

高熵电化学储能材料的研究进展与新机遇

梅 雨, 陈 军, 邓文韬, 邹国强, 侯红帅, 纪效波

(中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 能源革命中的新范式对电化学储能技术提出了更高的要求, 而储能材料是电化学储能技术发展的关键。近年来, 高熵作为一种新兴的材料设计策略, 极大地扩展了电化学储能材料设计空间, 有望用于突破当前电化学储能材料综合性能瓶颈, 为电化学储能技术发展提供新动力。重点介绍了高熵电化学储能材料在锂离子电池、钠离子电池以及超级电容器电极材料方面的研究进展; 简述了高熵材料的基本概念, 主要包括高熵的定义与相关效应。从高熵的视角, 总结了相关效应对电化学储能材料结构特性及性能的影响规律。最后, 总结了对未来高熵电化学储能材料发展所带来的新机遇与新挑战提出了个人理解。

关键词: 高熵; 电化学储能材料; 锂离子电池; 钠离子电池; 超级电容器

中图分类号: TM53 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)01-0174-11

网络出版时间: 2021-12-27



Recent Developments on High-Entropy Materials in Electrochemical Energy Storage

MEI Yu, CHEN Jun, DENG Wentao, ZOU Guoqiang, HOU Hongshuai, JI Xiaobo

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Energy storage materials are a key to the development of electrochemical energy storage technologies for meeting the higher requestor of novel paradigms in energy revolution. In recent years, high-entropy materials are developed as electrochemical energy storage materials based on the high entropy aspect as an emerging strategy of material design. In this review, high-entropy materials used in lithium ion battery, sodium ion battery and supercapacitor were represented. First, the basic concepts of high-entropy materials were briefly introduced, including the definition of high entropy and related effects. The structure and performance of high-entropy materials used as electrochemical energy storage materials were comprehensively summarized. Some challenges arising from the development of high-entropy electrochemical energy storage materials were discussed. This review could provide a reference for rationally designing high-entropy electrode materials towards advanced energy storage and conversion.

Keywords: high entropy; electrochemical energy storage materials; lithium ion battery; sodium ion battery; supercapacitor

在“双碳目标”引导下, 传统化石能源转型与能源革命进程显著加速, 开发清洁、高效的能源存储、转换及利用技术成为当前研究热点^[1-2]。作为能源革命的关键支撑技术, 电化学储能技术凭借高效、便捷、高比能量/比功率密度等特点, 在未来可再生能源大规模接入、多能互补耦合利用、智能能源网络建设等领域表现出巨大的应用潜力^[3]。与

此同时, 新型电驱动装置的出现也对电化学储能器件的性能提出了新的更高要求, 而电化学储能器件性能提升根本上取决于储能材料的发展^[4-5]。当前电化学储能材料的发展越来越趋近于其极限, 无法满足日益增长的需要, 因此亟待开发新型电化学储能材料。

高熵材料, 是近年来提出的一类含有 5 种及以

收稿日期: 2021-07-26。 修订日期: 2021-09-02。

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFC1907805)。

第一作者: 梅 雨(1998—), 男, 博士研究生。

通信作者: 侯红帅(1988—), 男, 博士, 副教授;

纪效波(1980—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-07-26. Revised date: 2021-09-02.

First author: MEI Yu (1998—), male, Doctoral candidate.

E-mail: Yu-Mei@csu.edu.cn

Correspondent author: HOU Hongshuai (1988—), male, Ph.D., Associate Professor; JI Xiaobo (1980—), male, Ph.D., Professor

E-mail: hs-hou@csu.edu.cn (HOU Hongshuai); xji@csu.edu.cn (JI Xiaobo)

上元素, 并以等摩尔或近摩尔比相互固溶而得到的具有单一相的材料, 其独特的构型和功能可调控特性引起了研究者的广泛关注^[6-7]。“高熵”材料设计策略起源于高熵合金。2004 年, Yeh 等^[8]提出由组成元素增加引起的混合构型熵的增量足以克服单相化合物形成焓, 从而阻止有害的金属间化合物的形成, 并基于混合构型熵大小首次定义了由 5 种及以上元素等比例组成的合金为“高熵”合金。随着研究的深入, 研究者们发现高熵合金在热力学、动力学、微观结构和性能等方面表现出独特的效应, 即高熵效应、迟滞扩散效应、晶格畸变效应以及“鸡尾酒”效应等^[9]。与传统合金相比, 高熵合金具备优异的机械性能, 热力学稳定性, 电、磁特性以及催化活性等, 有望应用于高压、高温、耐磨等特殊场景以及能源、环境等领域^[10-14]。“高熵”合金的成功实践启发了研究者们积极探索其他种类“高熵”材料, 目前“高熵”材料设计策略已经拓展到氧化物^[15-16]、硫化物^[17]、碳化物^[18]、氮化物^[19]、硼化物^[20]、硅酸盐^[21-22]等多种功能陶瓷材料中。2015 年, Rost 等^[16]利用不同阳离子随机均匀地填充于同一晶格位点构筑阳离子无序氧化物, 证明了构型熵的提高可以促进多相混合物与 5 种二元氧化物的单相固溶体之间的可逆转变, 该研究成果标志着“高熵氧化物”的诞生。随后, 其他高熵陶瓷材料的研究迅速跟进, 通过添加更多的组分获得了性能叠加乃至增强的功能材料^[7]。

近年来, 高熵材料在能源储存与转换领域引起了广泛关注, 特别是在电化学储能材料方面。高熵设计理念的引入极大地扩展了电化学储能材料的设计空间, 为突破当前电极材料性能瓶颈带来了新机遇^[23-25]。本综述聚焦高熵电化学储能材料研究进展, 主要包括锂离子电池正极/负极、钠离子电池正极以及超级电容器, 总结了高熵效应对电化学储能材料结构特性及电化学性能的影响规律, 以期科研人员利用高熵策略开发先进电化学储能材料提供参考。同时, 对于未来高熵电化学储能材料发展所面临的新机遇与新挑战提出了几点理解。

1 高熵材料基本概念

1.1 高熵材料定义

熵最早是由 Clausius 于 1865 年提出的一个物理学和热力学概念, 用来测量随机过程的规律性和揭示其不确定性。随后, 熵被广泛地推广到其他学科

中, 衍生出 Shannon 熵、排列熵、Renyi 熵、Tsallis 熵和混合熵等。此处, “高熵”特指多组分单相固溶体混合熵, 包括构型熵、振动熵、磁偶极子熵和电子随机熵^[26], 构型熵占主导地位, 且易于量化, 因此在很多研究中一般由构型熵代表系统的混合熵^[23]。根据 Boltzmann 热力学统计原理, 系统的构型熵可由式(1)表示^[27]:

$$S = k_B \ln w \quad (1)$$

其中: k_B 为 Boltzmann 常数; w 为热力学概率, 表示宏观状态所包含的微观状态总数。由式(1)可知, 系统的熵值随着微观状态数的增加而增加, 通过增加组元数可获得系统的熵增。对于 N 组元均匀分布的单相固溶体而言, 系统的构型熵可近似表示为式(2)^[9]:

$$\Delta S_{\text{config}} = -R \sum_{i=1}^N c_i \ln c_i \quad (2)$$

其中: R 为气体常数; N 是组分数; c_i 为组分 i 的摩尔分数。由式(2)可推导出当各组分摩尔分数相等时, 构型熵达到最大值, 且随着组分数增大而增大:

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

合金体系中各元素随机分布于晶格中, 构型熵大小遵循式(3)。而对于功能陶瓷材料而言, 阴阳离子间隔排列, 不同离子进入同一或不同位点, 增加了构型熵计算的复杂性。一般而言, 功能陶瓷材料的构型熵由下式可得^[28]:

$$\Delta S_{\text{config}} = -R \left[\left(\sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \right)_{\text{cation-site}} + \left(\sum_{j=1}^m x_j \ln x_j \right)_{\text{anion-site}} \right] \quad (4)$$

其中: x_i 和 x_j 分别为在阳离子和阴离子位点的元素的摩尔分数; n 和 m 分别代表阳离子和阴离子组分数。

“高熵”概念起源于合金体系, 当前有 2 种定义被广泛采用。一般地, 高熵合金定义为 5 种及以上主要金属元素以等摩尔分数或近摩尔分数固溶而成的合金(每种金属元素含量处于 5%~35%)。此外, 也可以按照构型熵值大小, 定义 $\Delta S_{\text{config}} \geq 1.61R$ 为高熵合金。“高熵”拓展到功能陶瓷材料中, 由于阴离子通常固定不变, 一般认为同一亚晶格具有 5 种及以上阳离子占位特性的为高熵功能陶瓷材料^[7]。需要指出的是, 高熵定义仍在不断发展中, 尚未形成统一标准。通过增加组元数来提高系统构型熵, 探究构型熵增加所带来的高熵效应, 进而利用高熵效应获得性能耦合乃至增强的功能材料, 是当前高熵材料研究的主要趋势。

1.2 高熵材料特征

从相图角度分析,多组分无序高熵材料占据了相图的大部分未知区域,具备显著有别于传统材料的特征。总结而言,高熵材料具备以下特征,即四大核心效应^[29]。

1.2.1 热力学上的高熵效应 对于多组分合金系统,混合的 Gibbs 自由能可由式(5)表示:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (5)$$

其中: ΔG_{mix} 为混合 Gibbs 自由能; ΔH_{mix} 为混合焓变; ΔS_{mix} 为混合熵变,近似等于构型熵变; T 为温度。高熵材料具备较大正值的 ΔS_{mix} ,可降低 ΔG_{mix} ,进而促进单相固溶体合成。Rost 等^[16]测试得到 5 组分高熵金属氧化物单相转变温度为 T ,当移除其中任意一种组分后,在温度 T 下不能够再获得单相产物。同时,当组分含量偏离等摩尔分数时,单相合成温度会相应上升。因此,热力学上的高熵效应可有效降低单相固溶体合成温度,稳定高熵固溶体,增强元素之间的相容性。

1.2.2 动力学上的迟滞扩散效应 研究发现高熵合金中原子的自扩散系数比传统合金中要低得多,致使高熵合金内部发生成分偏析,经常可以观察到数十纳米尺度以下的析出物,且高温下不易产生晶粒粗化、再结晶等结构变化。高熵合金中的原子主要通过空位机制扩散,即原子通过连续填充空位进行扩散。由于晶格势能波动较大,高势能空位难以填充,低势能空位作为势阱,填充后原子就很难继续扩散,从而降低了扩散速率和相变速率,这就导致了动力学上的迟滞扩散效应^[9]。

1.2.3 结构中的晶格畸变效应 高熵合金由多种元素组成,元素之间因存在尺寸和键能差异,导致相邻原子之间在空间排列上呈现出非对称特性,不可避免地引入晶格畸变。晶格畸变的产生会增加高熵合金的总自由能,从而影响其力学、电导率、导热率等性能。例如,晶格畸变阻碍位错的运动,引起显著的固溶强化效应,进而影响材料的硬度和强度^[9]。值得注意的是,严重的晶格畸变可能使晶体结构无法维持,导致晶格坍塌,形成非晶相结构。

1.2.4 性能上的“鸡尾酒”效应 不同元素具有不同的特性,元素之间的组合和相互耦合作用使高熵材料在性能上呈现出一种叠加效应乃至协同效应,即鸡尾酒效应^[30]。能够通过调整组元种类与含量调节高熵材料的综合性能,这源于协同增效作用。而协同增效作用的产生机制复杂,归因于组元成分、

微观结构、电子结构等特性。因此,在高熵材料组分设计时应重点关注组元特性。

2 高熵材料在电化学储能方面的应用

2.1 锂离子电池负极材料

2018 年, Sarker 等^[28]报道了盐岩结构高熵氧化物(HEO)($\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$) 具备优异的离子储存特性。在 200 mA/g 的电流密度下可循环数百次,比容量高达 590 mA·h/g, Coulombic 效率为 99.40%~99.95%。对比之下,当去除其中一种组元(-Zn, -Cu, -Co)时,所获得的中熵氧化物(MEO)初始比容量较高,但随着循环次数的增加比容量呈现出较大幅度的衰减(图 1a)。这归因于高熵稳定效应,即高熵材料因具备较高的构型熵可降低材料的 Gibbs 自由能,有利于锂化的高熵氧化物向原始岩盐结构转变,而去掉一种元素的中熵氧化物的熵稳定程度不足以维持物相可逆转变,使得中熵氧化物的锂离子储存能力较差。具有高比容量(0.03~0.13 V, 800 mA·h/g)的高熵氧化物($\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$) 是潜在的锂离子电池负极材料之一。基于高熵氧化物($\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$) 优异的锂离子存储特性, Wang 等^[31]进一步将其与 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料匹配成全电池。所组装的全电池初始放电比容量为 446 mA·h/g, 50 次和 100 次循环后分别保持在 300 mA·h/g 和 256 mA·h/g, 并且达到了 240 W·h/kg 和 320 W/kg 的高比能量和功率密度。Qiu 等^[32]报道了纳米化($\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$) 作为锂离子电池负极, 100 mA/g 电流密度下初始容量高达 1 585 mA·h/g, 循环 300 次后可逆容量保持在 920 mA·h/g。对比传统负极材料 Co_3O_4 , 作者指出高熵氧化物负极优异的循环稳定性与首圈放电后 4 种活性元素与非活性 MgO 的原子级结合有关,防止了过渡金属氧化物纳米颗粒的团聚;同时,迟滞扩散效应减缓了二次粒子的团聚,有利于维持活性材料的结构稳定性和电极的完整性(图 1b)。Ghigna 等^[33]利用 X 射线吸收光谱(XAS)对高熵氧化物($\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$) 的储锂机制进行了详细研究。XAS 结果表明,在第一次循环结束后高熵氧化物转化为金属和金属氧化物的混合物,并且在后续的循环过程中不能进一步转化,即氧化还原过程是不可逆的。尽管岩盐结构已经崩塌,但电化学测试结果表明,0.1 C 电流密度下的充放电比容量超过 600 mA·h/g, Coulombic 效率接近 100%。考虑到氧化还原过程的不可逆性,将优异的电化学性能归

因于典型的合金化负极反应特性, 如 ZnO 和 MgO 的合金化/去合金化反应。通过调控高熵氧化物 ($\text{MgCoNiZn})_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ ($x = 0.05, 0.15, 0.25, 0.35$) 中锂离子浓度, Lokcu 等^[34]发现锂离子浓度的增加导致了更多氧空位的产生, 极大地影响了高熵氧化物负极的放电容量、倍率性能以及循环稳定性。研究表明, 氧空位浓度越大, 初始放电容量越高。($\text{MgCoNiZn})_{0.65}\text{Li}_{0.35}\text{O}$ 负极在 1 000 mA/g 电流密度下, 初始放电比容量为 1 930 mA/g, 可逆放电容量为 610 mA/g。该研究表明, 在高熵氧化物结构设计中大量引入氧空位是提高高熵氧化物负极材料电化学性能的有效策略。除盐岩结构高熵氧化物之外, 研究者们还探索了其他结构的高熵负极材料, 如尖晶石和钙钛矿。Chen 等^[35]通过一步固相反应法和高能球磨法制备了尖晶石结构的高熵氧化物 ($\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}$) $_3\text{O}_4$ 。将该高熵氧化物作为锂离子电池负极材料, 在 100 mA/g 的电流密度下循环 300 次后, 可逆比容量保持在 504 mA/g; 在 2 000 mA/g 的大电流下, 比容量高达 272 mA/g, 循环 800 次后比容量保持率高达 96.2%。利用原位同步辐射 X 射线吸收谱, Chen 等^[36]详细解析了尖晶石结构高熵氧化物 ($\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}$) $_3\text{O}_4$ 的储锂机制。作为锂离子电池负极材料, 在 100 mA/g 的

电流密度下具有较高的比容量(560 mA/g), 并且在 100 次循环后具有 100% 的容量保持率。研究结果表明 Ni、Co、Mn 和 Fe 离子在锂化过程中转变为金属态, 而 Ti 离子保持在尖晶石结构中形成 LiTi_2O_4 , 有助于维持尖晶石结构的稳定性。在去锂化过程中, 大部分金属纳米颗粒被氧化, 重新进入尖晶石结构中。此外, 该材料在锂离子脱嵌过程中没有明显的体积膨胀现象, 该现象主要来自于高熵稳定效应。Wang 等^[37]认为尖晶石结构高熵氧化物 (CrMnFeCoNi) $_3\text{O}_4$ 具备优异的电化学性能有以下原因: 首先, 晶格畸变效应和电子结构多样性提升了电极材料导电性, 降低了锂离子扩散势垒; 其次, 尖晶石结构较大的晶格参数及三维扩散通道有利于锂离子快速扩散, 锂化后的无定形结构会产生大量的缺陷和反应活性中心, 赝电容贡献对提高倍率能力也起着重要作用。同时, 在循环过程中高构型熵对缓解体积变化起到稳定作用, 有助于提高循环稳定性。Yan 等^[38]采用常规固相法合成了钙钛矿结构高熵氧化物 $[(\text{Bi}, \text{Na})_{1/5}(\text{La}, \text{Li})_{1/5}(\text{Ce}, \text{K})_{1/5}\text{Ca}_{1/5}\text{Sr}_{1/5}]\text{TiO}_3$, 并且研究了其作为负极材料的储锂特性。熵稳定效应和电荷补偿机制使得钙钛矿结构高熵氧化物具备良好的循环稳定性与倍率性能(1 000 mA/g 的电流密度下 300 次循环, 容量保持率高达 100%)。

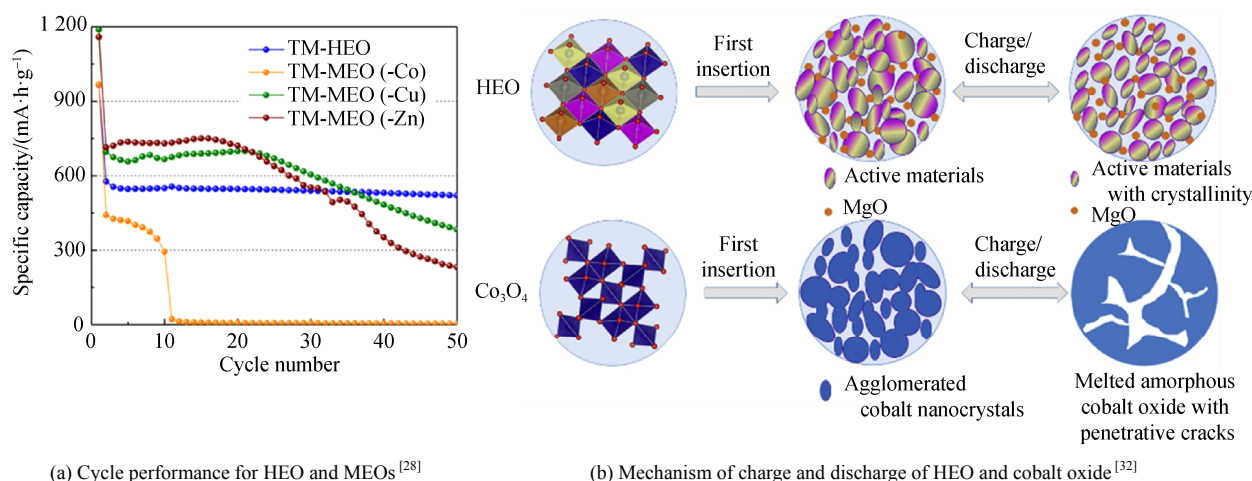


图 1 ($\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}$)O 循环性能及充放电机理^[28,32]

Fig. 1 Cycle performance of ($\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}$)O high entropy oxides and mechanism of charge-discharge^[28,32]

2.2 锂离子电池正极材料

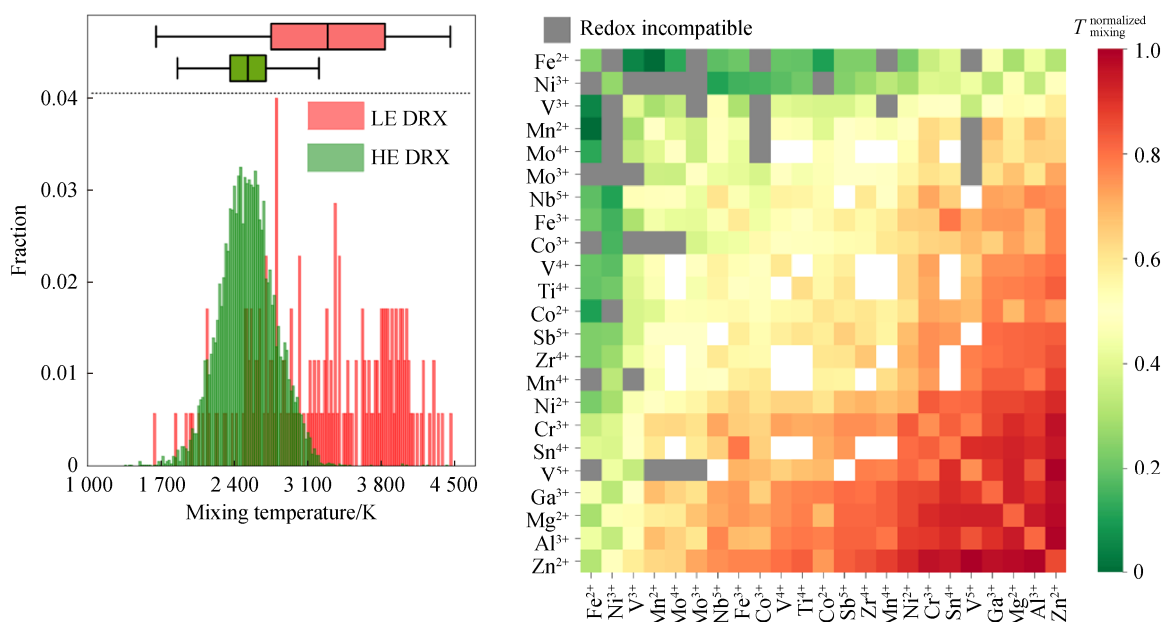
此前报道的高熵材料只含单种阴离子, 因此阴离子不对构型熵的增加做出贡献, 构型熵的增加只与多种阳离子的引入有关。2019 年, Wang 等^[39]将高熵概念由锂离子电池负极材料拓展到锂离子电池正极材料中, 并将多种阴离子引入同一位点, 进一

步增加了材料的构型熵, 构筑了多阳离子/阴离子高熵正极材料。多阳离子/阴离子高熵正极材料 $\text{Li}_x(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{OF}_x(\text{Li}(\text{HEO})\text{F})$ 由高熵氧化物 ($\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}$)O (HEO) 和 LiF 通过机械化学方法获得, X 射线衍射光谱(XRD)与魔角旋转核磁共振谱(MAS-NMR)结果证实了单相多阳

离子/阴离子化合物的成功合成。循环伏安测试(CV)结果表明, HEO 在初始循环中还原峰位于 0.5 V。对比之下, Li(HEO)F 具有更高的还原峰(3.4 V), 这是由于(脱)锂化机理从转换型变为嵌入型。同时, F 的引入增加了系统的 Gibbs 自由能, 从而进一步提高了氧化还原反应的理论电势。尽管氧化还原活性离子的占比下降, 熵稳定 Li(HEO)F 具有高于非熵稳定 LiNiOF 的比容量。150 次循环后, LiNiOF Coulombic 效率迅速下降, 而 Li(HEO)F 保持相对稳定。研究表明, 熵稳定效应对于保持高的可逆容量和 Coulombic 效率起着关键作用。

最近, Lun 等^[40]利用阳离子无序盐岩结构正极材料良好的化学组成灵活性, 将高熵概念引入其组成设计中, 通过比较含有 2 种、4 种、6 种过渡金属阳离子的正极材料(TM2、TM4、TM6)的结构与性能, 证实了高熵概念对于提升锂离子电池正极材料综合电化学性能具有实质性作用。XRD 与 STEM/EDS 结果验证了阳离子无序盐岩结构的成功合成以及多种元素的均匀分布。多种过渡金属元素

的均匀分布增强了阳离子短程无序性, 并且随着元素种类的增加而增加。TEM 电子衍射的正方形漫散射强度大小表明 TM6 具有最强的阳离子短程无序性, 而阳离子无序度的增加伴随着 O-TM 扩散通道的增多, 从而有利于锂离子的传输。电化学测试结果表明, 在 20 mA/g 的电流密度下, 高熵化合物 TM6 的比容量大于 300 mA·h/g, 能量密度大于 950 W·h/kg, 比低熵化合物 TM2 的比容量高出约 40%。在合成过程中, 高熵效应有利于降低单相合成的温度。作者对比了 23 种阳离子所组成的 7 965 种高熵化合物(HE DRX)与低熵化合物(LE DRX)的混合温度, 通过理论计算绘制出混合温度分布图(图 2a)。HE DRX 的近似混合温度一般比 LE DRX 低 500 K 以上。换言之, 在相同的合成温度下, HE DRXs 在结构上更加趋近无序。图 2b 指出高熵阳离子无序盐岩结构正极材料组分设计的 2 个重要准则: 金属阳离子之间的氧化还原相容性和化学相容性。此外, 还需要兼顾过渡金属氧化还原容量以提供电荷补偿。



(a) Probability distribution of mixing temperature of DRX (b) Normalized mixing temperature and redox compatibility of different TM species

图 2 高熵 DRX 混合温度与氧化还原兼容性预测^[40]

Fig. 2 Prediction of mixing temperature and redox compatibility in high entropy DRX^[40]

2.3 钠离子电池正极材料

钠离子电池和锂离子电池储能机理相似, 而钠资源丰富、成本低、易开发利用, 因此, 钠离子电池在大规模储能领域具有广阔的应用前景。近十年来, 钠离子电池引起了全球各国科研界与产业界的

高度关注, 大量科研人员投入其研究开发中, 在正负极材料、电解液等相关领域取得了重要进展。然而, 钠离子电池的实际应用仍然受到正极材料能量密度和循环寿命的限制, 为了推动钠离子电池的规模储能应用, 亟需开发新型高性能钠离子电池正极

材料^[41]。在已报道的钠离子电池正极候选材料中, 层状氧化物及其衍生物正极材料因具有分子量小、电化学活性组分丰富以及制备工艺简单等优势, 被认为是最具前景的正极材料之一。但是层状氧化物正极材料仍然存在实际比容量较低、循环稳定性差和空气敏感性高等问题, 以传统的阳离子掺杂/替换思路构建三元乃至四元材料难以突破瓶颈。Zhao 等^[42]将高熵设计概念引入钠离子电池层状氧化物正极设计中, 报道了一种 O3 类层状氧化物 $\text{NaNi}_{0.12}\text{Cu}_{0.12}\text{Mg}_{0.12}\text{Fe}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_2$ 。图 3a 显示了其在 2.0~3.9 V 电压范围内, 0.1 C 电流密度下可逆容量约为 110 mA·h/g, 首次 Coulombic 效率约为 89%, 平均电压约为 3.2 V。对比典型 O3 型钠离子阴极典型放电行为(图 3b), 该材料在放电过程中存在一个较长的 O3 相电压平台, 约为 3.0 V, 贡献了总容量的 60%以上。在 3.0 C 的电流密度下, 200 次循环后容量保持率约为 90%, 500 次循环后容量保持率约为 83%, Coulombic 效率约为 99.9%, 具备良好的循环稳定性。为探究钠离子脱嵌入过程中材料的结构演变过程及高熵组分对该过程的影响, 进行了原位 XRD 测试。研

究结果表明, 充电过程中材料经历了两相转变, 即首先由 O3 相向 O3' 相转化, 随后转变为 P3 相。放电过程中只涉及 P3 相向 O3' 相的高度可逆转变(图 3c)。与文献报道的 O3 相低熵层状氧化物正极相比, 高熵层状氧化物正极 O3 到 P3 相变行为存在明显延迟, 这有助于高度可逆的结构演化, 使其具有更高的循环稳定性。鉴于此, 作者提出了一种潜在的机理。在充放电过程中, 多种过渡金属离子会参与电荷补偿, 导致其尺寸和氧化态的变化; 同时, Na 含量也因 Na^+ 的脱嵌入而发生相应的变化。这些都将引起局域配位环境的变化, 从而导致相变的发生。对于低熵 O3 相正极, 氧化还原活性元素通常会均匀分散在结构中以达到能量最小化, 一旦它们的尺寸和氧化态发生改变, 就容易出现相应的相变。相比之下, 高熵组分分使得 TMO_2 层中元素与 NaO_2 层中 Na 之间的局部相互作用差异更大, 造就了局部结构多样化。局部变化更容易被更加多样化的局部结构所容纳, 从而有效地延缓了相变的发生。换言之, 熵稳定效应可以在更大程度上促进层状 O3 型结构的形成, 提升循环稳定性。

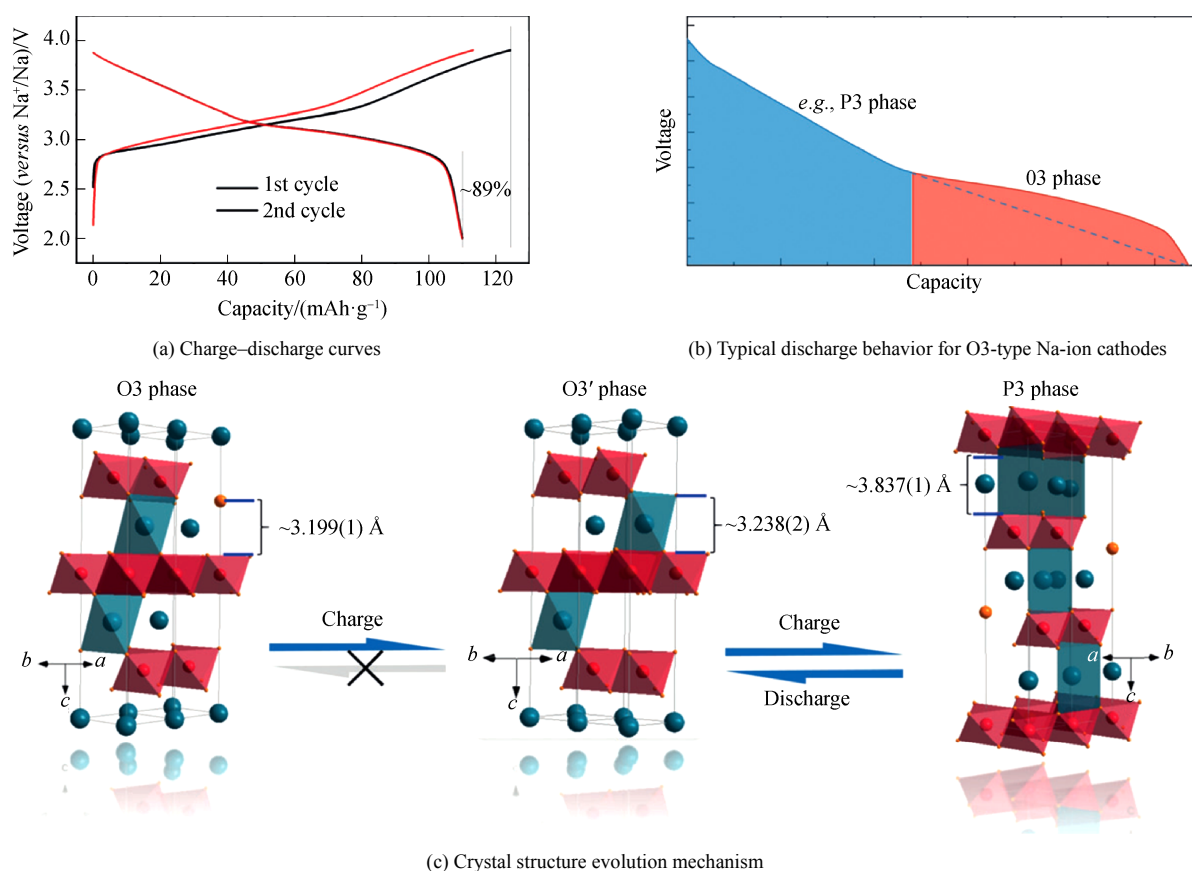


图 3 O3 类高熵层状氧化物充放电曲线及结构演变机制^[42]

Fig. 3 Charge-discharge curves and crystal structure evolution mechanism of O3-type high-entropy layered oxide cathodes^[42]

普鲁士蓝类似物(PBAs)是一种典型的过渡金属铁氰化物,属于金属-有机框架化合物。作为一种嵌入型钠离子电池正极材料,其凭借开放的通道结构与丰富的活性位点,受到研究人员的广泛关注^[43]。PBAs 充放电循环过程中因相变导致的比容量低、可逆性差等问题限制了其应用。Ma 等^[44]通过在 PBAs 晶体结构设计中引入高熵概念来改善其电化学性能缺陷。通过引入 5 种不同的金属与氮进行配位,使体系的构型熵增加到 $1.5R$ 以上。对比去除其中一种组元的中熵普鲁士蓝类似物(ME-PBAs),高熵普鲁士蓝类似物(HE-PBAs)的电化学性能得到显著提升。首次恒流充放电测试中,HE-PBAs 首次循环比容量约为 $120 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,高于其它 ME-PBAs。200 次长循环测试中,HE-PBAs 的循环稳定性显著优于 ME-PBAs。在第 150 次循环时,HE-PBAs 的容量保持率为 94%,ME-PBAs (-Mn)的容量保持率为 89%,ME-PBAs (-Co)的容量保持率为 88%,ME-PBAs (-Cu)的容量保持率为 87%,ME-PBAs (-Ni)的容量保持率仅为 82%,相应地,HE-PBAs 具有最高的 Coulombic 效率,表明系统构型熵的提高有利于提高循环稳定性。此外,原位 XRD 结果表明,HE-PBAs 在循环过程中没有相变的产生,呈现准零应变反应机制。作者指出 HE-PBAs 中钠离子的脱嵌是通过固溶机制进行的,整个过程高度可逆,进一步验证了 HE-PBAs 具有增强的循环稳定性。在 0.02 A/g 至 1.00 A/g 的电流密

度测试范围内,HE-PBAs 呈现出最高的放电比容量,这与其具有最高的钠离子扩散系数有关,表明通过高熵策略可以提高普鲁士蓝类似物电荷转移能力。总的来说,HE-PBAs 展现出优异的钠离子储存能力,为开发廉价、稳定的 PBAs 钠离子电池正极材料提供了参考。

2.4 超级电容器

超级电容器是一种介于电池与传统电容器之间的新型电化学储能器件,具有长寿命、高功率密度的特点,在电子类产品、能源交通等领域有着广阔的应用前景。经研究人员几十年的努力,超级电容器研究已取得长足的进步,但是在能量密度方面仍有待大幅度提高。2018 年, Jin 等^[19]提出了一种机械化学辅助的软尿素合成法用于合成高熵金属氮化物。所制备的高熵金属氮化物(HEMN-1)具有 V、Cr、Nb、Mo 和 Zr 5 种高度分散的金属成分,同时具备金属氮化物立方晶体结构。BET 测试结果表明,该材料表面积为 $278 \text{ m}^2/\text{g}$,介孔大小分布在 2 nm 左右。用作超级电容器电极材料时,HEMN-1 在 1 mol/L KOH 溶液中比电容达到 78 F/g 。Kong 等^[45]利用等原子比 AlCoCrFeNi 高熵合金前驱体构筑了纳米多孔结构电极用于超级电容器。所制备的 AlCoCrFeNi 前驱体具有两相结构:富 Al-Ni 体心立方(bcc)有序相和富 Cr-Fe 体心立方无序相。进一步地,通过选择性刻蚀富 Al-Ni bcc 有序相成功制备了具有 bcc 结构的三维纳米多孔合金(图 4a)。313 K 下,在 1 mol/L

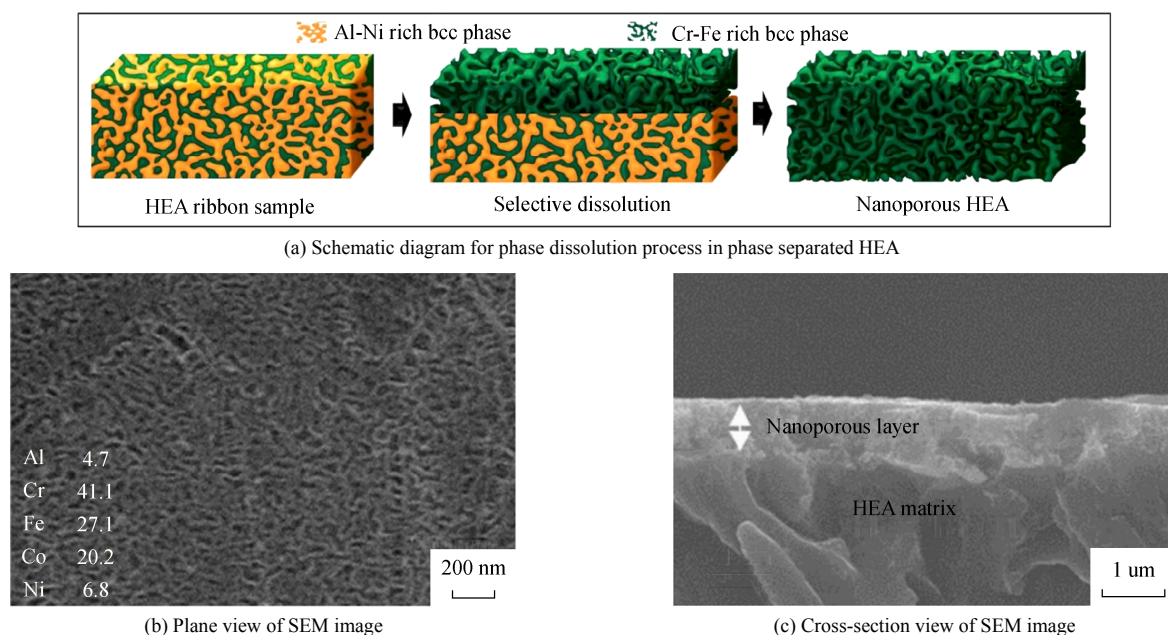


图 4 相分离高熵合金的相溶解过程及所获得三维纳米多孔合金扫描电镜照片^[45]

Fig. 4 Schematic diagram for phase dissolution process in phase separated HEA and scanning electron microscopy (SEM) images of the obtained 3D nanoporous alloy^[45]

H₂SO₄ 溶液中处理 1 h 可获得厚度为 1 μm 的连续多孔层(孔径 30 nm)(图 4b 和图 4c)。与其他多孔结构纳米金属材料相比, 这种具有连续多孔层的高熵合金作为超级电容器电极材料时无需黏结剂, 且具有高达 700 F/cm³ 的比电容和超过 3 000 次循环的良好循环稳定性, 具有良好的应用潜力。Xu 等^[46]报道了利用碳热冲击法在超定向静电纺丝碳纳米纤维(ACNFs)上负载五元高熵合金纳米颗粒(HEA-NPs)。前驱体浓度为 5 mmol/L 时, 所制备的 FeNiCoMnMg HEA-NPs/ACNFs 电极的比容量为 203 F/g, 能量密度为 21.7 W·h/kg。普鲁士蓝类似物具有与普鲁士蓝相同的 fcc 晶体结构, 一般通过其它过渡金属取代 M 位点的铁元素获得。Jiang 等^[47]利用多种二价阳离子取代二价铁获得一系列高熵普鲁士蓝类似物 [KMFe(CN)₆], 并将其用作超级电容器电极材料。在类似的条件下, 合成了单组分普鲁士蓝类似物。所有含 Mg 的 KMFe(CN)₆ 在 5 mV/s 的扫速下都表现出高于 124 F/g 的比容量, 高于所有单组分普鲁士蓝类似物, 证实了高熵结构的优势。

3 总结与展望

电化学储能技术正朝着更高能量密度、更高功率密度、更长循环寿命以及更高安全性方向发展, 需要高性能电极材料作为支撑。高熵概念的引入, 已证实可以有效设计和开发出各种高性能电极材料。在锂离子电池负极材料中, 高熵稳定效应可降低材料的 Gibbs 自由能, 提高结构稳定性。循环过程中, (CoMgCuNiZn)O 的原始结构在一定程度上被保留, 其性能明显优于相应的中熵氧化物, 表明熵驱动的结构稳定性可提升电极材料的电化学稳定性。同样地, 尖晶石结构高熵氧化物(Mg_{0.2}Ti_{0.2}Zn_{0.2}Cu_{0.2}Fe_{0.2})₃O₄ 也展现出卓越的循环稳定性。高熵独特的迟滞扩散效应可以减缓循环过程中二次粒子的团聚, 有利于提升电极材料的结构稳定性和电极材料的完整性。晶格畸变效应及高熵组分的电子结构多样性被证实可提升电极材料的导电性, 提升锂离子扩散速率, 有利于提高电极材料的倍率性能。在锂离子电池正极材料中, 多阳离子/阴离子高熵正极凭借高的系统 Gibbs 自由能, 具备更高的氧化还原反应理论电势, 进而提高电极材料的能量密度。就高熵富锂盐岩锂离子电池正极材料而言, 高熵提升了阳离子无序度, 增加了 0-TM 锂离子扩散通道, 有利于提高电极材料的比容量和倍率性能。对于钠离子电池正极材料而言, 高熵策略

应用于 O3 型层状氧化物与普鲁士蓝类似物中, 均有利于钠离子的可逆脱嵌。O3 相高熵层状氧化物正极材料中的 O3 到 P3 相变行为存在明显延迟, 有利于促进结构的可逆演变, 进而提升其循环稳定性。高熵普鲁士蓝类似物正极材料凭借准零应变反应机制与优化的电荷转移能力获得了增强的钠离子储存特性。对于超级电容器电极材料而言, 高熵策略可用于构筑三维纳米多孔高熵合金电极材料与高熵活性电极材料, 更高的比表面积与更多的活性中心可以有效提升超级电容器的能量密度。高熵策略下的电化学储能材料呈现出性能增强的趋势, 为开发廉价高性能电化学储能材料提供了新机遇。同时, 多组分特点降低了对单一或几种固定组合元素的依赖, 为应对未来大规模储能需求提供了更加充足的资源储备与多样化选择。

需要指出的是, 高熵材料作为新一代电化学储能材料, 目前还处于初步探索阶段, 许多电化学性能需要进一步优化。同时, 高熵电化学储能材料由于具备更高的结构无序度与组成复杂度, 使得探究材料元素组合与合成条件、物质结构与性能构效关系、结构转变与电化学机制以及界面物理化学反应过程面临新挑战, 需要更多研究人员共同努力。本综述提出了几点关于未来高熵电化学储能材料发展的思考。

1) 组成设计

在组成设计方面, 首先需要考虑组成元素的相容性, 重点关注电负性大小、半径差异以及化学活性等物理化学特征, 用于预判材料合成的可能性及对材料结构的影响。电负性大小与化学活性决定了组成元素之间电子得失方向与难易程度, 在组分选择中避免氧化还原不兼容离子对的出现。例如, 当 Mn³⁺ 和 V³⁺ 在阳离子无序盐岩化合物中共存时, 将发生电荷转移, V³⁺ 被氧化为 V⁵⁺, 而 Mn³⁺ 被还原为 Mn²⁺。半径差异大小带来不同的晶格畸变程度与离子占位行为。当半径差相差较大时, 必然会诱发更加明显晶格畸变。由于电子声子的散射, 晶格畸变会影响材料热传导和电子传导行为。当半径尺寸相近时, 不同离子占据同一位点的几率增加, 不同离子的随机分布致使固溶体结构无序, 从而影响离子传导行为。组分数量及含量直接影响构型熵的大小, 当组成含量相近时, 构型熵的增加效果最为显著。基于混合焓以及构型熵大小可计算出形成单相所需合成温度, 用于评估采取高温热化学方法合成单相高熵化合物的难易程度。一般来说, 高的构型熵有

利于降低合成温度。其次,利用鸡尾酒效应筛选具备符合要求的元素以及性能协同的元素组合是组成设计中的另一个重点。不同元素具备不同的特征,例如电化学活性元素具备电荷补偿能力;电化学惰性元素可作为结构支撑元素,维持宿主结构稳定性;质轻元素能够降低材料质量,提升电极材料的能量密度。根据材料性能要求,依据不同元素特征,合理定制元素组合方式是未来高熵电化学储能材料发展的关键点。

2) 表征手段

当前研究表明,元素之间的组合往往不是性能上的简单叠加,需要更加先进的表征手段解耦元素组合与性能,结构与性能之间的关联,主要包括同步辐射相关技术,中子散射/衍射技术,电子显微技术以及原位表征技术等。目前,同步辐射 X 射线技术作为一种最有效的方法,能够通过光谱、散射和成像功能,近乎无损地探测材料不同深度的电子和结构特征,为解析电极材料的结构演化机制,物相转变过程,电荷补偿行为提供有力参考。有别于 X 射线,中子衍射对于探测轻质元素更加敏感,例如锂离子,能够为 X 射线技术提供补充。此外,中子衍射技术是中子直接和原子核发生相互作用,所以对材料中的原子定位更加准确,有利于高精度解析高熵无序结构材料的原子占位。当前的透射电子显微技术具有较高的空间分辨率,能够在一定程度上精确解析高熵电极材料的原子结构与配位信息,可用于高熵电极材料的物相识别,异质界面、缺陷与晶格畸变研究等。原位表征手段能够保证在工况条件下对高熵电化学储能材料进行追踪,可以在时间尺度上探究电极材料的结构演变过程,可有效解析电极材料的瞬态演变特性。未来,迫切需要借助多种先进表征手段对高熵电极材料进行多维度深入解析,以解析高熵电极材料独特的理化特性并解耦其与电化学性能之间的关系。

3) 合成方法

传统高熵电极材料合成方法通常是劳动密集且耗时的,主要包括高温烧结法、机械化学合成法以及湿化学合成法。以高熵氧化物为例,其制备方法主要为传统高温固相烧结法,即以多种过渡金属氧化物或盐为前驱体,通过共沉淀或者混合均匀后进行热处理得到高熵氧化物材料。然而,高熵氧化物合成原料种类多,导致共沉淀难度大。通过机械化学合成法所需时间长,尺寸形貌难以调控。因此,亟需发展新型高熵材料合成方法。Wang 等^[48]提出

一种在惰性气氛下通过辐射加热制备陶瓷材料的超快高温烧结技术,该技术凭借超快的反应速度,超高的合成温度有望应用于高熵陶瓷材料的合成与高通量筛选中。Okejiri 等^[49]采用超声化学法制备高熵钙钛矿氧化物纳米颗粒并应用于 CO 催化氧化。该过程无需煅烧处理,利用超声处理过程中的声空化现象,可以合成单分散的球形高熵钙钛矿氧化物纳米颗粒,平均晶粒尺寸约为 5.9 nm。Yao 等^[50]提出了一种将多达 8 种不同元素合金化成单相固溶纳米粒子的方法,称为碳热还原冲击法。其将金属盐前驱体混合物负载到碳基体上,通过控制碳热冲击参数(衬底、温度、冲击持续时间和加热/冷却速率),成功合成了一系列多组分高熵合金纳米颗粒。该方法具有较高的普适性、可调整性以及潜在的大规模应用等优点,有望应用于宏量合成特定尺寸、分散性以及结构的高熵纳米材料。为突破传统高温热化学法的局限性,McCormick 等^[51]提出一种离子交换策略,在低温条件下可获得高熵金属硫化物胶体纳米颗粒,有望拓展到高熵金属硒化物、金属碲化物、金属磷化物以及金属卤化物等材料中。

4) 理论计算

高熵电化学储能材料的发展离不开实验研究与理论计算的共同推进。在高熵合金研究中,密度泛函理论(DFT)与从头算分子动力学模拟(AIMD)被广泛采用,用于预测材料结构与相稳定性。然而,由于固溶体结构的无序性和多组分高熵系统的复杂性,再加上这些方法耗时长缺点,使得上述计算方法难以适用于高熵材料的大规模筛选^[24]。相较于传统建模计算方法,机器学习方法通过映射目标属性和材料性质描述符之间的关系,能够快速构建输入数据和输出目标之间的关系。因此,具有其固有的优势,更适于高熵体系规模化筛选。Wen 等^[52]提出了一种结合机器学习、实验设计和实验反馈的数据驱动方法,以加速搜索具有目标性能的多组分高熵合金。仅仅通过 7 次实验,就能快速获得硬度相较于训练集最优值增强 10% 的多种高熵合金,有效降低了实验试错成本。Zhang 等^[53]利用遗传算法从大量的备选方案中有效地选择机器学习模型和材料描述符,并证明了其高熵合金相预测中的有效性。优化后的分类模型对固溶和非固溶高熵合金的识别精度达到 88.7%,对体心立方、面心立方结构和双相高熵合金的识别精度达到 91.3%。Kaufmann 等^[54]提出了一种新的高通量自适应机器学习模型用于预测高熵合金固溶体形成的能力。在 1 110 个四元组

分体系和 130 个五元组分体系中, 该模型预测 436 个四元组分和 91 个五元组分将形成面心立方或体心立方固溶体, 表明在这些成分空间中有足够的机会发现新材料。此外, 随着数据的收集, 该模型可以不断更新以提高预测精度。未来, 更多的计算研究应集中在机器学习(ML)中, 用于加速高熵材料研发和降低计算以及实验成本。

参考文献:

- [1] LARCHER D, TARASCON J M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage[J]. *Nat Chem*, 2015, 7(1): 19–29.
- [2] CHOW J, KOPP R J, PORTNEY P R. Energy resources and global development[J]. *Science*, 2003, 302(5650): 1528–1531.
- [3] 李先锋, 张洪章, 郑琼, 等. 能源革命中的电化学储能技术[J]. *中国科学院院刊*, 2019, 34(4): 443–449.
LI Xianfeng, ZHANG Hongzhang, ZHENG Qiong, et al. *Bull Chin Acad Sci (in Chinese)*, 2019, 34(4): 443–449.
- [4] BRUCE P G, SCROSATI B, TARASCON J M. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(16): 2930–2946.
- [5] ARICO A S, BRUCE P, SCROSATI B, et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices[J]. *Nat Mater*, 2005, 4(5): 366–377.
- [6] GEORGE E P, RAABE D, RITCHIE R O. High-entropy alloys[J]. *Nat Rev Mater*, 2019, 4(8): 515–534.
- [7] OSES C, TOHER C, CURTAROLO S. High-entropy ceramics[J]. *Nat Rev Mater*, 2020, 5(4): 295–309.
- [8] 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]. *Adv Eng Mater*, 2004, 6(5): 299–303.
- [9] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts[J]. *Acta Mater*, 2017, 122: 448–511.
- [10] DORNHEIM M, DOPPIU S, BARKHORDARIAN G, et al. Hydrogen storage in magnesium-based hydrides and hydride composites[J]. *Scripta Mater*, 2007, 56(10): 841–846.
- [11] LU Y, DONG Y, GUO S, et al. A promising new class of high-temperature alloys: Eutectic high-entropy alloys[J]. *Sci Rep*, 2014, 4: 6200.
- [12] DING Q, ZHANG Y, CHEN X, et al. Tuning element distribution, structure and properties by composition in high-entropy alloys[J]. *Nature*, 2019, 574(7777): 223–227.
- [13] SCHUH B, MENDEZ-MARTIN F, VOELKER B, et al. Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation[J]. *Acta Mater*, 2015, 96: 258–268.
- [14] HE J Y, WANG H, HUANG H L, et al. A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties[J]. *Acta Mater*, 2016, 102: 187–196.
- [15] TANG L, LI Z, CHEN K, et al. High-entropy oxides on valence combinations: Design and practice[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 104(5): 1953–1958.
- [16] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, et al. Entropy-stabilized oxides[J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 8485.
- [17] JIANG B, YU Y, CUI J, et al. High-entropy-stabilized chalcogenides with high thermoelectric performance[J]. *Science*, 2021, 371(6531): 830.
- [18] LENG Y, ZHANG Z, CHEN H, et al. Overcoming the phase separation within high-entropy metal carbide by poly(ionic liquid)s[J]. *Chem Commun*, 2021, 57(30): 3676–3679.
- [19] JIN T, SANG X, UNOCIC R R, et al. Mechanochemical-assisted synthesis of high-entropy metal nitride *via* a soft urea strategy[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(23): 1707512.
- [20] GILD J, ZHANG Y, HARRINGTON T, et al. High-entropy metal diborides: A new class of high-entropy materials and a new type of ultrahigh temperature ceramics[J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 37946.
- [21] QIN Y, LIU J-X, LI F, et al. A high entropy silicide by reactive spark plasma sintering[J]. *J. Adv Ceram*, 2019, 8(1): 148–152.
- [22] GILD J, BRAUN J, KAUFMANN K, et al. A high-entropy silicide: (Mo_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}W_{0.2})Si₂[J]. *J Materiomics*, 2019, 5(3): 337–343.
- [23] CHEN Y, FU H, HUANG Y, et al. Opportunities for high-entropy materials in rechargeable batteries[J]. *Acs Mater Lett*, 2021, 3(2): 160–170.
- [24] MA Y, MA Y, WANG Q, et al. High-entropy energy materials: Challenges and new opportunities[J]. *Energy Environ Sci*, 2021, 14(5): 2883–2905.
- [25] AMIRI A, SHAHBAZIAN-YASSAR R. Recent progress of high-entropy materials for energy storage and conversion[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(2): 782–823.
- [26] MURTY B S, EH J W, RANGANATHAN S. High Entropy Alloys[M]. ELSEVIER, 2014: 18–20.
- [27] DAVID R. GASKELL D E L. Introduction to the Thermodynamics of Materials[M]. CRC Press, 2018: 93–119.
- [28] SARKAR A, VELASCO L, WANG D, et al. High entropy oxides for reversible energy storage[J]. *Nat Commun*, 2018, 9: 3400.
- [29] YEH J W. Recent progress in high-entropy alloys[J]. *Annales De Chimie-Sci Des Mater*, 2006, 31(6): 633–648.
- [30] RANGANATHAN S. Alloyed pleasures: Multimetallc cocktails[J]. *Curr Sci*, 2003, 85(10): 1404–1406.
- [31] WANG Q, SARKAR A, LI Z, et al. High entropy oxides as anode material for Li-ion battery applications: A practical approach[J]. *Electrochem Commun*, 2019, 100: 121–125.
- [32] QIU N, CHEN H, YANG Z, et al. 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]. *J Alloys Compd*, 2019, 777: 767–774.
- [33] GHIGNA P, AIROLDI L, FRACCHIA M, et al. Lithiation mechanism in high-entropy oxides as anode materials for Li-ion batteries: An operando XAS study[J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2020, 12(45): 50344–50354.
- [34] LOKCU E, TOPARLI C, ANIK M. Electrochemical performance of (MgCoNiZn)_{1–3}Li_xO high-entropy oxides in lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2020, 12(21): 23860–23866.
- [35] CHEN H, QIU N, WU B, et al. A new spinel high-entropy oxide (Mg_{0.2}Ti_{0.2}Zn_{0.2}Cu_{0.2}Fe_{0.2})₃O₄ with fast reaction kinetics and excellent stability as an anode material for lithium ion batteries[J]. *RSC Adv*, 2020, 10(16): 9736–9744.
- [36] 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]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(41): 21756–21770.
- [37] WANG D, JIANG S, DUAN C, et al. Spinel-structured high entropy oxide (FeCoNiCrMn)₃O₄ as anode towards superior lithium storage

- performance[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 844: 156158
- [38] YAN J, WANG D, ZHANG X, et al. A high-entropy perovskite titanate lithium-ion battery anode[J]. *J Mater Sci*, 2020, 55(16): 6942–6951.
- [39] WANG Q, SARKAR A, WANG D, et al. Multi-anionic and -cationic compounds: New high entropy materials for advanced Li-ion batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2019, 12(8): 2433–2442.
- [40] LUN Z, OUYANG B, KWON D H, et al. Cation-disordered rocksalt-type high-entropy cathodes for Li-ion batteries[J]. *Nat Mater*, 2020, 20(2): 214–221.
- [41] 黄洋洋, 方淳, 黄云辉. 高性能低成本钠离子电池电极材料研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(2): 256–271.
HUANG Yangyang, FANG Chun, HUANG Yunhui. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(2): 256–271.
- [42] ZHAO C, DING F, LU Y, et al. High-entropy layered oxide cathodes for sodium-ion batteries[J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2020, 59(1): 264–269.
- [43] 魏程, 江宁波, 张露露, 等. 普鲁士蓝类化合物作为钠离子电池正极材料的研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(6): 1078–1090.
WEI Cheng, JIANG Ningbo, ZHANG Lulu. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(6): 1078–1090.
- [44] MA Y, MA Y, DREYER S L, et al. High-entropy metal-organic frameworks for highly reversible sodium storage[J]. *Adv Mater*, 2021, 2101342.
- [45] KONG K, HYUN J, KIM Y, et al. Nanoporous structure synthesized by selective phase dissolution of AlCoCrFeNi high entropy alloy and its electrochemical properties as supercapacitor electrode[J]. *J Power Sources*, 2019, 437: 226927.
- [46] XU X, DU Y, WANG C, et al. High-entropy alloy nanoparticles on aligned electronspun carbon nanofibers for supercapacitors[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 822: 153642.
- [47] JIANG W, WANG T, CHEN H, et al. Room temperature synthesis of high-entropy Prussian blue analogues[J]. *Nano Energy*, 2021, 79: 105464.
- [48] WANG C, PING W, BAI Q, et al. A general method to synthesize and sinter bulk ceramics in seconds[J]. *Science*, 2020, 368(6490): 521–526.
- [49] OKEJIRI F, ZHANG Z, LIU J, et al. Room-temperature synthesis of high-entropy perovskite oxide nanoparticle catalysts through ultrasonication-based method[J]. *Chem Sus Chem*, 2020, 13(1): 111–115.
- [50] YAO Y G, HUANG Z N, XIE P F, et al. Carbothermal shock synthesis of high-entropy-alloy nanoparticles[J]. *Science*, 2018, 359(6383): 1489–1494.
- [51] MCCORMICK C R, SCHAAK R E. Simultaneous multication exchange pathway to high-entropy metal sulfide nanoparticles[J]. *J Am Chem Soc*, 2021, 143(2): 1017–1023.
- [52] WEN C, ZHANG Y, WANG C, et al. Machine learning assisted design of high entropy alloys with desired property[J]. *Acta Mater*, 2019, 170: 109–117.
- [53] ZHANG Y, WEN C, WANG C, et al. Phase prediction in high entropy alloys with a rational selection of materials descriptors and machine learning models[J]. *Acta Mater*, 2020, 185: 528–539.
- [54] KAUFMANN K, VECCHIO K S. Searching for high entropy alloys: A machine learning approach[J]. *Acta Mater*, 2020, 198: 178–222.