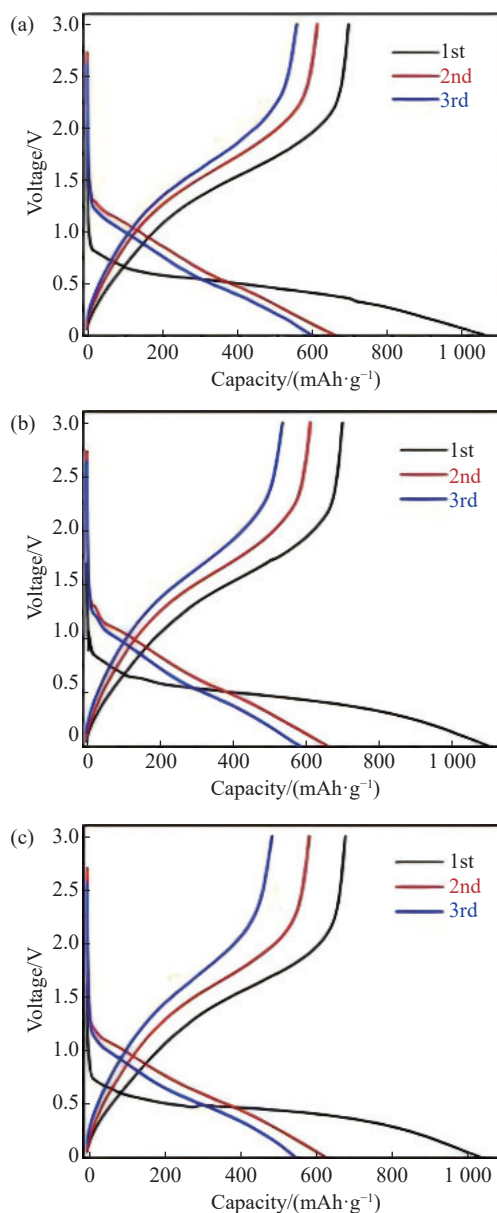


图 6 $(\text{FeCoNiCrMn})_3\text{O}_4$ 的电化学性能。在 0.01-3.00 V 的电压范围下, (a) 900 °C、(b) 950 °C、(c) 1000 °C 下制备的 $(\text{FeCoNiCrMn})_3\text{O}_4$ 材料的比容量曲线^[33]

Fig. 6 Electrochemical properties of $(\text{FeCoNiCrMn})_3\text{O}_4$. Specific capacity curves in the voltage range of 0.01-3.00 V for the materials prepared at (a) 900 °C, (b) 950 °C, and (c) 1000 °C.

性能的提升。因此,在“熵稳定效应”与氧空位的共同作用下,该电极材料的循环性能(在 1000 mA/g 的条件下,平均容量衰减仅为 0.069%)、可逆比容量、库仑效率以及倍率性能等方面均有卓越的表现。

3.3 电磁屏蔽

Adrian Radoń^[34] 首次使用低温两步法成功合

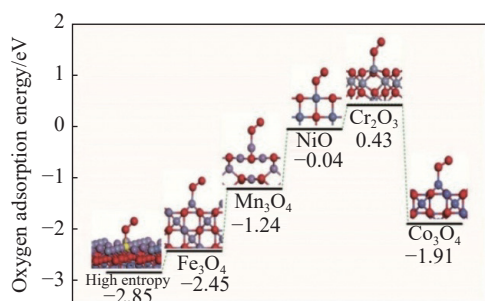


图 7 O₂ 在 FMCNC 及 Fe₃O₄、Mn₃O₄、Co₃O₄、NiO、和 Cr₂O₃ 表面的吸附能^[17]

Fig. 7 Surface adsorption energy of O₂ on FMCNC, Fe₃O₄, Mn₃O₄, Co₃O₄, NiO, and Cr₂O₃.

成了 (Zn,Mg,Ni,Fe,Cd)Fe₂O₄ 尖晶石型高熵铁氧体, 并对该材料的介电性能和电磁干扰屏蔽性能进行了研究。电介质光谱分析显示, 在低频区域, 高介电损耗可能与杂质、晶体缺陷和温度有关; 而在高频区域, 则与量子隧穿效应和电子在离子间的转移有关。并且研究人员评估了该材料的微波吸收特性, 发现当频率处于 1.9-2.1 GHz 之间且层厚为 0.8-1 cm 时, 微波吸收效果最佳。在此条件下, 反射损耗 (RL) 低于 -25 dB, 屏蔽效率 (SE) 则低于 -50 dB。此外, 作者还研究了 (Zn,Mg,Ni,Fe,Cd)Fe₂O₄ 高熵铁氧体在 L 波段 (1-2 GHz 的频段)、S 波段 (2-4 GHz 的频段) 以及 UHF 波段 (300 MHz 到 3 GHz 的频段) 低频区域的微波吸收特性, 发现该材料在 L 和 S 波段具有优异的微波吸收效果, 甚至可用于更低频率的 UHF 波段。该研究开拓了尖晶石型高熵氧化物在电磁屏蔽领域的应用。

3.4 超级电容器

Liang^[10] 等人通过固相法合成了 (FeCoCrMnZn)₃O₄, 再用包覆法得到了 (FeCoCrMnZn)₃O₄/NF 电极。在充放电过程中, 高构型熵有利于保持 HEO 原有晶体结构的稳定, 使得

HEO 作为电容器电极的循环稳定性远高于传统的过渡金属氧化物。随后进行的电化学测试揭示, 即便在高达 10 Ag⁻¹ 的电流密度下, 该电极仍能维持 82.8% 的初始比容量, 体现了出色的倍率特性。研究者获得了较为平滑的充放电曲线, 这符合赝电容 (即非线性放电) 的特征。进一步地, 在开路电位下, 研究者在 0.01 Hz 至 100 kHz 的频率范围内对经过改性的电极进行了电化学阻抗谱 (EIS) 测试, 结果显示直线的斜率较大, 这证明了电极具备良好的赝电容性能; 而高频区域未出现半圆形状, 意味着电荷的迁移主要依赖于离子扩散, 而非界面反应。综上所述, 这些发现预示着该材料在超级电容器领域具有广阔的应用前景。

3.5 磁性

Mao^[35] 等人采用溶液燃烧法用非磁性的 Zn²⁺ 离子替代已被前人合成出的 (Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2})₃O₄ 中的 Co²⁺ 和 Ni²⁺ 离子, 成功制备了具有可控磁性的尖晶石型高熵氧化物 (Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})₃O₄ 和 (Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Co_{0.2}Zn_{0.2})₃O₄ 粉体, 并将其结构和磁性性能进行了比较研究。磁学测量结果显示, 所有样品均呈现出磁回滞特性, 表明样品在室温下具有一定的磁矩。此外, 由于非磁性的 Zn²⁺ 取代了磁性的 Co²⁺ 和 Ni²⁺, 减弱了磁矩的超交换作用, 使得 (Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})₃O₄ 的磁化强度 (Ms) 从未进行元素替代样品的 9.86 emu/g 降至 8.08 emu/g, 而 (Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Co_{0.2}Zn_{0.2})₃O₄ 的 Ms 进一步降至 5.60 emu/g。研究还发现, Zn²⁺ 离子的替代对磁各向异性有影响, 导致矫顽力发生变化。研究人员认为, 这可能与 Zn²⁺ 离子和磁性离子的磁晶各向异性的差异有关。这一研究表明, 通过非磁性 Zn²⁺ 离子替代磁性离子, 可以实现对尖晶石型高熵氧化物磁性的可控调节。

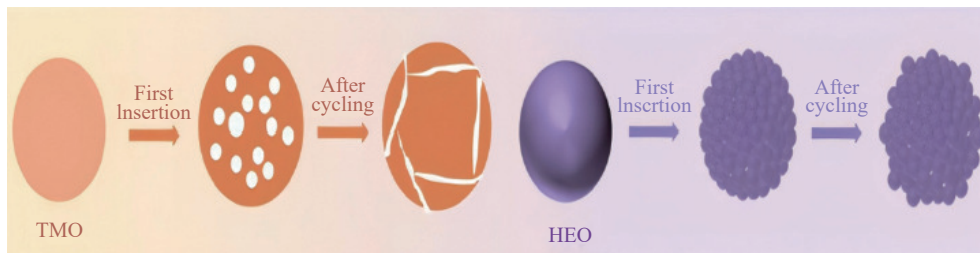


图 8 TMO 和 HEO 电极的形貌演变示意图^[31]

Fig. 8 Schematic diagram of the morphological evolution of TMO and HEO electrodes

4 结语与展望

当前,对尖晶石型高熵氧化物的形成能力及其应用的研究仍处于初期阶段,合成技术和工艺流程的改进均有可能对其结构和性能造成显著影响。在尖晶石型高熵氧化物的合成方面,有以下问题需要引起重视:(1)单相结构难以合成,且没有明确具体的结构算符来预测其单相形成能力;(2)合成温度或所需能量高,影响合成粉体的颗粒尺寸甚至形貌,从而影响其在相关领域的应用。

在未来,尖晶石型高熵氧化物的主要发展方向有:(1)研究不同组成的尖晶石型高熵氧化物,包括但不限于进行稀土或过渡金属元素的选择;(2)继续探究并寻找现有尖晶石型高熵氧化物的性能优势和潜在应用;(3)将理论计算和实验研究相结合,探索新组成尖晶石结构高熵氧化物的单相形成潜力,并指导合成具有特定应用性能的尖晶石型高熵氧化物。

参考文献:

- [1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, et al. Nanostructured High - Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(5): 299-303.
- [2] Rost C M, Sachet E, Borman T, et al. Entropy-stabilized oxides[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 8485.
- [3] Yan X, Constantin L, Lu Y, et al. ($\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}$)C high - entropy ceramics with low thermal conductivity[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 101(10): 4486-4491.
- [4] Zhang R Z, Gucci F, Zhu H, et al. Data-Driven Design of Ecofriendly Thermoelectric High-Entropy Sulfides[J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57(20): 13027-13033.
- [5] Zhang J, Yan J, Calder S, et al. Long-Range Antiferromagnetic Order in a Rocksalt High Entropy Oxide[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(10): 3705-3711.
- [6] Li M, Zhi Q, Li J, et al. $\text{Sr}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$: A novel high-entropy perovskite oxide with enhanced electromagnetic wave absorption properties[J]. *Journal of Materiomics*, 2024, 10(6): 1176-1185.
- [7] Bérardan D, Franger S, Meena A K, et al. Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(24): 9536-9541.
- [8] Chen H, Fu J, Zhang P, et al. Entropy-stabilized metal oxide solid solutions as CO oxidation catalysts with high-temperature stability[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(24): 11129-11133.
- [9] Kante M V, Weber M L, Ni S, et al. A High-Entropy Oxide as High-Activity Electrocatalyst for Water Oxidation[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(6): 5329-5339.
- [10] Liang B, Ai Y, Wang Y, et al. Spinel-Type (FeCoCrMnZn) $_3\text{O}_4$ High-Entropy Oxide: Facile Preparation and Supercapacitor Performance[J]. *Materials*, 2020, 13(24): 5798.
- [11] Dąbrowa J, Stygar M, Mikuła A, et al. Synthesis and microstructure of the (Co , Cr , Fe , Mn , Ni) $_3\text{O}_4$ high entropy oxide characterized by spinel structure[J]. *Materials Letters*, 2018, 216(1): 32-36.
- [12] Sun Y, Tang T, Xiao L, et al. Medium-Entropy Co-Fe-Cr-Mo Spinel Nanoflowers as Electrocatalysts for Oxygen Evolution[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7(4): 4008-4013.
- [13] Musicó B, Wright Q, Ward T Z, et al. Tunable magnetic ordering through cation selection in entropic spinel oxides[J]. *Physical Review Materials*, 2019, 3(10): 104416.
- [14] Nguyen T X, Patra J, Chang J K, et al. High entropy spinel oxide nanoparticles for superior lithiation-delithiation performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(36): 18963.
- [15] Tian L, Zhang Z, Liu S, et al. High - Entropy Spinel Oxide Nanofibers as Catalytic Sulfur Hosts Promise the High Gravimetric and Volumetric Capacities for Lithium-Sulfur Batteries[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2021, 5(2): 645-654.
- [16] Guo H X, Wang W-M, He C-Y, et al. Entropy-Assisted High-Entropy Oxide with a Spinel Structure toward High-Temperature Infrared Radiation Materials[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 14(1): 1950-1960.
- [17] Xu Y, Xu X, Bi L. A high-entropy spinel ceramic oxide as the cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, 11(5): 794-803.
- [18] Yang X, Liping S, Qiang L, et al. Co-prosperity of electrocatalytic activity and stability in high entropy spinel ($\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}$) $_3\text{O}_4$ for the oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(34): 17633-17641.
- [19] Li S, Peng Z, Fu X. $\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_4$ 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.
- [20] Sun Z, Zhao Y, Sun C, et al. High entropy spinel-structure oxide for electrochemical application[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431(4): 133448.
- [21] Chen K, Pei X, Tang L, et al. A five-component entropy-stabilized fluorite oxide[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(11): 4161-4164.
- [22] Sarkar A, Djenadic R, Wang D, et al. Rare earth and transition metal based entropy stabilised perovskite type oxides[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(5): 2318-2327.
- [23] He Y, Zhang L, Xiong H w, et al. The selective site occupation, structural and thermal stability of high entropy (CoCrFeMnNi)₃O₄ spinel[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 965(25): 171428.
- [24] Chen T Y, Wang S Y, Kuo C H, et al. 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})₃O₄ high-entropy oxide for energy storage applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(41): 21756-21770.
- [25] Emery A A, Wolverton C. High-throughput DFT calculations of formation energy, stability and oxygen vacancy formation energy of ABO₃ perovskites[J]. *Scientific Data*, 2017, 4(1): 153.
- [26] Zhang M, Zhou X, Luo K, et al. High entropy spinel oxide (Ni_{0.2}Co_{0.2}Zn_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2})Fe₂O₄ nanofibers for efficient oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13(2): 1287-1301.
- [27] Wang J, Sun S, Xi S, et al. High-Entropy Spinel Oxides for Water Oxidation: Surface Entropy Evolution and Activity Promotion[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2024, 128(12): 4978-4987.
- [28] Liu C, Bi J, Xie L, et al. High entropy spinel oxides (CrFeMnNiCo_x)₃O₄ (x=2, 3, 4) nanoparticles as anode material towards electrochemical properties[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 71(5): 108211-108222.
- [29] Feng C, Zhou Y, Chen M, et al. High-entropy spinel (FeCoNiMnAl)₃O₄ with three-dimensional microflower structure for stable seawater oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 349(15): 123875.
- [30] Usharani N J, Sanghavi H, Bhattacharya S S. Factors influencing phase formation and band gap studies of a novel multicomponent high entropy (Co, Cu, Mg, Ni, Zn)₂TiO₄ orthotitanate spinel[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 888(25): 161390.
- [31] Bian W, Li H, Zhao Z, et al. Entropy stabilization effect and oxygen vacancy in spinel high-entropy oxide promoting sodium ion storage[J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 447(10): 142157.
- [32] Minouei H, Kheradmandfard M, Saboktakin R M, et al. Formation mechanism of high-entropy spinel thin film and its mechanical and magnetic properties: Linking high-entropy alloy to high-entropy ceramic[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 576: 151719.
- [33] Wang D, Jiang S, Duan C, et al. Spinel-structured high entropy oxide (FeCoNiCrMn)₃O₄ as anode towards superior lithium storage performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 844(20): 156158.
- [34] Radoń A, Hawelek Ł, Łukowiec D, et al. Dielectric and electromagnetic interference shielding properties of high entropy (Zn, Fe, Ni, Mg, Cd)Fe₂O₄ ferrite[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 20078.
- [35] Mao A, Xiang H Z, Zhang Z G, et al. A new class of spinel high-entropy oxides with controllable magnetic properties[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, 497(3): 165884.
- [36] Cieslak J, Reissner M, Berent K, et al. Magnetic properties and ionic distribution in high entropy spinels studied by Mössbauer and ab initio methods[J]. *Acta Materialia*, 2021, 206: 116600.
- [37] Marik S, Singh D, Gonano B, et al. Long range magnetic ordering and magneto-(di) electric effect in a new class of high entropy spinel oxide[J]. *Scripta Materialia*, 2020, 183(1): 107-110.
- [38] Huang C Y, Huang C W, Wu M C, et al. Atomic-scale investigation of Lithiation/Delithiation mechanism in High-entropy spinel oxide with superior electrochemical performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420(6): 129838.
- [39] Stygar M, Dąbrowa J, Możdziej M, et al. Formation and properties of high entropy oxides in Co-Cr-Fe-Mg-Mn-Ni-O system: Novel (Cr, Fe, Mg, Mn, Ni)₃O₄ and (Co, Cr, Fe, Mg, Mn)₃O₄ high entropy spinels[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(4): 1644-1650.
- [40] Parida T, Karati A, Guruvidyathri K, et al. Novel rare-earth and transition metal-based entropy stabilized oxides with spinel structure[J]. *Scripta Materialia*, 2020, 178(15): 513.

- [41] He L, Kang H, Hou G, et al. 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(5): 141675.
- [42] Chen H, Qiu N, Wu B, et al. A new spinel high-entropy oxide ($\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}$) $_3\text{O}_4$ with fast reaction kinetics and excellent stability as an anode material for lithium ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(16): 9736-9744.
- [43] Han Y, Tian M, Wang C, et al. High-entropy spinel oxide ($\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.3}\text{Cr}_{0.2}$) $_3\text{O}_4$ as a highly active and stable redox material for methane driven solar thermochemical water splitting[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 339(15): 123096.
- [44] Zhang Y, Lu T, Ye Y, et al. Stabilizing Oxygen Vacancy in Entropy-Engineered CoFe_2O_4 -Type Catalysts for Co-prosperity of Efficiency and Stability in an Oxygen Evolution Reaction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(29): 32548-32555.
- [45] Duan C, Tian K, Li X, et al. New spinel high-entropy oxides (FeCoNiCrMnXLi) $_3\text{O}_4$ ($X = \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Zn}$) as the anode material for lithium-ion batteries[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(22): 32025-32032.
- [46] Hou S, Su L, Wang S, et al. Unlocking the Origins of Highly Reversible Lithium Storage and Stable Cycling in a Spinel High - Entropy Oxide Anode for Lithium - Ion Batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 34(4): 7923.
- [47] Patra J, Nguyen T X, Tsai C C, et al. 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): 10992.
- [48] An Q, Li S, Zhou J, et al. Novel Spinel Multicomponent High - Entropy Oxide as Anode for Lithium - Ion Batteries with Excellent Electrochemical Performance[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2023, 25(20): 585.
- [49] Tian K H, Duan C Q, Ma Q, et al. High-entropy chemistry stabilizing spinel oxide (CoNiZnXMnLi) $_3\text{O}_4$ ($X = \text{Fe}, \text{Cr}$) for high-performance anode of Li-ion batteries[J]. *Rare Metals*, 2021, 41(4): 1265-1275.
- [50] Zheng Y, Wu X, Lan X, et al. A Spinel (FeNiCrMnMgAl) $_3\text{O}_4$ High Entropy Oxide as a Cycling Stable Anode Material for Li-Ion Batteries[J]. *Processes*, 2021, 10(1): 49.
- [51] Liu C, Bi J, Xie L, et al. Electrochemical properties of four novel high-entropy spinel oxides used as lithium-ion battery anodes synthesized by the glycine-nitrate SCS method[J]. *Journal of Materials Science*, 2023, 58(19): 8005.
- [52] 邵霞, 鲍梦凡, 陈诗洁, 等. 尖晶石型无钴 ($\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{X}_{0.2}$) $_3\text{O}_4$ 高熵氧化物的制备及其储锂性能 [J]. *材料研究学报*, 2024, 38(09): 680-690.
- [53] Xiao B, Wu G, Wang T, et al. Enhanced Li-Ion Diffusion and Cycling Stability of Ni-Free High-Entropy Spinel Oxide Anodes with High-Concentration Oxygen Vacancies[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(2): 2792-2803.
- [54] Sharma N, Jangid S, Choudhury S, et al. Large exchange bias effect and complex magnetism in a tetragonal high entropy spinel oxide[J]. *Applied Physics Letters*, 2023, 123(16): 161901.