

高熵氧化物制备研究进展*

赵宇昂,张海军

(武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室,武汉 430081)

摘要: 近年来,由五种或五种以上金属元素以等摩尔或近等摩尔比构成,具有各组元高度分散且混乱无序结构特征的高熵氧化物受到了研究人员的广泛关注。高熵氧化物主要有岩盐型、尖晶石型、钙钛矿型和萤石型等几种类型,在储能、催化、吸波及隔热领域均有很好的应用前景。综述了近年来固相反应法、喷雾热解法、共沉淀法、水热合成法、溶胶-凝胶法、溶液燃烧合成法和激光脉冲法等制备高熵氧化物的最新研究进展,详细比较了这些方法的优缺点。在此基础上,归纳总结了目前高熵氧化物的各类改性方法;提出了目前高熵氧化物的合成过程中出现的问题,并对高熵氧化物的未来发展趋势进行了展望。

关键词: 高熵;制备方法;改性;金属氧化物

中图分类号: TQ139.2

文献标识码: A

DOI:10.3969/j.issn.1001-9731.2025.05.008

0 引言

高熵材料具有非常规的多组分混乱结构,表现出特殊的高熵效应、晶格畸变效应、缓慢扩散效应和“鸡尾酒”效应^[1-3],在储能^[4-5]、催化^[6]、吸波^[7]、与隔热^[8]领域都展望出广泛的应用前景。目前,高熵材料有高熵合金^[9]、高熵氧化物^[10](high entropy oxides, HEO)、高熵氮化物^[11-12]、高熵硫化物^[13]、高熵硼化物^[14-16]、高熵碳化物^[17]和高熵硅化物^[18]等。

2015年,Rost等^[10]首次以氧化物为原料,通过固相反应法合成了具有单相岩盐结构的 $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ 。高熵氧化物通常要满足构型熵 $>1.5 R$,通过增加构型熵(S_{config})来降低自由能,从而使系统稳定。构型熵 S_{config} 的计算公式如式(1)~(3)。其中, k 为玻尔兹曼常数($1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$), ω 为混乱度, R 为摩尔气体常数 $[8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}]$, N 为组元数, x_i 为阳离子摩尔分数, x_j 为阴离子摩尔分数。如图1所示,在多组分体系中,当各种阳离子的摩尔数相等时,体系构型熵 S_{config} 最大。因此,当固溶体的阳离子种类 ≥ 5 且摩尔比基本相等时,这种单相氧化物被称为高熵氧化物,也称为熵稳定氧化物。

$$S_{\text{config}} = -k \ln \omega \quad (1)$$

$$S_{\text{config}} = -R \left[\left(\sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \right)_{\text{cation-site}} + \left(\sum_{j=1}^N x_j \ln x_j \right)_{\text{anion-site}} \right] \quad (2)$$

$$S_{\text{config}} = R \ln N \quad (3)$$

作为研究热点, HEO的制备方法也受到广泛关

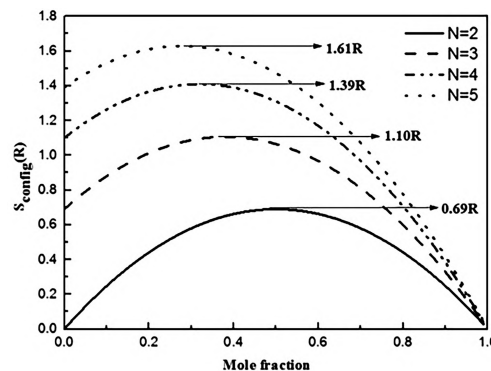


图1 组分数与摩尔比对构型熵的影响

Fig.1 Influence of group fraction and molar ratio on configurational entropy

注。随着对 HEO 研究的不断深入,研究人员提出了多种 HEO 的制备方法^[19-21],并将所制备的 HEO 应用于多个领域,包括催化^[22]、锂二次电池^[23]、介电^[24]和磁性材料^[25]等。目前,常见的高熵氧化物合成方法有高温固相反应法、喷雾热解法、溶胶-凝胶法、溶液燃烧法、激光脉冲沉积法、水热法和共沉淀法等。其中高温固相反应法^[26-28]通常用于制备块状材料,激光脉冲沉积法^[29]常用来制备薄膜状 HEO 材料,而水热法^[30-31]、喷雾热解法^[32]、溶胶-凝胶法^[33]、溶液燃烧法^[34]和共沉淀法^[35]通常用来制备 HEO 粉体,这些方法的优缺点如表 1 所示

基于此,本文综述了近年来 HEO 制备方法的最新研究进展,总结了各方法的优缺点以及面临的挑战,并对其未来的研究方向及重点进行了展望。

* 基金项目:国家自然科学基金地区联合重点项目(U23A20559);武汉市知识创新专项项目(2023020201010131)

收到初稿日期:2024-10-18

收到修改稿日期:2024-11-28

通讯作者:张海军, E-mail: zhanghailun@wust.edu.cn

作者简介:赵宇昂 (1999—),男,在读硕士,师承张少伟教授,研究方向为高熵氧化物。

表 1 高熵氧化物制备方法优缺点对比

Table 1 Comparison of advantages and disadvantages of high entropy oxide preparation methods

Preparation method	Advantage	Disadvantage
High temperature solid phase reaction	The process is simple and the output is large	Easy to introduce impurities, high energy consumption, not easy to control the shape
Hydrothermal process	Fine particle size, uniform size, nanocrystals	The operation is complex
Spray pyrolysis	The composition is controllable, fine powder size	High energy consumption, uneven powder size, easy to produce NO _x harmful gases
Sol-gel	The elements are mixed evenly and the reaction temperature is low	The raw material is mostly metal nitrate, which releases NO _x gas, expensive raw materials
Solution combustion synthesis	Porous structure, uniform and controllable composition	The crystal size is uneven
Coprecipitation	Liquid phase mixing, the composition is uniform and controllable, powder fine	The process is complex and the precipitant is not easy to handle
Laser pulse deposition	Excellent film performance and controllable film thickness	For the preparation of HEO thin films, the application is limited

1 高熵氧化物制备方法

1.1 高温固相反应法制备高熵氧化物

高温固相反应法是将反应物在固相状态下混合均匀后,在高温条件下充分反应生成稳定高熵固体的方法。

Rost 等^[10]以等摩尔比 MgO、NiO、CuO、CoO 及 ZnO 为原料,通过机械球磨法将其充分混合均匀后压制成型。随后,在空气气氛中热处理 2 h 得到岩盐型结构的(Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})O 材料。研究表明,875 °C 时,尖晶石中间相转变为岩盐相,多组元混合氧化物的单相与多相的可逆转变是由熵驱动的;金属离子分布均匀在 HEO 中。

为研究热处理温度及时间对高温固相反应法制备尖晶石型 HEO 结构影响,Chen 等^[36]先将等摩尔比的 Fe₂O₃、Co₃O₄、MnO₂、TiO₂ 和 Ni₂O₃ 混合球磨 1 h,再将其压成直径为 12 mm 的样品,置于空气中 1 000

~1 350 °C 反应 12-36 h,得到具有单相尖晶石结构的(Ni_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.2}Fe_{0.2}Ti_{0.2})₃O₄ 高熵氧化物。研究表明,1 000 °C 时开始形成尖晶石相,但有杂质的存在,随着温度的升高杂质相的含量逐渐减少;当反应温度为 1350 °C 时,产物变为单相的尖晶石。反应时间会影响材料的结晶度,随着反应时间的增加,产物的结晶度升高,且反应时间越长,元素的均匀性越好。除此之外,组分的多少也是生成单相 HEO 的关键;在相同的反应条件下,以 Fe₂O₃、Co₃O₄、MnO₂、TiO₂ 和 Ni₂O₃ 中的四种为原料只能得到四元氧化物,这些四元氧化物不能形成与(Ni_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.2}Fe_{0.2}Ti_{0.2})₃O₄ 相同的纯相尖晶石,表明了熵在合成过程中起着维持结构稳定的重要作用。该材料被用作锂离子电池负极材料时,在 0.1 A/g 的电流密度下,即使经过 100 次循环后依然具有 560 mA·h/g 的比容量。

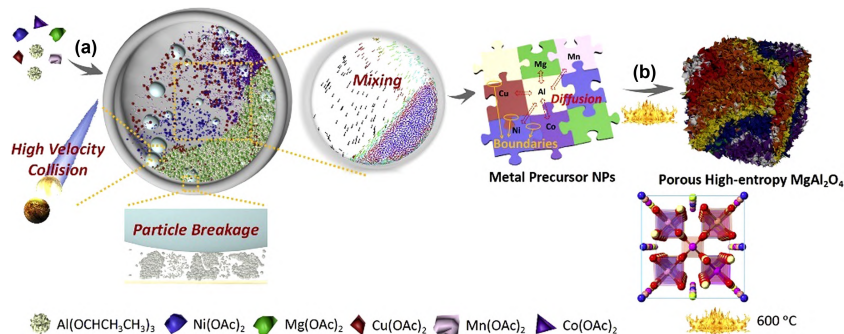


图 2 高温固相反应法制备(NiMgCuMnCo)Al₁₀O₂₀ 尖晶石型高熵氧化物示意图^[37]

Fig.2 Schematic preparation of spinel type HEO by high temperature solid state reaction method^[37]

为了降低合成温度,得到具有高比面积的尖晶石型 HEO, Nie 等^[37]先将等摩尔比的 Ni(OAc)₂、Mg(OAc)₂、Cu(OAc)₂、Mn(OAc)₂ 和 Co(OAc)₂ 与 Al(OCH₂CH₃)₃ 滚动球磨混合 30 min 后,再在

600 °C 下热处理 6 h 得到五元镁铝尖晶石型高熵氧化物 5-HE-MgAl₂O₄(图 2)。同时,他们还分别制备了十元镁铝尖晶石型高熵氧化物 10-HE-MgAl₂O₄ 和 (NiMgMnCo)Al₈O₁₆、(CuCoMg)Al₆O₁₂ 和 (TiVCrM-

$n\text{Fe})\text{Al}_{10}\text{O}_{20}$ 等高熵氧化物。研究表明,通过球磨的方法混合原料可以有效降低产物粒径,增加原料中的缺陷,加快阳离子扩散,最终在较低的温度下制得纯相的 HEO,其比表面积为 $139\text{ m}^2/\text{g}$,远高于纯 MgAl_2O_4 的 $81\text{ m}^2/\text{g}$ 。得益于 HEO 的熵稳定结构,当 5-HE- MgAl_2O_4 被用于 CH_4 氧化的催化剂时,即使在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 100 h 后,其催化性能仍没有明显的下降, CH_4 的转化率保持在 80% 左右。

Liu 等^[38] 将 LiH 、 MgO 、 NiO 、 ZnO 、 CuO 及 CoO 先在氩气环境下球磨 2 h,其中 Li 的比例分别为 0、0.08、0.16 及 0.2;再将混合好的原料在氩气气氛中于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 0.5 h 得到前驱体,最后再将前驱体在空气气氛中经 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 12 h,得到岩盐结构的 $\text{Li}_x(\text{Mg,Ni,Zn,Cu,Co})_{1-x}\text{O}$ ($x=0,0.08,0.16,0.2$)。研究表明,不同预锂化程度的 $\text{Li}_x(\text{MgNiZnCuCo})_{1-x}\text{O}$ 均显示出与未锂化 $(\text{MgNiZnCuCo})\text{O}$ 一致的岩盐单相结构, Li^+ 占据过渡金属阳离子的位点,随着 Li 含量的增加,岩盐相的晶粒尺寸减小,晶格发生收缩。低价态 Li^+ 的晶格取代迫使晶体内部发生电荷补偿,使得部分 Co 和 Ni 二价阳离子价态升高,同时引入氧空位以达到电中性;但当 Li 含量过高时,又会导致其从 HEO 晶格内部析出。预锂化前后的样品均为不规则的微米级颗粒,所制备的高熵氧化物为多晶,且各种元素均匀分布。

Deng 等^[39] 合成了具有高指数晶面的 26 面体的高熵氧化物 MnNiCuZnCoO_x ,他们以 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 ZnCl_2 和 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,先将原料球磨混合 2 h,得到亚稳态的过饱和固溶体,再将固溶体在 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理 4 h,同时与在 700 、 800 及 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下合成的样品进行对比(图 3)。研究表明, $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 下合成的具有高指数晶面的 HEO 催化剂具有较多的氧空位,有利于表面活性氧的形成,从而增强了催化活性。此外,DFT 计算结果表明,所暴露的(111)晶面有利于 O 的吸附和活化,可以提高该高熵氧化物催化有机硫化物氧化的性能。

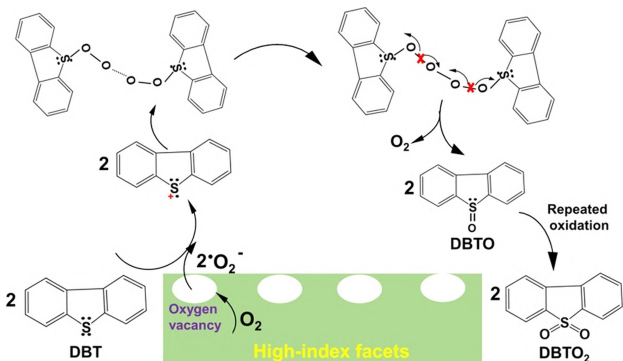


图 3 高指数晶面 MnNiCuZnCoO_x -HEO 氧化二苯并噻吩机理图^[39]

Fig.3 Mechanism schematic diagram of MnNiCuZnCoO_x -HEO formation with a high refractive index surface for the oxidation of dibenzothiophene^[39]

高温固相反应法是制备 HEO 的传统方法,具有流程简单、操作难度小、产量大的特点。然而,长时间高温处理形成固溶体是该方法的关键。虽然也有研究人员采用放电等离子体反应^[40]、微波辅助反应^[41]和闪烧反应^[42]等工艺来降低固相反应法制备 HEO 的温度,但仍需长时间的球磨才能达到各元素的混合均匀,能耗较高,且不易控制产物粒度。

1.2 热解法制备高熵氧化物

1.2.1 喷雾热解法

喷雾热解法(或火焰热解法)用雾化装置雾化原料,以氧气为载体将其输送到管式炉中,通过高温热处理生成 HEO 粉体。

Sarkar 等^[43] 以 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,将原料在水中混合均匀后用雾化装置喷出,通过氧气载气装置输送到管式炉中,原料在 $1\ 150\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下发生热解,生成纳米到微米级尺寸的空心或实心球的 $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ 。研究表明,相对于五元高熵氧化物 $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$,四元氧化物在同等温度下并不能生成单一岩盐型结构的化合物,需在 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下退火 1 h 补偿减少的熵值才能形成岩盐结构,这表明高熵氧化物的生成是由熵驱动的;储锂性能的研究结果表明,高熵结构对电极材料的高容量及稳定循环起着重要的作用, $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ 在 0.2 A/g 电流密度下经 500 次循环后的库伦效率仍高达 99.5%,比容量高达 590 mAh/g ;在 0.5 A/g 的电流密度下,50 次循环后的比容量为 550 mAh/g ,远高于四元高熵氧化物的 300 mAh/g 左右。

Wang 等^[32] 先将金属硝酸盐 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于水中,再将含有金属盐的水溶液以雾状形式通过氧气输送到管式炉中,在 $1\ 150\text{ }^\circ\text{C}$ 下快速热解得到岩盐型 $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ 空心球形颗粒。研究表明,所制备的 HEO 空心球颗粒中各元素均匀分布;以所制备的材料为锂电池负极,与 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}$ 正极材料组装成全电池,其比容量为 240 Wh/kg ,功率密度为 320 W/kg ,原因是 $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ 的熵稳定结构及高熵氧化物的“鸡尾酒”效应,使该全电池具有优异的循环稳定性。

Abhijit 等^[44] 以 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 FeCl_3 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 ZnCl_2 和 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,将原料等摩尔溶于乙醇中,利用压缩空气雾化前驱体溶液形成气溶胶液滴,将液滴通过空气引入丙烷火焰中($1900\text{ }^\circ\text{C}$)燃烧制得 $(\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_3\text{O}_4$ 粉体。由于局部火焰高温和沿火焰轴方向的较大温差的共同作用,得到的尖晶石型的 $(\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_3\text{O}_4$ 的直径约 17 nm ,各种元素均匀分布,局部高温有利于高结晶

度 HEO 的生成,而大的温差和较短的停留时间可使 HEO 颗粒的粒径保持在纳米级。

热解法的反应过程非常迅速,通过短时间的高温处理和快速的冷却淬火过程可抑制氧化物的生长,从而制备出元素均匀分布的纳米或微米的粉体,不仅各元素的比例易于调控,而且能够得到空心形貌的 HEO。但装置复杂,产物基本为球形颗粒,具有一定的结构局限性。

1.2.2 溶液燃烧法

溶液燃烧法指的是将可溶性金属盐作为氧化剂,与作为络合剂及燃料的有机物在溶剂中混合均匀,再通过蒸干溶剂等方法使体系逐步升温,达到点火温度时发生自蔓延燃烧,放出大量热为高熵氧化物的成核与长大提供能量,同时放出大量气体,低温生成疏松多孔结构的 HEO。

Mao 等^[45]将等摩尔的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到少量去离子水中混合均匀,加入甘氨酸作为燃料,烘干成凝胶状放入炉子中热解反应,最终制得单相的尖晶石型 $(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$ 纳米粉体。研究表明,所得粉体为单相的尖晶石 HEO,疏松多孔。用 Zn^{2+} 分别替代 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 后发现,元素的电负性越低,所得 HEO 的晶格常数越小;例如: $(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$ 的晶格常数为 0.8345 nm, $(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$ 为 0.8327 nm,而 $(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_3\text{O}_4$ 则为 0.8321 nm。3 种样品在 2 388 kA/m 磁场下的磁化强度分别为 9.86、8.08 和 5.06 Am^2/kg ,原因是磁性元素被非磁性元素替换后削弱了磁矩的交换作用,导致总磁矩的减小。

He 等^[46]使用低温溶液燃烧法制备了 HEO。他们以 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料,以 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与乙醇为络合剂和燃料,经燃烧淬火后制得 $(\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_3\text{O}_4$,并与传统的溶液燃烧法进行对比(反应温度为 700 $^\circ\text{C}$)。研究表明,低温溶液燃烧法所制备的粉体为单相的 HEO,结构疏松多孔,由尺寸约为 10 nm 的纳米颗粒团聚而成,其中存在着大量晶界,晶界密度约为 0.189 nm/nm^2 ,远高于传统溶液燃烧法合成的 0.072 nm/nm^2 。传统的溶液燃烧法由于高温处理导致产物的疏松形貌坍塌,材料表面呈颗粒状,平均粒径约为 28.8 nm,相对致密,其晶粒尺寸也远大于低温溶液燃烧法的产物。拉曼光谱显示,低温溶液燃烧法制得的 HEO 存在着大量的结构缺陷,其结晶度相对降低。与传统溶液燃烧法相比,低温溶液燃烧法得到的 HEO 金属元素的价态更低,其中存在着大量晶界,氧空位浓度明显更高;低温溶液燃烧法得到的 HEO 的晶格氧/空位氧比值为 0.8,远低于传统溶液燃烧法的

2.2。该 HEO 表现出优异的 OER 催化性能,得益于其高的比表面积和多晶界所暴露的大量活性位点,在 10 mV/s 电流密度下,其过电位为 275 mV, Tafel 斜率为 50.27 mV/dec ;而传统溶液燃烧法制得的 HEO 过电位为 329 mV, Tafel 斜率为 60.75 mV/dec 。

溶液燃烧法制备 HEO 时,燃料的选择会显著影响反应的进程和产物的纯度。Aydinyan 等^[47]先将 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与有机还原剂丙氨酸均匀混合后得到前驱体溶液,再加入硝酸铵作为辅助氧化剂来提高反应焓,通过溶液燃烧法成功制备了单相的尖晶石型 $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$ HEO。研究表明,加入硝酸铵可将燃烧反应的温度从 870 $^\circ\text{C}$ 升高到 980 $^\circ\text{C}$,升温速率从 1 170 $^\circ\text{C}/\text{s}$ 提高到 1 900 $^\circ\text{C}/\text{s}$ 。过量加入丙氨酸会还原部分氧化物,导致产物中同时生成氧化物与合金;随着丙氨酸用量的进一步增加,燃烧温度逐渐降低,当丙氨酸含量达到 20 mol 时,不出现燃烧火焰。与丙氨酸相比,用量相同时甘氨酸的燃烧温度仅为 670 $^\circ\text{C}$;所制备材料具有良好的磁性,其磁感应强度为 1.35 T。

Wei 等^[48]将葡萄糖与尿素以 1:2 的摩尔比混合,在 90 $^\circ\text{C}$ 下搅拌均匀形成溶液,而后加入 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 剧烈搅拌后经微波加热膨胀成棕色泡沫前驱体,再经 900 $^\circ\text{C}/1\text{h}$ 热处理制得岩盐结构的 $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ HEO,同时也用相同的方法分别合成了尖晶石结构的 $(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$ 和钙钛矿结构的 $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ HEO。研究表明:葡萄糖与尿素的混合溶液对多种金属盐具有良好的溶解度,可实现金属前驱体的原子级混合。此外,葡萄糖和尿素碳化产物还可进一步作为模板,限制 HEO 晶粒的生长,防止纳米结构的坍塌和纳米颗粒在高温条件下的进一步长大;3 种 HEO 均为元素分布均匀的单相结构,所制备的二维多孔岩盐 $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ HEO 作为锂离子电池负极材料时,表现出优异的循环稳定性,即使在 120 mA/g 下循环 200 次时,其容量保持率仍高达 92%。

溶液燃烧法所用的有机燃料起到络合剂、造孔剂及结构模板等作用,该方法的关键在于利用持续的自放热过程制备结晶度高的纳米 HEO,反应条件可控,效率高,产品纯度高;所制备的 HEO 粉体通常是多孔的,具有较大的比表面积。但氧化剂(金属盐)种类、燃料(甘氨酸、柠檬酸等)种类以及两者的比例等是合成高质量 HEO 的关键。

1.3 共沉淀法制备高熵氧化物

共沉淀法指的是将可溶性金属盐溶解在溶剂中,通过蒸发、辐射或加入沉淀剂等方法使所需阳离子沉淀出来,再经热处理得到目标 HEO 产物的方法。

贾洋刚等^[49]以 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,先将金属硝酸盐溶于蒸馏水中,再加入 NaOH 和 Na_2CO_3 的混合溶液为沉淀剂,沉淀反应 1 h 后抽滤、洗涤、干燥并热处理,制得 $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ 纳米粉体。研究表明,500 °C 热处理后,粉体为非晶态;当热处理温度为 750 °C 时,可得到单相钙钛矿结构的球形 HEO,所制备 HEO 的平均孔径约为 21.2 nm,比表面积为 19.83 m^2/g ,远高于传统 LaCoO_3 的 5.16 m^2/g 。该材料用作锂离子电池负极时表现出较好的循环性能,其在 0.2 A/g 的电流密度下经过 150 次循环后依然有 771.8 mAh/g 的比容量,远超前传统 La-

CoO_3 负极材料的 353.9 mAh/g。

采用共沉淀法制备 HEO 时所需的反应时间较长,而引入微波或超声等辅助共沉淀能显著减少反应时间,降低反应温度。Shaw 等^[50] 先将等摩尔比 FeCl_3 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 加入水中溶解,通过 NaOH 溶液调节 pH 值至 12,之后将混合物微波辐照 10 min,沉淀物经洗涤烘干后并 500 °C 热处理后,制得单相尖晶石结构的 $(\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zr}_{0.2})_3\text{O}_4$ 。结果表明,微波辅助共沉淀法在较低温度下热处理即可获得单相尖晶石结构的 HEO,样品中各元素分布均匀,各组分基本呈等原子比例;该材料在催化降解四环素类微污染物时,即使经过 5 次循环后依然具有 90% 的降解效率。

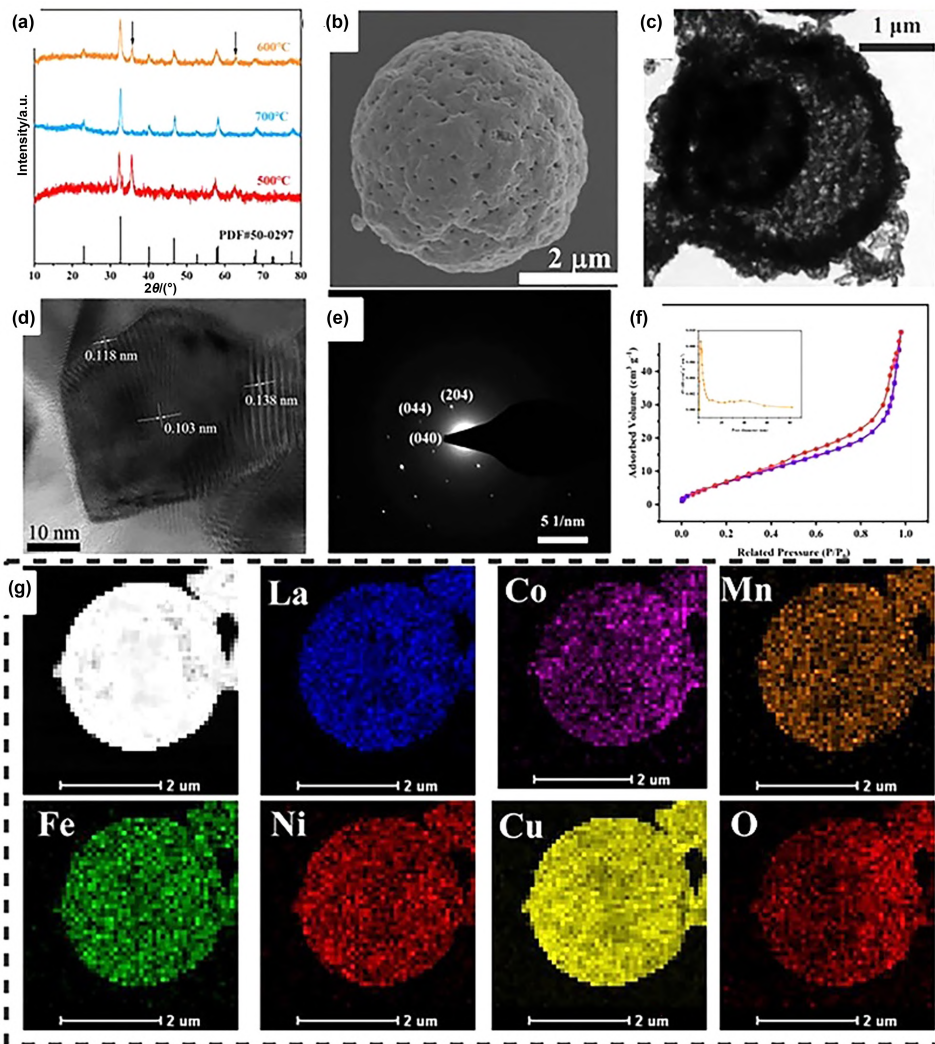


图 4 (a) $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})\text{O}_3$ 在不同温度热处理的 XRD 示意图;(b)SEM 示意图表示多孔球型形貌;(c)TEM 示意图表明中空多层核壳结构;(d),(e) $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})\text{O}_3$ 的高分辨 TEM 和 SAED 示意图;(f) $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})\text{O}_3$ 的 BET 示意图;(g)EDS 示意图表明各元素均匀分布^[52]

Fig.4 (a)XRD patterns of $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})\text{O}_3$ in different temperature of heat treatment; (b)SEM images of porous spherical $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})\text{O}_3$; (c) TEM image of the hollow multi-layer core-shell; (d,e)High resolution TEM and SAED images of $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})\text{O}_3$; (f) BET curve of $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})\text{O}_3$; (g) EDS mappings of the elements in $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})\text{O}_3$ ^[52]

微波处理可加快沉淀物在相对较低的温度下成核,降低热处理温度,缩短反应时间,抑制晶粒的长大,最终有助于制得小尺寸的 HEO 纳米颗粒。Kheradmandfard 等^[51]以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,以 NH_4OH 溶液为沉淀剂,沉淀物微波处理 3 min 后并离心干燥得到前驱体,而后在氩气气氛下以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理前驱体制得 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ 。研究表明,前驱体为非晶, $370\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后生成岩盐相 HEO,但结晶度较低; $570\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后样品的结晶度提高,但出现少量 Co_3O_4 杂相;升温至 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 后,样品为单相岩盐结构的 HEO,产物大多呈半球形,平均粒径为 44 nm ,其中各元素分布均匀;该 HEO 被用作锂离子电池的负极材料时表现出优异的储锂性能,其在 0.100 A/g 的电流密度下具有 400 mAh/g 的可逆容量,在 5 A/g 的电流密度下具有超过 250 mAh/g 的可逆容量;即使在 1 A/g 下循环 1000 次后,其容量保持率仍高达 98% ,主要归因于高熵氧化物较小的晶粒尺寸,减弱了循环过程中晶粒粉碎引起的结构变化。

使用共沉淀法制备前驱体时,引入模板可获得具有特定形貌的 HEO。Meng 等^[52]以碳微球为牺牲模板,快速合成了具有空心球形多层结构的钙钛矿型高熵氧化物 $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})\text{O}_3$ (HSM-HEPs);他们先将葡萄糖溶于去离子水中,经 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 水热反应 6 h 制得碳微球,然后将碳微球放入硝酸溶液中混合均匀反应 4 h 得到酸化碳微球,再将酸化碳微球加入 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液中浸渍超声处理 30 min,静置 12 h 后离心处理并洗涤干燥得到前驱体,最后将前驱体在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下空气中热处理 3 h,得到具有空心球形多层结构且富氧空位的钙钛矿型 $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})\text{O}_3$ (图 4)。研究表明,去除碳球的过程中形成了空心球状钙钛矿型 HEO,其比表面积约为 $28.08\text{ m}^2/\text{g}$,其中含有较多的氧空位;酸化碳微球比普通碳微球拥有更多的含氧官能团,在静电作用下,可以吸附更多的金属离子;该 HEO 被用作超级电容器电极材料时表现出了 625 F/g 的高比容量;在 1 A/g 的电流密度下,经过 10 000 次循环后的容量保持率仍为 88% 。原因是空心球形介孔结构具有较大的比表面积,为氧化还原反应提供了丰富的活性位点;此外,其中丰富的空隙有利于电解液的传输,HEO 的多元素协同效应也有利于反应的快速进行且保持性能稳定。

Liu 等^[53]通过模板-碳化-氧化工艺成功合成了具有大量氧空位的 HEO 纳米片。他们先将 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 N,N-二甲基甲酰胺、乙醇和水

的混合溶液中,再分别加入对苯二甲酸和三乙胺,之后将混合溶液与泡沫镍放入密闭容器中超声处理 30 h 后,经 DMF 和去离子水洗涤、干燥后得到负载在泡沫镍上的 HE-MOF;随后在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 的氩气气氛热解 2 h,并在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 的空气气氛热处理 2 h,最终制得分散良好的 HEO 纳米片,产物中存在着丰富的氧空位和晶格畸变等缺陷,增加了催化活性中心的数量;因此,该 HEO 纳米片在电催化析氧反应中表现出良好的电催化活性,其在 $50\text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下的过电势为 266 mV ,Tafel 斜率为 43.9 mV dec^{-1} ;该电极可以稳定工作 24 h,具有良好的耐久性。

超声空化可驱动高能化学反应,使前驱体不需要较高的反应温度即可生成高熵材料。Okejiri 等^[54]将 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 HfCl_4 、 ZrCl_4 、 $\text{SnCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 分别溶解在去离子水中制得前驱体溶液,以 5.0 M 的 NaOH 溶液为沉淀剂,超声 15 min,离心回收沉淀并水洗烘干,最终制得萤石型的 CeHfZrSnErO_x HEO(图 5)。研究表明,所得产物 HEO 为多孔结构,其比表面积为 $87\text{ m}^2/\text{g}$,平均孔径为 5 nm ,其中各种元素均匀分布,该 HEO 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后仍可保持稳定的单相结构。

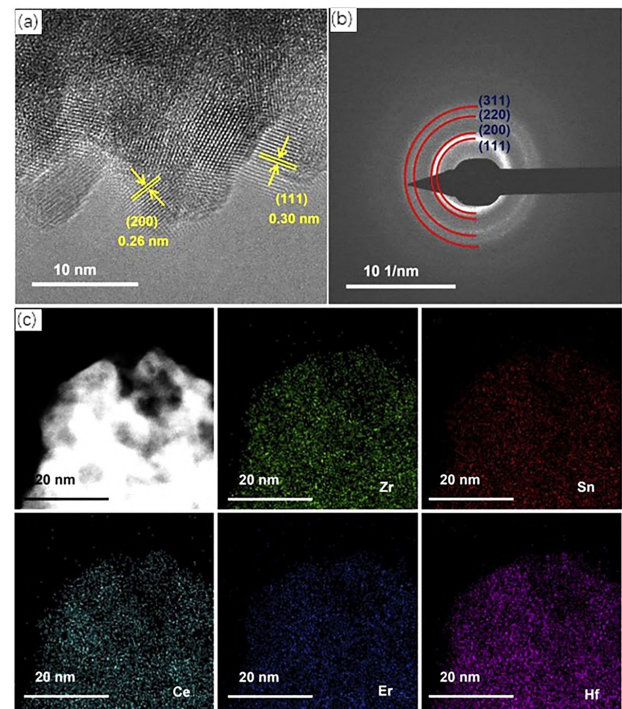


图 5 (a) CeHfZrSnErO_x 的高分辨 TEM 示意图;(b) CeHfZrSnErO_x 的 SAED 示意图;(c) CeHfZrSnErO_x 的 EDS 示意图^[54]

Fig. 5 (a) High resolution TEM images of CeHfZrSnErO_x ; (b) SAED patterns of CeHfZrSnErO_x ; (c) EDS patterns of CeHfZrSnErO_x ^[54]

共沉淀法制得的 HEO 粉体粒度细小,分散性好;辅助微波辐照、超声空化等还可以降低反应温度,降低

能耗。此外,利用液相环境进行 HEO 合成可以调控后者的形貌,极大地丰富了 HEO 的形貌多样性。但该方法操作步骤复杂,反应过程中体系 pH 的变化不易控制,操作周期长,产率较低。

1.4 溶胶-凝胶法制备高熵氧化物

溶胶-凝胶法是指将金属盐与可溶性有机物溶解在溶剂中,调节 pH 使有机醇盐或者络合物水解缩合生成凝胶状三维网络结构,而后通过高温热处理得到均匀的 HEO 粉体的方法。

Liu 等^[55]先将 BaCO_3 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4$ 、 Ti 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 HfCl_4 及 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 以 1:0.2:0.2:0.2:0.2:0.2 摩尔比混合,再将 BaCO_3 与混合原料以 1:2 和 1:4 分别加入到 40% 柠檬酸水溶液中,用氨水调节 pH 至 4~5,室温搅拌干燥后得到凝胶,再 400 °C 和 600 °C 分别热处理 2 h 制得 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ce}_{0.2})\text{O}_3$ HEO 粉体,HEO 粉体成型后在 1230 °C 烧结 2 h 制得 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ce}_{0.2})\text{O}_3$ 高熵陶瓷,其密度约为 6.53 g/cm³,致密度为 96.31%; 1 kHz ~ 1 MHz 范围内,该 HEO 陶瓷的介电常数在 664 °C 达到最高,介电损耗的最高值在 700 °C 以上。

在低温下将凝胶进行热处理,可以得到疏松多孔

且晶粒尺寸细小的 HEO。Yang 等^[56]将等摩尔的 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中;加入甘氨酸作为螯合剂,用氨水调节 pH 为弱碱性,搅拌均匀并烘干后得到干凝胶,干凝胶在空气中热处理后得到多孔的 HEO 粉体(图 6)。研究结果表明,甘氨酸中的羧基与金属离子配位形成三维网络结构凝胶,凝胶经 300 °C 热处理后得到尖晶石相和少量碳酸盐杂质,在 450 ~ 850 °C 间热处理可以制得纯相尖晶石型 HEO;但当温度升到 1000 °C 时,产物中发生 NiO 和 CrO 的偏析;随着温度的升高,产物的晶粒尺寸也明显增大,从 450 °C 的 12.54 nm 增大到 850 °C 的 20.99 nm;所制备 HEO-850 的比表面积为 16.06 m²/g,而 HEO-450 的比表面积为 20.08 m²/g;将该 HEO-450 用作锂离子电池负极材料时,在 1 A/g 的电流密度下循环 1000 次后,其比容量依然保持在 1022 mAh/g,远高于 HEO-850 的 700 mAh/g。原因是 HEO 的高熵结构抑制了晶体的短程有序,有利于锂离子的迁移和电极结构的稳定;此外,HEO 的多孔纳米结构抑制了其在循环过程中的体积膨胀,同时增大了与电解质的接触面积。

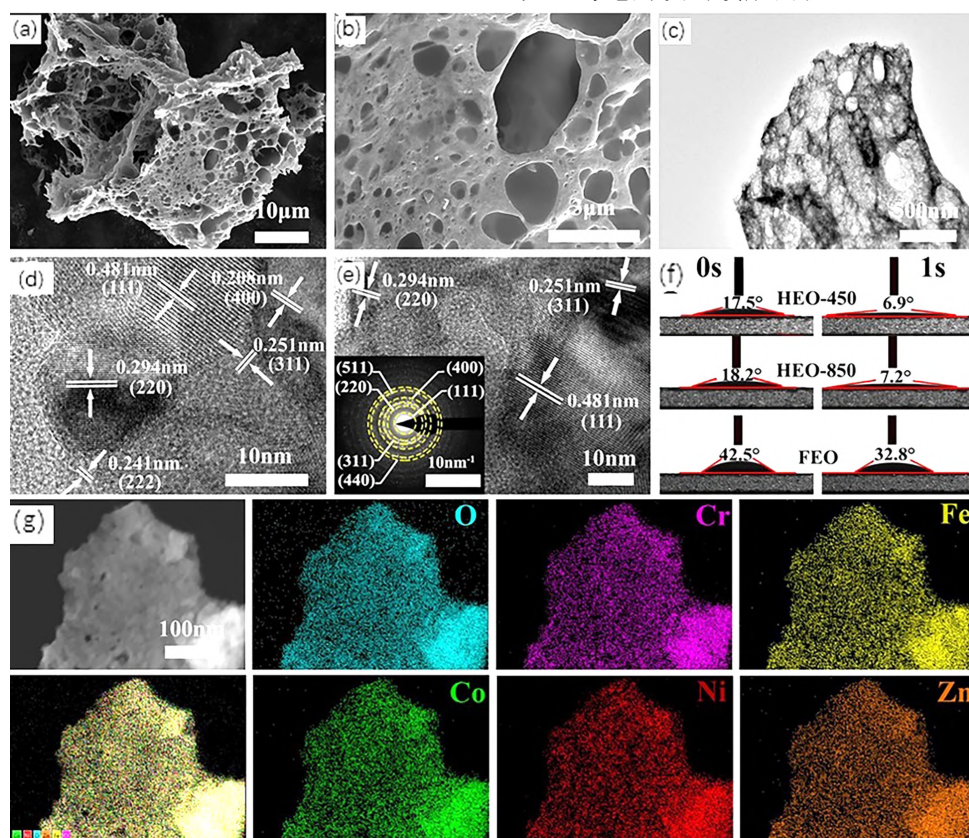


图 6 (a)~(b)多孔 $(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_3\text{O}_4$ 的 SEM 示意图;(c)~(e) $(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_3\text{O}_4$ 的 TEM 及高分辨 TEM 示意图;(f)表明 HEO-450 具有优异的润湿性;(g) $(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_3\text{O}_4$ 的各元素分布示意图^[56]

Fig.6 (a), (b) SEM diagram of porous $(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_3\text{O}_4$; (c)-(e) TEM and high resolution TEM images of $(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_3\text{O}_4$; (f) HEO-450 has excellent wettability; (g) distribution map of each element of $(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_3\text{O}_4$ ^[56]

将金属盐混合溶胶在模板上烘干形成凝胶并热处理可获得 HEO 复合材料。Xu 等^[57]通过在 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 电极骨架中浸渍沉积 $(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2})\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ HEO 粉体,制备了 $(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2})\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3 / \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 复合阴极。他们先将 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 在去离子水中混合均匀,再将其滴入到 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 骨架中,100 °C 下干燥 2 h 后,再 800 °C 反应 2 h;重复上述步骤 4 次后,制得覆盖在多孔骨架上的 HEO 复合粉体。研究表明,钙钛矿型的 HEO 纳米颗粒覆盖在多孔骨架上,即使在 700 °C 热处理 200 h 后覆盖程度依然很好,粒径也没有增

大,HEO 表面的元素没有发生偏析;热处理后的纳米复合阴极在 700 °C 时的极化电阻约为 $0.31 \Omega \cdot \text{cm}^2$,活性并没有衰减(热处理前为 $0.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$)。

溶胶-凝胶法可在低温下制备 HEO,避免了高温烧结,增加了 HEO 中晶界和空位等缺陷的含量,扩展了 HEO 在催化及储能等方面的应用;另外,该方法制备的 HEO 通常具有较高的比表面积和相稳定性。但该工艺多需用易于络合的可溶性硝酸盐为原料,在反应过程中会释放 NO_x 气体,对环境有一定程度的污染。

1.6 其它方法

除了上述方法外,常见的 HEO 制备方法还有水热法、激光脉冲沉积法、静电纺丝法和离子交换等。

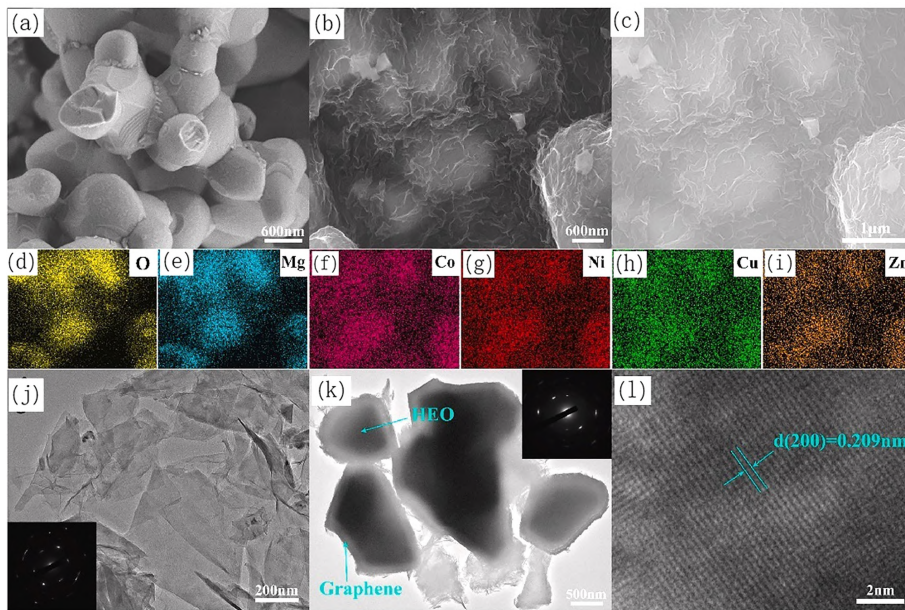


图 7 (a)~(b) HEO 和石墨烯@HEO 的示意图;(c)~(i) 石墨烯@HEO 的 EDS 示意图;(j)~(k) 石墨烯和石墨烯@HEO 的 TEM 示意图;(l) 石墨烯@HEO 的 HR-TEM 示意图^[60]

Fig.7 (a), (b) SEM mapping of HEO and graphene@HEO; (c)-(i) EDS mapping of graphene@HEO; (j), (k) TEM diagram of graphene and graphene@HEO; (l) HR-TEM diagram of graphene@HEO^[60]

水热法也是制备 HEO 粉体的方法之一。Patra 等^[58]以 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,分别加入 NH_4VO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 作为第 5 种组份,先采用水热法经 140 °C 反应 5 h 得到前驱体,再将前驱体粉末在 900 °C 反应 2 h 合成了 $(\text{CrNiMnFe})_3\text{O}_4$ 四元中熵氧化物以及 $(\text{CrNiMnFeV})_3\text{O}_4$ 、 $(\text{CrNiMnFeMg})_3\text{O}_4$ 和 $(\text{CrNiMnFeCu})_3\text{O}_4$ 尖晶石型高熵氧化物。研究表明, $(\text{CrNiMnFe})_3\text{O}_4$ 四元中熵氧化物由不规则的颗粒组成,尺寸在 100 nm~1 μm 之间,其中还存在着 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 杂质相; $(\text{CrNiMnFeMg})_3\text{O}_4$ 为尺寸均匀的纳米颗粒,主晶相为尖晶石相,次晶相为岩盐相; $(\text{CrNiMnFeCu})_3\text{O}_4$ 是单相尖晶石结构的颗粒,尺寸在 200~300 nm 之间; $(\text{CrNiMnFeCu})_3\text{O}_4$ 被用作锂离子电池负极时,在 0.5 A/g 的电流密度下经 400 次循环后依然具有 100% 的

初始容量保持率。Nguyen 等^[59]以 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,先采用水热法经 140 °C / 5 h 后制得前驱体;而后将前驱体粉体在 900 °C 反应 2 h 后合成了 $(\text{CrNiMnFeMn})_3\text{O}_4$ HEO。研究表明,300 °C 热处理后,前驱体中出现氧化物,同时存在着金属碳酸盐残余;600 °C 热处理后出现尖晶石、岩盐和六方 3 种晶体结构的物相;900 °C 热处理后样品变为单相的尖晶石结构;该 HEO 被用作锂离子电池负极时,在 0.2 A/g 的电流密度下,经过 200 次循环后仍有 649 mAh/g 的比容量;原因是 HEO 的熵稳定结构使电极在循环过程中保持了氧化物框架,具有较好的循环稳定性。水热法也被用来制备 HEO 复合材料,Guo 等^[60]先将 MgO 、 CoO 、 NiO 、 ZnO 和 CuO 等与乙醇混合球磨,然后将粉体在 800~1 000 °C 下反应 6 h 后制得 HEO;再将氧化石墨烯与

HEO 均匀混合,加入水合肼在 200 °C 水热 24 h 还原氧化石墨烯,最终制备了 HEO@石墨烯复合粉体。如图 7 所示,改性前的 HEO 颗粒以不规则的球形粘在一起,改性后石墨烯均匀包覆在 HEO 表面,呈椭圆形,增加了样品的比表面积。石墨烯在充放电过程中能够起到减少 Li^+ 在嵌入脱出过程中引起的体积变化,进而提高复合材料的电化学稳定性;该复合材料被用作锂离子电池负极时,经 200 圈循环后仍具有 950 mAh/g 的放电比容量。水热法液相合成 HEO 粉体时,各种元素的分布均匀,而且还可通过改变金属盐种类及添加分散剂、引入模板等方法调控 HEO 的形貌和尺寸,但反应过程受温度、水热时间及络合剂性质等多因素的影响。

激光脉冲沉积法多用于制备 HEO 薄膜。Meisenheimer 等^[61]以 MgO 、 CoO 、 NiO 、 CuO 和 ZnO 为原料,先制备 $(\text{Mg}_{0.2(1-x)}\text{Co}_x\text{Ni}_{0.2(1-x)}\text{Cu}_{0.2(1-x)}\text{Zn}_{0.2(1-x)})\text{O}$ 靶材,再采用激光脉冲沉积法制备 $(\text{Mg}_{0.2(1-x)}\text{Co}_x\text{Ni}_{0.2(1-x)}\text{Cu}_{0.2(1-x)}\text{Zn}_{0.2(1-x)})\text{O}$ 薄膜。研究表明:所制备的薄膜都是单相,表面光滑;根据 Co 含量的不同,当 $x=0.20$ 、 0.27 及 0.33 时,薄膜中发生的压缩应变分别为 2.2%、2.6% 及 3.5%;相较于 CoO 的交换耦合磁矩, $(\text{Mg}_{0.2(1-x)}\text{Co}_x\text{Ni}_{0.2(1-x)}\text{Cu}_{0.2(1-x)}\text{Zn}_{0.2(1-x)})\text{O}$ 的增加了近 10 倍。Sun 等^[62]以 Cr_2O_3 、 NiO 、 MnO 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 粉体为原料,先 1200 °C 反应烧结制备溅射靶材,而后采用激光脉冲沉积法,在单晶硅衬底上沉积了厚度约为 900 nm 的 HEO 薄膜。研究表明,所制备的岩盐型 HEO 薄膜中,各元素分布均匀,且 Al、Cr、Mn、Fe 和 Ni 的原子比基本相等,相差不超

过 3%;但其中的阴阳离子比相对岩盐氧化物偏高,属于阴离子过剩氧化物,说明其中存在着大量的阳离子空位。所制备的 HEO 薄膜在常温下具有明显的滞后回线,其室温饱和磁化强度为 164 kA/m。

静电纺丝是合成 HEO 纳米纤维的有效方法。金属离子与聚合物形成纳米纤维前驱体后,经过热处理将聚合物作为牺牲模板碳化氧化,可以制得 HEO 纳米纤维。Tian 等^[23]通过静电纺丝-热处理法制备了高熵 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ (HE-LSMO) 钙钛矿纳米纤维,他们先将 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和聚丙烯腈溶解于 N,N-二甲基甲酰胺中,通过静电纺丝法制备前驱体纤维,然后将前驱体纤维在 650 °C 空气中热处理 3 h 得到 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ 纳米纤维。研究表明,所制备的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ 显示出独特的一维多孔结构,如图 8 所示,纳米纤维是由许多纳米晶粒组成的,其内部存在着大量的小空隙;纤维长度约为几十微米,直径约为 350 nm,表面粗糙;当该纤维被用作 Li-S 电池的负极材料时,在不同电流密度下均具有较高的比容量,在 0.1、0.2、0.5、1、2 和 5 C 下分别具有 1437.4、1210.9、1109.7、983.3、883.7 和 748.5 mAh/g 的比容量,同时具有更好的循环可逆性和更快的氧化还原反应动力学。原因是多孔 HEO 纳米纤维对硫的接触面积较大,提高了电荷转移能力,且为多硫化物的转换提供了更多的活性位点。

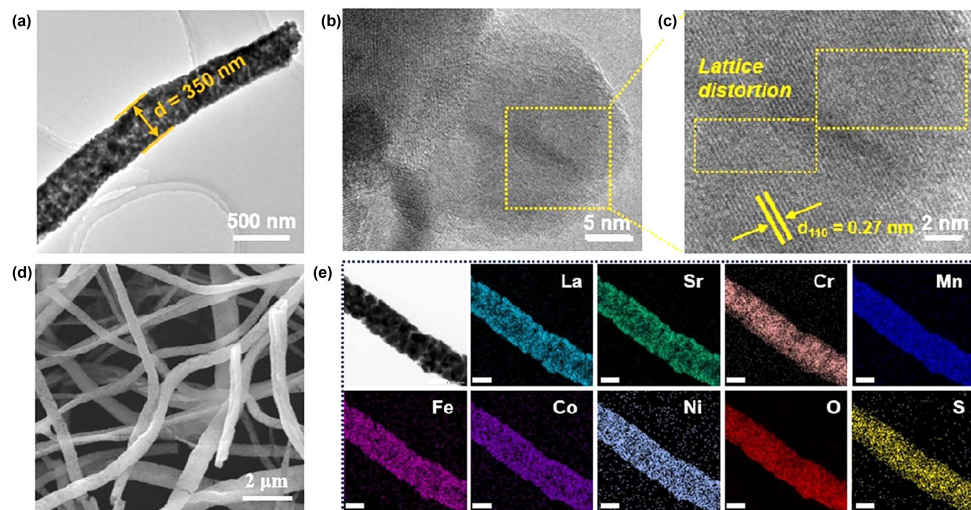


图 8 (a)~(c) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ 的 TEM 及 HR-TEM 图; (d) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ 的 SEM 示意图; (e) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ 的 EDS 示意图^[23]
Fig.8 (a)-(c) TEM and HR-TEM images of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ nanofiber; (d) SEM mapping of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$; (e) EDS mapping of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$

离子交换法也是制备高熵氧化物的方法之一。Miao 等^[63]利用离子交换法制备了 $(\text{ZnFeNiCuCoRu})\text{O}$,他们首先将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于甲醇中,然后

将 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 和 2-甲基咪唑溶于甲醇中,超声 30 min 后缓慢将后者滴加到前者中,搅拌 24 h 后离心、醇洗得到负载 MOF 的前驱

体,MOF前驱体经 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 碳化后制得 ZnCoFeNiCu/C ;而后将 ZnCoFeNiCu/C 与 RuCl_3 溶液混合搅拌 12 h 进行离子交换,最后在空气气氛下 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理 4 h 制得 $(\text{ZnFeNiCuCoRu})\text{O HEO}$ 。研究表明,所制备的HEO具有MOF的完整空心骨架结构(图9),其直径约为 $200\sim 250\text{ nm}$,框架由直径为 $3\sim 5\text{ nm}$ 的HEO晶粒组成。该材料被用作析氧反应催化剂时,其在全pH范围内表现出优异的析氧活性和稳定性,在碱性溶液中,其在 10 mA/cm^2 的电流密度下过电位为 170 mV ,塔菲尔斜率为 56 mV/dec ;在酸性溶液中,其在 10 mA/cm^2 的电流密度下过电位为 215 mV ,塔菲尔斜率为 50 mV/dec ;在中性溶液中,其在 10 mA/cm^2 的电流密度下过电位为 270 mV ,塔菲尔斜率为 76 mV/dec 。这些优异的性能可归因于HEO特殊的中空结构,该结构不仅提供了较大的电化学反应界面,而且还促进传质;此外,高熵效应使得HEO在反应过程中保持结构的稳定。

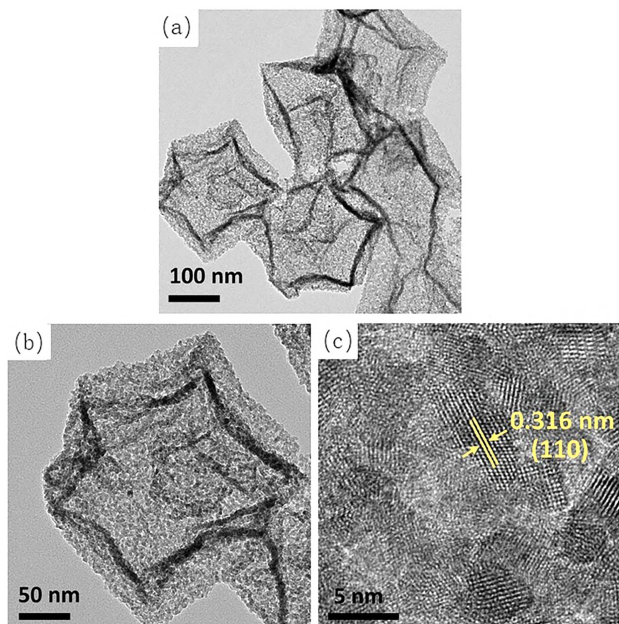


图9 (a)~(c)空心多面体 $(\text{ZnFeNiCuCoRu})\text{O HEO}$ 的TEM和HRTEM图^[63]

Fig.9 (a)-(c) TEM and HRTEM images of hollow polyhedron $(\text{ZnFeNiCuCoRu})\text{O HEO}$ ^[63]

总之,激光脉冲沉积法主要用来制备薄膜,可合成具有铁磁性或介电性的HEO,反应速度快。水热法可通过改变温度、pH、反应物浓度和添加表面活性剂等措施调控HEO的形貌和粒度,设备和工艺简单,但产率较低。静电纺丝法可用来制备中空管状纳米HEO,操作简单,可通过聚合物种类、浓度、溶剂挥发速率、电压和流速等参数控制产物的形貌和管径,但所用的挥发性有机溶剂和聚合物不够绿色环保。这些合成方法对高熵氧化物的发展起着重要的作用;在选择HEO的合成工艺时,除了要考虑最终产物的相稳定性、产物形貌、尺寸和期望的性能及应用等,还要考虑时间、温

度和工艺的复杂程度等因素,相应来选择合适的制备方法。

2 结 语

近年来,HEO已成为一个研究热点,其特有的四大效应使其在催化、储能、隔热涂层和磁性器件等领域展现出广阔的应用前景。综述了HEO制备方法的最新研究进展,重点介绍了高温固相反应法、热解法、共沉淀法、溶胶-凝胶法和溶液燃烧法等优缺点。虽然这些方法都已经成功用于制备各种HEO,但仍然存在以下问题:

(1)目前的制备方法尚不能同时满足目标产物大量合成、制备工艺简单、产物形貌和尺寸可控可调等的要求。

(2)在实际的制备过程中,HEO基本都需要通过两步来合成,即先合成前驱体再进行热处理制备HEO,增加了规模生产的难度。

(3)HEO一般都含有一定量Co、Ni及贵金属,原材料成本较高,这在一定程度上限制了其应用。

(4)虽然制备方法多样,但HEO的合成机理依然不够明晰。

(5)目前,对HEO的计算基本停留在能否生成,但对特殊形貌结构与制备方法间的关联研究较少,HEO“制备-显微结构-性能”间的关系尚不明确。

基于以上问题,我们认为在今后的一段时间内,HEO制备方法的主要研究方向如下:

(1)开发高效、节能、绿色的新方法以满足规模化生产的需求。

(2)研究更高效、环保的HEO合成新方法。

(3)开发更为廉价且具有普适性应用的HEO新材料,降低其生产成本。

(4)深入研究HEO的合成机理。

(5)通过机器学习快速建模辅助HEO的理论计算,并结合HEO的微观结构、表面状态和内部缺陷等分析其相应的性能,进而选择最合适的制备方法。

参考文献:

- [1] Sun Y, Zhang W, Zhang Q, et al. A general approach to high-entropy metallic nanowire electrocatalysts [J]. *Matter*, 2023, 6(1): 193-205.
- [2] Yeh J W. Recent progress in high-entropy alloys [J]. *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 2006, 31(6): 633-648.
- [3] Zhang Y L, Zhang M H, Li J, et al. Research progress of lattice distortion effect in high entropy alloys [J]. *Hot Working Technology*, 2023, 52(4): 6-11(in Chinese). 张颖隆, 张明赫, 李杰, 等. 高熵合金中晶格畸变效应的研究进展 [J]. *热加工工艺*, 2023, 52(4): 6-11.

- [4] Liu X, Wang H, Dong L, et al. Molten salt synthesis, morphology modulation, and lithiation mechanism of high entropy oxide for robust lithium storage [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 86: 536-545.
- [5] Liu X, Li X, Li Y, et al. High-entropy oxide: a future anode contender for lithium-ion battery [J]. *EcoMat*, 2022, 4(6): e12261.
- [6] Gao Y, Liu Y, Yu H, et al. High-entropy oxides for catalysis: status and perspectives [J]. *Applied Catalysis A*, 2022, 631: 118478.
- [7] Lin F L, Liu B, Hu C C, et al. Novel high-entropy microwave dielectric ceramics $\text{Sr}(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2})\text{AlO}_4$ with excellent temperature stability and mechanical properties [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(6): 2506-2512.
- [8] Wen Y, Liu Y. Evolution behaviour of the lattice and thermal expansion of a high-entropy fluorite oxide $(\text{Zr}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Al}_{0.2})\text{O}_{2-\delta}$ during heating and cooling in an inert atmosphere [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(11, Part A): 17245-17254.
- [9] Cheng C Y, Yang Y C, Zhong Y Z, et al. Physical metallurgy of concentrated solid solutions from low-entropy to high-entropy alloys [J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2017, 21(6): 299-311.
- [10] Rost C M, Sachet E, Borman T, et al. Entropy-stabilized oxides [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 8485.
- [11] Stasiak T, Soucek P, Buršíková V, et al. Synthesis and characterization of the ceramic refractory metal high entropy nitride thin films from Cr-Hf-Mo-Ta-W system [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2022, 449: 128987.
- [12] Zhao L, Sun X, Zeng X, et al. Synthesis of a new class of high-entropy nitride ceramics and the effects of nitrogen vacancies on their magnetic properties [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 618: 156543.
- [13] Moradi M, Hasanvandian F, Bahadoran A, et al. New high-entropy transition-metal sulfide nanoparticles for electrochemical oxygen evolution reaction [J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 436: 141444.
- [14] Feng L, Fahrenholtz W G, Hilmis G E, et al. Boro/carbothermal reduction co-synthesis of dual-phase high-entropy boride-carbide ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(6): 2708-2712.
- [15] Zhang Y, Shan L, Chai Y F, et al. Influence of Cr content on sintering, textured structure, and properties of $(\text{Hf Zr Ta Cr Ti})\text{B}_2$ high-entropy boride ceramics [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(10): 16029-16037.
- [16] Gao Y, Huang L, Tong Z, et al. Low-temperature synthesis of high-entropy $(\text{Hf}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{B}_2$ powders combined with theoretical forecast of its elastic and thermal properties [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, 105(10): 6370-6383.
- [17] Han L, Chen Y, Zhang H, et al. Low-temperature synthesis of six-principal-component high-entropy transition-metal carbide aerogel thermal insulator [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, 106(2): 841-847.
- [18] Qin Y, Liu J X, Li F, et al. A high entropy silicide by reactive spark plasma sintering [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2019, 8(1): 148-152.
- [19] Gao Y, Zhang M, Mao Y, et al. Microwave-triggered low temperature thermal reduction of Zr-modified high entropy oxides with extraordinary thermochemical H_2 production performance [J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 252: 115125.
- [20] Lal M S, Sundara R. Multifunctional high entropy oxides incorporated functionalized biowaste derived activated carbon for electrochemical energy storage and desalination [J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 405: 139828.
- [21] Siddhartha Sairam K V R, Aziz S K T, Karajagi I, et al. A quinary high entropy metal oxide exhibiting robust and efficient bidirectional O_2 reduction and water oxidation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(28): 10521-10531.
- [22] Chang S C, Chen H Y, Chen P H, et al. Piezo-photocatalysts based on a ferroelectric high-entropy oxide [J]. *Applied Catalysis B*, 2023, 324: 122204.
- [23] Tian L, Zhang Z, Liu S, et al. High-entropy perovskite oxide nanofibers as efficient bidirectional electrocatalyst of liquid-solid conversion processes in lithium-sulfur batteries [J]. *Nano Energy*, 2023, 106: 108037.
- [24] Bérardan D, Franger S, Dragoe D, et al. Colossal dielectric constant in high entropy oxides [J]. *Physica Status Solidi*, 2016, 10(4): 328-333.
- [25] Minouei H, Kheradmandfard M, Saboktakin Rizi 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.
- [26] Zhao G, Cai S, Zhang Y, et al. Reactive flash sintering of high-entropy oxide $(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$: microstructural evolution and aqueous durability [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(6): 2593-2600.
- [27] Cheng C, Zhang F, Cheng F, et al. The effect of plasma-assisted ball milling on preparation and sintering behavior of $(\text{Zr}_{0.1429}\text{Hf}_{0.1429}\text{Ce}_{0.1429}\text{Y}_{0.2857}\text{La}_{0.2857})\text{O}_{2-\delta}$ high entropy fluorite oxide [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(8): 13092-13101.
- [28] Liew S L, Ni X P, Wei F, et al. High-entropy fluorite oxides: atomic stabiliser effects on thermal-mechanical properties [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(14): 6608-6613.
- [29] Kirnbauer A, Spadt C, Koller C M, et al. High-entropy oxide thin films based on Al - Cr - Nb - Ta - Ti [J]. *Vacuum*, 2019, 168: 108850.

- [30] Zhu H W, Cheng Y F, Li T, et al. Gemological and spectral characteristics of a new type of emerald synthesized by the hydrothermal method[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(2): 307-316(in Chinese).
朱红伟, 程佑法, 李 婷, 等. 水热法合成的一种新型祖母绿宝石学及光谱学特征 [J]. *岩矿测试*, 2023, 42(2): 307-316.
- [31] Liu X, Yu Y, Li K, et al. Intergrating hollow multi-shelled structure and high entropy engineering toward enhanced mechano-electrochemical properties in lithium battery [J]. *Advanced Materials*, 2024: 2312583.
- [32] Wang Q, Sarkar A, Li Z, et al. High entropy oxides as anode material for Li-ion battery applications: a practical approach [J]. *Electrochemistry Communications*, 2019, 100: 121-125.
- [33] Wang G, Qin J, Feng Y, et al. Sol-gel synthesis of spherical mesoporous high-entropy oxides [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(40): 45155-45164.
- [34] Mao A, Xiang H Z, Zhang Z G, et al. Solution combustion synthesis and magnetic property of rock-salt ($\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}$)O high-entropy oxide nanocrystalline powder [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, 484: 245-252.
- [35] Talluri B, Yoo K, Kim J. High entropy spinel metal oxide (CoCrFeMnNi)₃O₄ nanoparticles as novel efficient electrocatalyst for methanol oxidation and oxygen evolution reactions [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(1): 106932.
- [36] Chen T Y, Wang S Y, Kuo C H, et al. In operando synchrotron X-ray studies of a novel spinel ($\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}$)₃O₄ high-entropy oxide for energy storage applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(41): 21756-21770.
- [37] Nie S, Wu L, Zhao L, et al. Entropy-driven chemistry reveals highly stable denary MgAl_2O_4 -type catalysts [J]. *Chem Catalysis*, 2021, 1(3): 648-662.
- [38] Liu S G, Meng B, Li Z L, et al. Electrochemical performance of chemical prelithiated $\text{Li}_x(\text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Co})_{1-x}\text{O}$ high-entropy oxide as anode material for lithium ion battery [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2023, 12(3): 743-753 (in Chinese).
刘树港, 蒙 波, 李政隆, 等. $\text{Li}_x(\text{MgNiZnCuCo})_{1-x}\text{O}$ 高熵氧化物负极材料电化学储锂特性研究 [J]. *储能科学与技术*, 2023, 12(3): 743-753.
- [39] Deng C, Wu P, Li H, et al. Engineering polyhedral high entropy oxide with high-index facets via mechanochemistry-assisted strategy for efficient oxidative desulfurization [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 629: 569-580.
- [40] Lin Y, Biesuz M, Bortolotti M, et al. Impact of reducing conditions on the stabilization of $\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ high-entropy oxide [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(20): 30184-93010.
- [41] Lou Y, Guan L, Wang Y, et al. Synthesis of (Mg-CoNiCuZn)O high-entropy oxide composites by microwave heating [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2023, 34(2): 132.
- [42] Li W G, Liu D G, Wang K W, et al. High entropy oxide ceramics (MgCoNiCuZn)O: flash sintering synthesis and properties [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, 37(12): 1289-1294(in Chinese).
李汪国, 刘佃光, 王珂玮, 等. 闪烧合成高熵氧化物陶瓷 (MgCoNiCuZn)O 的性能 [J]. *无机材料学报*, 2022, 37(12): 1289-1294.
- [43] Sarkar A, Velasco L, Wang D, et al. High entropy oxides for reversible energy storage [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 3400.
- [44] Phakatkar A H, Saray M T, Rasul M G, et al. Ultrafast synthesis of high entropy oxide nanoparticles by flame spray pyrolysis [J]. *Langmuir*, 2021, 37(30): 9059-9068.
- [45] 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: 165884.
- [46] 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: 141675.
- [47] Aydinyan S, Kirakosyan H, Sargsyan A, et al. Solution combustion synthesis of MnFeCoNiCu and (MnFeCoNiCu)₃O₄ high entropy materials and sintering thereof [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(14): 20294-20305.
- [48] Wei J, Rong K, Li X, et al. Deep eutectic solvent assisted facile synthesis of low-dimensional hierarchical porous high-entropy oxides [J]. *Nano Research*, 2022, 15(3): 2756-2763.
- [49] Jia Y G, Shao X, Cheng J, et al. Preparation and lithium storage performance of pseudocapacitance-controlled perovskite high-entropy oxide $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ anode materials [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2022, 43(8): 20220157(in Chinese).
贾洋刚, 邵 霞, 程 婕, 等. 赝电容控制型钙钛矿高熵氧化物 $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ 负极材料的制备及储锂性能 [J]. *高等学校化学学报*, 2022, 43(8): 20220157.
- [50] Shaw S K, Kumari P, Sharma A, et al. Assessment of ionic site distributions in magnetic high entropy oxide of ($\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}$)₃O₄ and its catalytic behaviour [J]. *Physica B*, 2023, 652: 414653.
- [51] Kheradmandfard M, Minouei H, Tsvetkov N, et al. Ultrafast green microwave-assisted synthesis of high-entropy oxide nanoparticles for Li-ion battery applications [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 262: 124265.

- [52] Meng Z, Gong X, Xu J, et al. A general strategy for preparing hollow spherical multilayer structures of oxygen-rich vacancy transition metal oxides, especially high entropy perovskite oxides [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457: 141242.
- [53] Liu Z, Xu J, Zhang F, et al. 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.
- [54] Okejiri F, Fan J, Huang Z, et al. Ultrasound-mediated synthesis of nanoporous fluorite-structured high-entropy oxides toward noble metal stabilization [J]. *iScience*, 2022, 25(5): 104214.
- [55] Liu J, Ma C, Wang L, et al. Single-phase formation mechanism and dielectric properties of sol-gel-derived Ba_{(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Sn_{0.2}Hf_{0.2}Ce_{0.2})O₃} high-entropy ceramics [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 130: 103-111.
- [56] Yang X, Wang H, Song Y, et al. 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.
- [57] Xu H, Dang L, Yan J, et al. Preparation of a nano-size (La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Sr_{0.2}Ba_{0.2})Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}/SDC high-entropy oxide composite cathode [J]. *Materials Letters*, 2023, 338: 134029.
- [58] 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): 2110992.
- [59] 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): 18963-18973.
- [60] Guo H, Shen J, Wang T, et al. Design and fabrication of high-entropy oxide anchored on graphene for boosting kinetic performance and energy storage [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(3): 3344-3350.
- [61] Meisenheimer P B, Kratochvil T J, Heron J T. Giant enhancement of exchange coupling in entropy-stabilized oxide heterostructures [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 13344.
- [62] Sun S, Yang Z, Qiu N, et al. A rocksalt-structure high entropy oxide (AlCrFeNiMn)O film with room-temperature ferromagnetism [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2021, 538: 168271.
- [63] Miao K, Jiang W, Chen Z, et al. Hollow-structured and polyhedron-shaped high entropy oxide toward highly active and robust oxygen evolution reaction in a full pH range [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36: 2308490.

Research progress on preparation of high entropy-oxides

ZHAO Yuang, ZHANG Haijun

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: In recent years, high entropy oxides, which are composed of five or more metallic elements in equimolar or near-equimolar highly dispersed and disordered structures, have received extensive attention. The high entropy oxides including rock salt, spinel, perovskite and fluorite, have good application prospects in the fields of energy storage, catalysis, absorption and heat insulation. In this paper, the recent advances in the preparation method of high entropy oxides including solid phase reaction, spray pyrolysis, co-precipitation, hydrothermal synthesis, sol-gel, solution combustion synthesis and laser method are reviewed, and their advantages and disadvantages are compared in detail. On this basis, various modification strategies of high entropy oxides are summarized. The problems in the synthesis of high entropy oxides are presented, and the future development trend of high entropy oxides is prospected.

Key words: high entropy; preparation methods; modification; metal oxides