



层状高熵氧化物的修饰改性策略、作用机理及储钠性能研究进展

黄旭兰¹, 李 伟¹, 曹钰媛¹, 杨德意¹, 陈奇志², 张修华², 刘 峥¹

(¹桂林理工大学化学与生物工程学院, 电磁化学功能物质广西区重点实验室, 广西 桂林 541004; ²广西汇元锰业有限责任公司, 广西 来宾 546115)

摘 要: 钠离子电池因资源丰富、成本低廉, 在大规模储能领域前景广阔。其中, 层状过渡金属氧化物 (LTMOS) 正极材料兼具结构可调、高比容量与良好循环稳定性等优势。但其充放电过程中易发生复杂相变和不可逆氧化还原反应, 导致结构退化, 降低倍率性能与循环寿命。为此, 引入高熵策略, 通过多种元素共占过渡金属位点以提高构型熵, 从而稳定晶格、抑制不利相变, 并改善钠离子扩散动力学。本文聚焦层状高熵氧化物 (layered high-entropy oxides, LHEOs) 在钠离子电池中的创新应用, 综述了其最新研究进展。首先, 系统介绍了层状高熵氧化物的基本概念、晶体结构类型 (如 O_3 型、 P_2 型等), 并对比了固相法、溶胶-凝胶法、水热合成法等不同制备方法的优缺点。其次, 重点综述了当前针对该类材料的多种修饰改性策略, 包括元素掺杂 (阳离子、阴离子掺杂)、结构设计 (双相结构)、表面包覆、涂层技术以及空位工程, 详细总结了各策略对电化学性能的改善效果及其核心作用机理。最后, 总结了 LHEOs 存在的问题与挑战, 包括微观机制不明确、阴离子掺杂策略单一等。

关键词: 层状高熵氧化物; 修饰改性; 作用机理; 储钠性能

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0441

中图分类号: TQ 131.12; TM 912

文献标志码: A 文章编号: 2095-4239 (2026) 09-3497-13

Progress in modification strategies, mechanisms, and sodium storage performance of layered high-entropy oxides

HUANG Xulan¹, LI Wei¹, CAO Yuyuan¹, YANG Deyi¹, CHEN Qizhi², ZHANG Xiuhua²,
LIU Zheng¹

(¹Guangxi Key Laboratory of Electromagnetic Chemistry Functional Substances, College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China; ²Guangxi Huiyuan Manganese Industry Co., Ltd., Laibin 546115, Guangxi, China)

Abstract: Sodium-ion batteries have garnered considerable attention for large-scale energy storage applications owing to the abundance of sodium resources and their cost-effectiveness. Among the various cathode materials, layered transition metal oxides have emerged as promising candidates because of their tunable crystal structures, relatively high specific capacities, and favorable electrochemical cycling stability. However, these materials often undergo complex phase transitions and irreversible redox reactions during charge-

收稿日期: 2026-05-21; 修改稿日期: 2026-06-23。

基金项目: “夯基”行动计划: 青年科学基金项目 (A类) (2026GXNSFGA00640022); “智果”行动计划 (桂科 ZG2600640071); 国家自然科学基金委地区基金 (52264036)。

第一作者: 黄旭兰 (2002—), 女, 硕士研究生, 研究方向为储能材料制备与应用, E-mail: Huangxulan1123@163.com; 通信作者: 李伟, 研究员, 研究方向为储能材料制备与应用, E-mail: liwei1986gllg@163.com; 刘峥, 教授, 研究方向为储能材料制备与应用, E-mail: lisa4.6@163.com。

引用本文: 黄旭兰, 李伟, 曹钰媛, 等. 层状高熵氧化物的修饰改性策略、作用机理及储钠性能研究进展[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(9): 3497-3509.

Citation: HUANG Xulan, LI Wei, CAO Yuyuan, et al. Progress in modification strategies, mechanisms, and sodium storage performance of layered high-entropy oxides[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(9): 3497-3509.

discharge cycling, leading to structural degradation and, consequently, compromised rate capability and cycling stability. To address these challenges, the high-entropy strategy has emerged as an effective compositional design approach. By incorporating multiple metal elements into the transition-metal sublattices, the configurational entropy is significantly enhanced, thereby stabilizing the crystal framework, suppressing detrimental phase transitions, and facilitating sodium-ion diffusion. This review focuses on the emerging applications of layered high-entropy oxides (LHEOs) as cathode materials for sodium-ion batteries and systematically summarizes recent research progress in this field. First, the fundamental concepts and crystal structure types of LHEOs, such as O_3 -type and P_2 -type structures, are introduced, and the advantages and disadvantages of different synthesis methods, including solid-state reaction, sol-gel synthesis, and hydrothermal synthesis, are compared. Second, various modification strategies for LHEOs are comprehensively reviewed, including elemental doping (both cationic and anionic), structural design (e. g., dual-phase structures), surface coating, and vacancy engineering. The corresponding improvements in electrochemical performance and their underlying mechanisms are discussed in detail. Finally, the current challenges and future research directions for LHEOs are summarized, including the limited understanding of their microscopic mechanisms and the limited exploration of anion-doping strategies.

Keywords: layered high-entropy oxides; modification; mechanism; sodium storage performance

钠离子电池 (SIBs) 作为电化学储能装置, 有望成为具有良好收益且高效的储能系统, 能够支持可再生能源的大规模应用^[1]。在过去的几十年里, 锂离子电池 (LIBs) 一直是电池行业的主流。但由于锂资源有限, 其在规模储能中的长期应用受到质疑, 亟须寻找可替代的电源技术。鉴于钠资源丰富且成本低, 钠离子电池 (SIBs) 在大规模储能领域极具潜力。

对于 SIBs, 正极材料的选择是影响电池性能的关键因素之一。常见的正极材料包括: 聚阴离子型材料^[2]、类普鲁士蓝材料^[3]和层状过渡金属氧化物材料^[4]。与其他两种材料相比, 层状过渡金属氧化物具有能量密度高、倍率性能优异、振实密度高的优势, 但同时也存在一些问题, 如空气稳定性差, 充放电过程中发生复杂相变及不可逆的氧化还原反应, 进而导致结构不稳定的问题等^[5]。为解决这些问题, 研究人员提出高熵策略, 引入多种过渡金属离子构建多主元结构, 利用高构型熵效应稳定晶体结构, 有效抑制 Na^+ 有序化及相变行为。

尽管高熵氧化物在储钠性能方面展现出巨大潜力, 但其修饰改性策略、作用机理与储钠性能关系

尚未形成系统性认知, 制约了该领域的进一步发展。鉴于此, 本文聚焦层状高熵氧化物 (LHEOs) 在钠离子电池中的创新应用, 系统综述元素掺杂、结构设计、表面包覆/涂层和空位工程等修饰改性策略的最新研究进展, 深入剖析各类策略的核心作用机理, 并展望 LHEOs 正极材料未来发展的机遇与挑战。

1 层状高熵氧化物简介

1.1 高熵氧化物简介及特性

“熵”是热力学概念, 用于衡量系统的混乱度, 系统越混乱, 熵值就越高。“高熵”指一个系统中成分极其混乱、高度无序的状态。“高熵”的概念最早可追溯到 2004 年, 由 Yeh 等^[6]提出高熵合金 (HEAs), 将含有五种或更多等比例元素的合金归类为“高熵”。随着高熵领域不断发展, 人们对“高熵”概念进行了定义: 材料为单相固溶体, 含有五种或更多元素, 每种元素的原子分数在 5%~35% 之间, 则可定义为“高熵”^[7]。“高熵”还要满足构型熵 (S_{config}) 大于 $1.5R$ 的条件 [R 为摩尔气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$], 构型熵是衡量原子在晶格

中排列混乱度的物理量, 它的计算公式如下:

$$S_{\text{conf}} = -R \left\{ \left(\sum_{a=1}^M x_a \ln x_a \right)_{\text{cation-site}} + \left(\sum_{b=1}^N y_b \ln y_b \right)_{\text{anion-site}} \right\} \quad (1)$$

$$S_{\text{HEO-conf}} = -R \left(\sum_{a=1}^M x_a \ln x_a \right)_{\text{cation-site}} \quad (2)$$

式中, x_a 、 y_b 分别为阳离子位点和阴离子位点中相应元素的摩尔分数; M 和 N 分别是阳离子和阴离子的种类数, 公式(1)可转化为公式(2), 是因为在高熵氧化物中, 阴离子通常只有氧离子一种, 即 $y_b=1$ 。因此, 高熵氧化物(以下简称 HEO)的准确定义为: 由五种或更多阳离子以近等摩尔比组成的单相氧化物体系, 其构型熵超过 $1.5 R$ 。

高熵材料(氧化物)具有四大核心效应(图1):

(1) 高熵效应。高熵效应的特征是 HEO 中构型熵增加提高了元素间的固溶极限, 降低固溶体的自由能, 稳定固溶体结构。这种稳定化通过熵驱动过程实现, 多种元素随机分布在相同晶格位置上, 从而增加系统构型熵, 促进稳定单相晶体结构的形成^[9]。

(2) 晶格畸变效应。对于高熵材料, 多组元构成其基本特征。当多种元素固溶于同一晶格中形成单相结构时, 由于在晶体学等效位置上分布着具有不同离子半径与键长的原子, 晶体结构的局域对称性将不可避免地发生畸变, 从而产生显著的晶格畸变效应。这种局域结构上的扰动将直接影响材料中 Li^+ 、 Na^+ 等载流子离子的扩散与迁移行为, 进而对电极材料的电动力学特性及整体性能产生调控作用。

(3) 缓慢扩散效应。与其他材料相比, 高熵材料在离子扩散行为以及相变过程中, 普遍表现出更为缓慢的动力学特征。在 LHEOs 中, 过渡金属(TM)层通常由多种元素混合占据。在 Na^+ 嵌入或脱出过程中, 未参与电荷补偿的过渡金属位点会产生局部环境差异, 可能提高离子的扩散能垒, 从而降低迁移能力。迁移受限不仅影响离子传输效率, 还可能延缓相变过程, 因为相变往往依赖于多种元素的协同扩散以及过渡金属层的整体滑移, 而这些机制在层状高熵材料中常受到明显抑制, 最终导致扩散动力学呈现迟滞效应。

(4) “鸡尾酒”效应。在高熵材料体系中, 电化学行为并非由单一掺杂组分的性质独立决定, 同时也取决于多组分之间的协同作用。通过不同元素

间的合理组合, 高熵材料可表现出超越各组分简单叠加的综合性能, 这种协同增强现象被称为“鸡尾酒效应”。基于该效应, 可以通过调控掺杂元素的种类与比例, 实现对材料整体电化学性能的定向优化与协同增益。

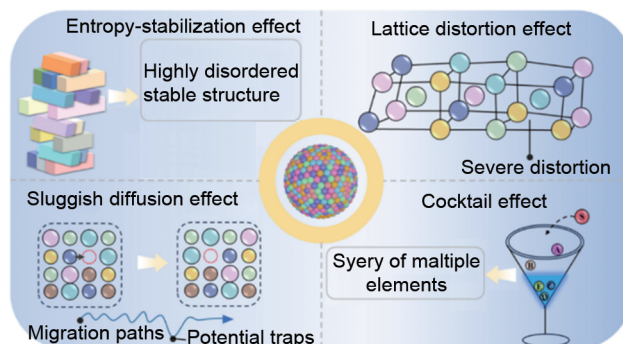


图1 高熵材料四大核心效应示意图^[9]

Fig. 1 Schematic illustration of the four core effects of high-entropy materials^[9]

1.2 层状高熵氧化物类型及结构特点

在 SIBs 中, 层状氧化物结构通式为 Na_xTMO_2 (TM 为过渡金属), 由于 Na^+ 含量以及 TM 组分不同会形成不同结构, 主要结构为 O_3 、 P_3 、 O_2 和 P_2 相, O 和 P 代表了钠离子所存在的配位环境, O 为八面体 (Octahedral) 配位结构, P 为三棱柱 (Prismatic) 配位结构, 数字则代表 TMO_6 八面体层堆叠的最少重复数目 (TMO_6 八面体层通常由上下两种不同的氧层组成, 氧层定义为 ABC, 2 对应 ABBA..., 3 对应 ABCABC...) ^[10]。HEO 的结构是由共边 $[\text{MO}_6]$ 八面体层和钠层交替堆叠而成, 其中 $[\text{MO}_6]$ 是由多种过渡金属元素与 6 个 O 原子配位形成的^[11]。常见的高熵层状氧化物主要有 P_2 、 O_3 、 P_3 型, 晶体结构示意图如图 2 所示。

O_3 相属于六方晶系, 其钠含量高, 理论比容量可达 240 mAh/g, 但循环过程中易发生 O_3 - P_3 不可逆相变, 导致循环性能差 (100 次后容量保持率 < 60%), 且材料易与空气中的 CO_2 和 H_2O 反应生成表面残碱, 导致空气稳定性降低^[12]。

P_2 相也属于六方晶系。与 O_3 相结构相比, P 型结构下 Na^+ 含量少于 O_3 相结构, 形成缺钠配位环境, Na^+ 以三棱柱配位方式存在, 其特有的三棱柱位点使 Na^+ 实现快速脱嵌, 表现出良好的扩散动力学, 结构稳定性也更强, 且相变过程较为简单^[10]。此外, P_2 相结构还具有较好的循环寿命和较高的空

气稳定性，但比容量略低。

P_3 相结构与 P_2 相结构类似， Na^+ 都处于三棱柱配位，但其氧层堆垛周期为3层。它为离子提供了

良好的扩散通道，并具有高初始容量的潜力，但其在循环过程中的相变复杂，阻抗增长较快，导致其长期循环稳定性通常不如 P_2 相。

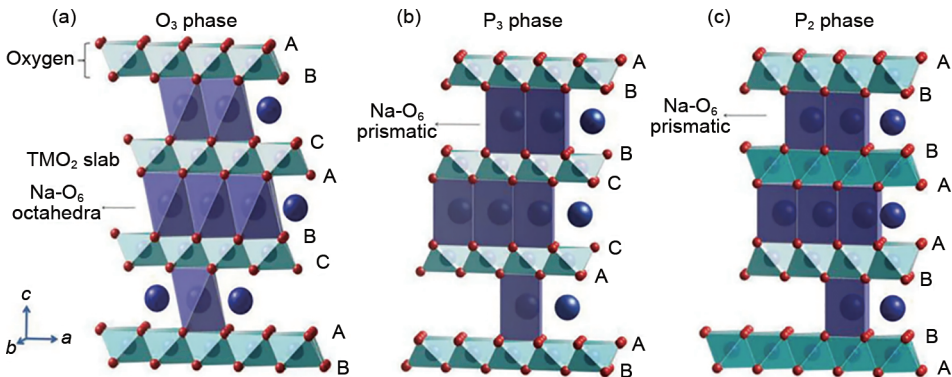


图2 O_3 相、 P_3 相和 P_2 相的晶体结构示意图^[13]
Fig. 2 Crystal structure diagrams of O_3 , P_3 , and P_2 phases^[13]

1.3 层状高熵氧化物的制备方法

LHEOs 的制备方法主要有 3 种：固相法、溶胶-凝胶法、水热合成法。固相法的实验过程较为简单，易于工业化生产^[14]。此方法主要受加工温度、混合时间、加热和冷却速率等因素影响，控制不当会导致金属元素分布不均匀，引发相分离以及纳米晶过度生长^[15]。而与传统固相法相比，溶胶-凝胶法具有显著优势，包括较低的煅烧温度，能制备出粒径分布更均匀、形貌更精细的颗粒^[16]。水热合成法能够通过精确调控温度、压力、反应时间、前驱体和添加剂浓度以及 pH 等工艺参数，获得精确的晶体结构、可控的颗粒尺寸和形貌结构^[17]。然而，它的实验过程相对复杂，实验中会使用有毒溶剂，且初步合成的样品还需进行后处理以去除杂质。

1.4 高熵氧化物元素选择原则

HEOs 的核心特征在于多种元素随机分布于晶格点阵中，形成高度无序的结构^[18]。根据 Hume-Rothery 规则，高熵合金的设计原则可扩展至高熵氧化物体系^[19]。元素选择应遵循以下原则：①原子半径相近，避免过度晶格畸变导致第二相析出；②电负性相近，保证元素间化学键的稳定性；③化合价适配，使材料实现电子交换和电荷平衡。

根据材料的应用需求，可通过改变元素的类型和比例来调控高熵结构。不同离子的功能总结如下：①电化学活性离子，如 Ni^{2+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} ，可通过提供电荷补偿来增加可逆容

量；②电化学惰性阳离子，如 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Sn^{4+} 和 Sb^{5+} ，可通过稳定结构来改善循环稳定性；③引入可迁移阳离子（ Li^+ ），触发阴离子的氧化还原反应，从而提供额外容量^[20]。基于现有研究，高熵氧化物中常用元素及其具体作用如表 1 所示。

表 1 高熵氧化物常用元素及其具体作用
Table 1 Common elements used in high-entropy oxides and their specific functions

常见元素	具体作用	应用表现
Co、Ni	提供催化活性位点，促进电子交换	在 OER/ORR 反应中表现优异，Co/Ni 协同提升催化活性
Fe	引入氧空位，促进电子快速转移	形成 $Fe^{2+}-O^2--Mn^{3+}$ 电子对，提高导电性
Mn	与 Fe/Cu 形成电子交换对	Mn^{3+} 可促进电子转移，提高反应速率
Cu	参与电子交换作用	Cu^{2+} 与 Mn^{3+} 形成 $Mn^{3+}-O^2--Cu^{2+}$ 电子交换对
Ti	增强晶格稳定性，形成单相固溶体	—
Al	提高结构稳定性	Al 的引入有助于增强耐腐蚀性和热稳定性
Mg	细化晶粒，增强弛豫行为	Mg 掺杂可细化晶粒并增强弛豫特性

2 层状高熵氧化物修饰改性策略及其应用研究现状

高熵氧化物（特别是层状结构）本身虽具有元素多样、熵稳定等优势，但仍存在固有缺陷，需要

通过改性优化其性能。改性的核心原因包括：界面副反应严重，表面易生成残碱（如碳酸盐），降低空气稳定性；离子/电子传输受限，部分惰性元素会占据活性位点，阻碍离子扩散。目前单一相高熵氧化物（LHEOs）的研究主要聚焦于元素的选择和比例的优化，对于层状高熵氧化物的修饰改性研究也处于初步阶段，其修饰改性研究主要包括结构设计（双相结构）和元素掺杂（阴/阳离子掺杂）、表面包覆/涂层及空位工程。

2.1 结构设计(双相结构)

在单相高熵材料的基础上，通过将不同晶体结构（如P₂相与O₃相）进行复合，构筑双相高熵层状氧化物，已被证明是提升材料综合性能的有效策略。两相之间存在的协同效应有助于优化电子与离子的传输路径，并显著提升材料在高温或高电压工况下的结构耐受性^[21]。因此，双相高熵氧化物在高能量密度电池及大规模储能系统中展现出广阔的应用前景^[22]。目前，双相高熵氧化物主要为P₂/O₃型。

P₂/O₃双相高熵氧化物结合了P₂相的快速离子导体特性与O₃相的高容量特征，在双相协同与高熵稳定的共同作用下，不仅有效抑制不利相变，还显著提升了循环寿命^[23-24]。此外，其在实际应用中展现出的优异倍率性能和快速电化学动力学，确立了其在高性能钠离子电池正极材料领域的重要地位^[25]。Mu等^[26]结合混合相及高熵设计策略，制备P₂/O₃型双相高熵氧化物Na_{0.85}Li_{0.05}Ni_{0.25}Cu_{0.025}Mg_{0.025}Fe_{0.05}Al_{0.05}Mn_{0.5}Ti_{0.05}O₂（简称B-HE）。XRD精修结果表明，B-HE由76.08% O₃相和23.92% P₂相组成，S-HE（Na_{0.85}Li_{0.05}Ni_{0.25}Cu_{0.025}Mg_{0.025}Fe_{0.05}Al_{0.05}Mn_{0.5}Ti_{0.05}O₂）为单一O₃相。对于B-HE，P₂相由钠离子的轻微缺乏和锂离子的低电位诱导产生，Mn、Fe和高容量

的Ni作为主要氧化还原中心，Mg和Al能提高结构稳定性，高氧化还原电位的Cu提高材料空气稳定性，Ti提高平均电压。与单相氧化物相比，该双相高熵正极表现出更高的初始库仑效率（95.4%），在40 mA/g电流密度下容量为128.4 mAh/g，300次循环后容量保持率约90%，在2000 mA/g高倍率下容量为76.5 mAh/g，1000次循环后容量保持率约90%。

P₂/O₃双相构型的设计不仅赋予了层状正极材料卓越的结构稳定性，还能确保材料在宽温度区间内维持高效且稳定的电化学性能。例如，Zhou等^[27]制备并研究了P₂/O₃双相Na_{0.7}Mn_{0.4}Ni_{0.3}Cu_{0.1}Fe_{0.1}Ti_{0.1}O_{1.95}F_{0.1}（P₂/O₃-NaMnNiCuFeTiOF）。P₂/O₃相的钉扎结构可抑制Na⁺脱嵌过程中过渡金属层的滑移，从而提高材料的结构稳定性。NaMnNiCuFeTiOF中O₃相和P₂相的存在为Na⁺迁移提供了宽阔的扩散路径，且具有较低的Na⁺扩散势垒。更重要的是，该材料可在-40~50℃宽温度范围内使用：电流密度为200 mA/g时，其在-40℃、-20℃、10℃、30℃和50℃温度下分别提供了86.7 mAh/g、91.2 mAh/g、98.4 mAh/g、118.4 mAh/g和128.4 mAh/g的初始放电容量；200次循环后，NaMnNiCuFeTiOF在相应温度下的容量保持率分别为99.5%、94.5%、93.3%、88.9%和71.1%。

P₂/O₃双相结构的设计使正极材料在宽温度区间内实现了动力学与稳定性的协同优化。低温下，P₂相确保离子快速传导，O₃相提供结构支撑与高电压平台；高温下，两相热补偿效应缓解了热应力，保障了材料的结构完整性与电化学性能。表2列出了部分P₂/O₃双相结构的Na⁺层状高熵氧化物的性能。

表2 P₂/O₃双相结构的Na⁺层状高熵氧化物的性能

材料（化学式）	初始比容量	容量保持率	参考文献
Na _{0.70} Ni _{0.25} Mn _{0.35} Co _{0.15} Fe _{0.05} Ti _{0.20} O ₂	102.08 mAh/g at 1 C	88.15% after 200 cycles at 1 C	[28]
Na _{0.8} Li _{0.05} Co _{0.05} Ni _{0.2} Fe _{0.2} Mn _{0.4} Ti _{0.1} O ₂	170.3 mAh/g at 0.1 C	71.5% after 300 cycles at 1 C	[24]
Na _{0.85} Li _{0.05} Ni _{0.3} Fe _{0.1} Mn _{0.5} Ti _{0.05} O ₂	116 mAh/g at 10 C	94.23% after 150 cycles at 1 C	[29]
Na _{0.67} (Fe _{1/4} Co _{1/4} Ni _{1/4} Ti _{1/4}) _{0.2} Mn _{0.6} Li _{0.2} O ₂	207.7 mAh/g at 0.1 C	Near 100 % after 100 cycles at 0.1 C	[30]
Na _{0.7} Mn _{0.53} Ni _{0.26} Fe _{0.15} Mg _{0.01} V _{0.01} Co _{0.01} Cu _{0.01} Zn _{0.01} Sn _{0.01} O ₂	72.9 mAh/g at 1000 mA/g	66.5% after 1000 cycles	[31]
Na _{0.6} Mn _{0.44} Ni _{0.2} Fe _{0.09} Cu _{0.09} Ti _{0.1} Li _{0.04} Mg _{0.04} O ₂	134.5 mAh/g at 0.2 C	81.3% after 200 cycles at 2 C	[32]
Na _{0.67} Ni _{0.3} Fe _{0.1} Mn _{0.3} Cu _{0.1} Ti _{0.2} O ₂	120.3 mAh/g at 1 C	89.1% after 200 cycles at 5 C	[33]

2.2 元素掺杂(阳离子掺杂与阴离子掺杂)

2.2.1 阳离子掺杂

层状氧化物可能受到一种或多种因素的影响,导致稳定性失效。为了改善层状氧化物的空气稳定性,必须解决根本原因,其中元素掺杂是一个解决办法。高熵掺杂通过引入多种(≥ 5 种)具有不同物理和化学性质的过渡金属阳离子,显著增加材料的构型熵。在 Na_xTMO_2 正极材料中,过渡金属层中加入多种元素会导致构型熵升高,从而降低系统能量,在热力学上增强晶体结构的稳定性。**Ma**等^[34]基于 O_3 型 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NNFM),引入Co、Ti、Mg三种元素,合成 O_3 型 $\text{NaNi}_{0.25}\text{Fe}_{0.21}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.21}\text{Ti}_{0.1}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$,简称HE-NNFM。将这两种材料暴露在相对湿度为40%的空气中进行老化测试,归因于Ti、Mg和Co的引入, $d(\text{O}-\text{Na}-\text{O})$ 间距缩短,Na层变窄且Na—O结合能增强。较窄的Na层可作为物理屏障,阻止水分子进入,防止材料受潮变性;较强的Na—O结合能有助于减少Na的自发流失,抑制空气暴露过程中向缺钠相的不可逆转,提升结构稳定性,并防止 CO_2 和水分子的嵌入,因此老化处理后,HE-NNFM正极仍保持其 O_3 型层状结构,未出现杂质相,表现出良好的空气稳定性。

过渡金属元素的选择和组合在优化层状正极材料性能方面发挥着独特且互补的作用。**Zhao**等^[35]设计了含有9种过渡金属组分的 O_3 型正极材料 $\text{NaNi}_{0.12}\text{Cu}_{0.12}\text{Mg}_{0.12}\text{Fe}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_2$,氧化态从+2到+5价不等。该材料基于元素特性实现特定功能设计: Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Co^{3+} 贡献电荷补偿和容量提升; Ti^{4+} 和 Mg^{2+} 有助于保持结构完整性并抑制循环过程中的相变; Mn^{4+} 作为结构稳定剂;而 Sn^{4+} 和 Sb^{5+} 提高平均工作电压。该材料在5C高倍率下循环500次后,容量保持率为80%。

过渡金属取代位点并非固定不变,也可以掺杂在反应过程中能够自由移动的离子。**Yao**等^[36]聚焦于锂掺杂的作用,合成了一种层状 $\text{Na}_{2/3}\text{Li}_{1/6}\text{Fe}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 高熵正极材料,其中占据过渡金属层的锂促进了超晶格稳定结构的形成。这种结构促进了低电压区域的快速 O_3 — P_3 相转变,同时抑制高电压(约4.5 V)下的 P_3 — O_3 相转变,有效解决相变动力学差和氧化还原不稳定的问题。X射线吸收光谱(XAS)分析证实, $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ 氧化还

原电对显著提升了可逆容量(0.1C下比容量为171.2 mAh/g),而 Mn^{4+} 和 Co^{3+} 负责维持结构稳定性和抑制Jahn-Teller畸变。

此外,p区金属元素(如Al、Sn、Sb)因其独特的电子结构和较高的氧结合能,近年来被用于提升材料稳定性。**Li**等^[37]首次系统研究了 Ga^{3+} 掺杂对 O_3 型Zn/Ti共掺杂Ni/Mn基层状氧化物正极材料的影响,制备了一系列 Ga^{3+} 掺杂的 O_3 型 $\text{Na}_{0.9}\text{Zn}_{0.07}\text{Ni}_{0.38-0.5x}\text{Ga}_x\text{Mn}_{0.45-0.5x}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料。 Ga^{3+} 的掺入增强了层状骨架的结构有序性,降低了 Na^+ 传输势垒。与未掺杂的样品相比, Ga^{3+} 掺杂材料在循环过程中表现出更优异的结构可逆性和机械稳定性:原位XRD显示ZNMT-G6(掺杂Ga)在充放电过程中最大体积变化仅1.20%,远小于ZNMT(未掺杂)的4.02%;循环后XRD显示ZNMT残留 P_3 相,ZNMT-G6完全恢复 O_3 相;SEM测试发现ZNMT颗粒出现大量裂纹,而ZNMT-G6颗粒保持完整。还通过密度泛函理论计算证实了 Ga^{3+} 掺杂能调节费米能级附近的O 2p态,缓解晶格氧的电荷补偿、抑制氧空位形成及高电压下的电解质分解。

阳离子掺杂不仅能应用于单相HEO,还能应用于双相结构当中。**Sun**等^[38]设计了一系列无钴的Mg取代高熵双相层状氧化物 P_2/O_3 - $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{0.41}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_{0.09}\text{Ni}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x=0$ 、0.05和0.1分别对应NaMCFTNM-0、NaMCFTNM-1和NaMCFTNM-2)。该材料中 Ni^{2+} 和 Fe^{3+} 提供电荷补偿以贡献容量, Cu^{2+} 和 Mn^{4+} 稳定宿主结构, Ti^{4+} 提高平均电压, Mg^{2+} 抑制不可逆相变。XRD精修结果表明,Mg含量的增加提升了 O_3/P_2 比例,通过提高Mg含量,可实现从 P_2 结构向 O_3 结构的转变,从而改善电池容量。XPS分析阐明了电荷补偿机制,Mg掺杂含量增加导致 Mn^{3+} 含量下降,进而抑制了由 Mn^{3+} 引起的Jahn-Teller畸变。此外,用Mg取代Ni增强了TM—O键,进而抑制了高电压下的氧化还原反应。

2.2.2 阴离子掺杂

氟因其强电负性,被认为是能有效提升正极材料电化学性能的掺杂元素。氟的引入可以改善 Na^+ 扩散动力学、增强结构稳定性,并缓解不利的相变。氟掺杂已广泛应用于传统层状氧化物的改性,并在高熵体系中继续作为一种有效策略,进一步优化正极材料的性能。目前LHEOs掺杂的阴离子仅为氟离子。其他阴离子如 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 因半径比 O^{2-}

大, 会引发显著的晶格应变, 难以占据氧位, 因而相关研究很少。

Cao等^[39]合成了一系列氟取代的高熵氟氧化物(HEOF) $\text{Na}_{0.66}\text{Mn}_{0.6}\text{Li}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}(\text{MgAlCuZn})_{0.05}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$, 分别记为HEO、HEOF-1、HEOF-2、HEOF-3和HEOF-4)。电化学性能测试表明, 氟掺杂含量为0.3的样品(HEOF-3)表现出最佳的倍率性能和循环稳定性。CV曲线显示, 增加氟含量提高了氧化还原反应的可逆性。此外, 如图3(a)、(b)所示, 与未掺杂的HEO相比, HEOF-3表现出更低的迁移能垒, Na^+ 的迁移更自由, 说明氟掺杂显著扩大了钠层间距, 从而提高 Na^+ 传输动力。因此, HEOF-3展现出优异的倍率性能, 即使在10 C高倍率下也能提供91 mAh/g的比容量。

Joshi等^[40]在高熵策略下合成了 $\text{Na}_{0.9}\text{Li}_{0.1}$ 氧氟化物正极材料。在通过各种表征技术确认氟掺入成功后, 设计了对照实验, 合成了无氟样品, 记为(-F) $\text{Na}_{0.9}\text{Li}_{0.1}$ 。如图3(c)所示, 尽管(-F) $\text{Na}_{0.9}\text{Li}_{0.1}$ 的初始容量略高, 但其容量在长时间循环后急剧下降。此外, 非原位XRD显示, 虽然在循环开始时, O型和P型之间相变是可逆的, 但在后续长循环中(-F) $\text{Na}_{0.9}\text{Li}_{0.1}$ 没有完全恢复为 O_3 相。如图3(d)所示, 热分析测试结果表明无氟样品的热活性起始温度较低, 且总放热量几乎是(-F) $\text{Na}_{0.9}\text{Li}_{0.1}$ 正极的2倍。这些结果表明, 氟取代显著增强了正极在充放电过程中的结构稳定性, 并改善了耐热性。

在高熵策略下, 氟离子掺杂有效降低了TM—O键的共价性, 从而缓解了结构变化。Ding等^[41]合成了 $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.07}\text{Cu}_{0.11}\text{Ni}_{0.11}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.41}\text{O}_{1.97}\text{F}_{0.03}$ (LCNFMF), 并将改善的循环性能归因于F掺杂对 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 氧化还原活性的抑制以及晶体结构稳定性的增强。在首次充放电循环过程中记录了LCNFMF和两个对比样品的晶格参数变化。如图3(e)所示, $\text{Na}_{0.89}\text{Li}_{0.05}\text{Cu}_{0.11}\text{Ni}_{0.11}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.43}\text{O}_2$ (LCNFM)和LCNFMF的a轴和c轴晶格参数变化分别仅为0.4%和0.4%, 相比之下, $\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.11}\text{Ni}_{0.11}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$ (CNFM)的变化为0.9%和1.3%。这表明F取代抑制了 Mn^{4+} 的还原和额外的 Na^+ 嵌入, 从而削弱了Jahn-Teller效应, 改善了氧化物的结构稳定性。此外, 如图3(f)所示, LCNFMF在高电压下的c轴晶格参数收缩小于LCNFM, 表明氟的高电负性降低了TM—O键共价

性, 从而减少了O—O之间的排斥, 防止晶格坍塌。这些结果均表明, F掺杂不仅优化了电子结构, 还稳定了局部晶体框架, 显著提升了整体电化学容量和晶格稳定性。

2.3 表面包覆/涂层

表面包覆/涂层界面改性不仅可以去除碱性残留物, 强化正极材料的表面结构, 抑制不必要的相变, 还可以避免与电解质直接接触, 抑制界面副反应, 从而在循环过程中保护正极材料, 提升材料稳定性^[43]。Zhang等^[44]在 $\text{P}_2/\text{O}_3\text{-Na}_{0.75}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ (NCFMMT)上包覆 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (NTP), 该修饰策略显著缓解了阴离子氧化还原引起的电压滞后现象, 稳定了Fe-Mn材料的晶格结构。与未包覆的NCFMMT相比, NCFMMT@NTP在整个充电/放电循环中晶格氧的百分比更高, 由原来的33.81%增加到44.92%, 晶格氧含量的增加显著增强了过渡金属与氧之间的结合能。 Ti^{4+} 的成功掺杂扩大了层间晶面间距, 有利于 Na^+ 的扩散。

传统层状氧化物正极因晶体表面活性过高, 会引发与环境中的水、氧气的寄生反应, 导致表面腐蚀和体相结构崩塌。Wang等^[45]提出一种高熵工程策略, 设计了一种自保护型正极材料 $\text{Na}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 。该材料可自发形成一种熵稳定的非晶表面包覆层, 其形成能极低, 仅为0.16 eV。该包覆层作为动力学屏障, 将水、氧气反应的活化能相较于低熵对照材料($\text{Na}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$)提高了160%。熵稳定化与非晶表面化的协同作用赋予了材料卓越的环境稳定性。经90天水浸泡后, HEO仍保持98%的初始容量, 且100次循环后容量保持率达99%。

2.4 空位工程

空位工程是指在层状过渡金属氧化物的晶格结构中, 于钠层或过渡金属层有意识地引入空位(vacancy), 通过调控空位的种类、数量与分布来改善材料的电化学性能。空位主要包括钠空位和过渡金属(TM)空位。空位工程通过改变局部化学环境、诱导非键合氧轨道、优化电荷补偿构型、增强静电排斥力、降低扩散能垒等多重机制, 进而解决层状过渡金属氧化物在钠离子电池应用中的相变、循环稳定性及倍率性能等关键问题。Jiang等^[46]将高熵工程与过渡金属空位调控相结合, 开发并研究 O_3 型层状氧化物 $\text{NaMn}_{0.26}\square_{0.04}\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}$

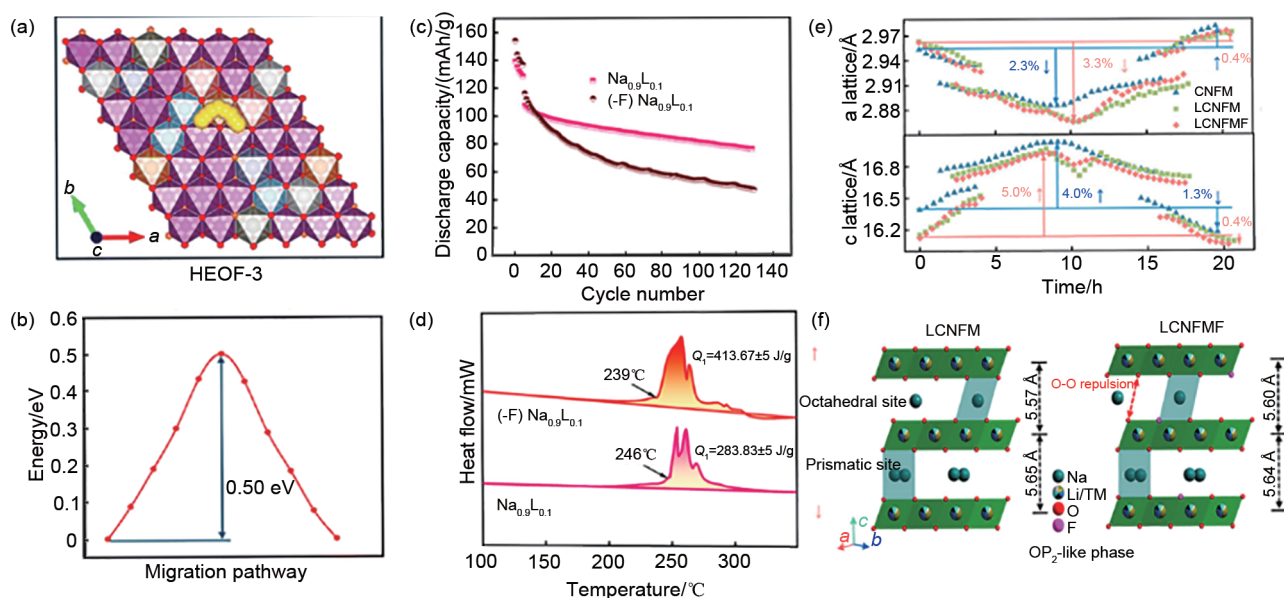


图3 (a) HEO-3中钠离子迁移示意图及(b)钠离子扩散能垒计算结果^[39]; (c) $\text{Na}_{0.9}\text{Li}_{0.1}$ 和 $(-\text{F})\text{Na}_{0.9}\text{Li}_{0.1}$ 在0.5 C放电倍率下的循环寿命研究(初始循环为0.06C); (d)采用电解液(1 mol/L NaClO_4 溶于EC:PC体积比4:6+2% FEC)通过DSC方法测得的热流-温度曲线^[40]; (e)通过原位XRD数据拟合得到的三个样品的a/c晶格参数变化; (f) LCNFM和LCNFMF充电结束时晶体结构演变的示意图^[42]

Fig. 3 (a) Schematic diagrams of Na-ion migration and (b) the calculated diffusion barrier for Na-ion in HEO-3^[39]; (c) cycle life studies at 0.5 C discharge rate (initial cycles at 0.06 C) of $\text{Na}_{0.9}\text{Li}_{0.1}$ and $(-\text{F})\text{Na}_{0.9}\text{Li}_{0.1}$; (d) heat flow vs. temperature plots measured by DSC method with electrolyte solution [1 mol/L NaClO_4 in EC:PC (4:6)+2% FEC]^[40]; (e) a/c lattice parameter changes in the three samples obtained by fitting *in situ* XRD data; (f) schematic illustration of the crystal structural evolution at the end of LCNFM and LCNFMF charging^[42]

$\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ (HEO-□_{0.04}), 其中□表示空位。引入的4%TM空位触发双重优化机制:一是提升Mn价态($\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$)以抑制Jahn-Teller畸变;二是通过Na-□-O构型激活可逆的阴离子氧化还原。与HEO相比,HEO-□_{0.04}展现出更优异的储钠性能:在0.1 C下初始放电容量提高3.7% (132.1 vs 127.4 mAh/g),初始库仑效率提升12%,并具有卓越的倍率性能(5 C下容量保持率为83.6% vs 68.2%)。原位XRD分析表明, TM空位稳定了可逆的 $\text{O}_3 \leftrightarrow \text{P}_3$ 相转变,使其在1 C下循环200次后容量保持率达78.5%。DFT计算揭示, TM空位通过降低 Na^+ 迁移势垒和抑制金属阳离子位移来提高离子扩散速率,对材料引入钠空位也具有类似作用。Hua等^[47]制备了一系列 $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ($x=1, 0.95, 0.9, 0.85, 0.8, 0.75, 0.7$),通过简单调控Na含量($x=1 \sim 0.7$)引入可控空位,结果表明:降低Na含量形成的Na空位可以增强扩散动力学和结构稳定性, Na空位增大Na层间距, $d(\text{O}-\text{Na}-\text{O})$ 从3.459 Å增至3.478 Å,提高TM价态(Mn^{3+} 比例从55.6%降至44.8%),增强抗氧化能力,抑制表面残

留碱的形成。原位XRD证明 $\text{Na}_{0.8}$ 仅经历 $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3 + \text{P}_3 \rightarrow \text{O}_3$ 的可逆相变,避免了深度脱钠时 P_3 单相的形成。

3 修饰改性的核心作用机理及研究现状

层状高熵氧化物通过多主元元素的协同作用,应用于钠离子电池中,其性能显著提升,包括循环寿命延长和结构稳定性增强。然而,不同改性策略对性能的提升机制存在本质差异,且各机理之间的协同关系尚未得到系统梳理。本部分将从机理对比和研究进展两个维度,对结构稳定性增强、 Na^+ 传输动力学优化以及电化学反应活性提升三大核心机理进行探讨,核心机理如表3所示。

3.1 结构稳定性增强机理

结构稳定性增强机理主要体现在多元素协同抑制晶格畸变,其核心在于熵稳定效应与应力均质化机制的协同作用。高熵效应通过引入五种或更多过渡金属阳离子(如Ni、Mn、Fe、Cu、Ti、Co等),

表 3 层状高熵氧化物修饰改性的作用机理				
Table 3 Mechanism of layered high-entropy oxide modification and functionalization				
作用机理	核心驱动力	调控方式	性能影响	参考文献
结构稳定性增强	熵稳定效应+应力均质化	过渡金属位点引入多种元素，拓宽TMO ₆ 八面体边长，TM迁移势垒变高	抑制不可逆相变及结构崩塌，提升循环稳定性	[48]
钠离子传输动力学优化	晶格膨胀+界面工程	扩大层间距、降低活化能以及抑制界面副反应	降低离子扩散能垒，提升扩散系数	[49]
电化学反应活性提升	多氧化还原中心协同+电子结构调控	多元素协同共存，提供多个氧化还原电子对	氧化还原电子对在不同电压平台下被激活，提供更高比容量	[50]

在晶体结构中产生巨大的构型熵，从而在热力学上稳定了层状结构，有效抑制了循环过程中的不可逆相变和结构崩塌。例如，Ding 等^[51]开发的 O₃ 型 $\text{NaNi}_{0.3}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ (NCFMT) 材料，通过全 3d 轨道过渡金属的高熵设计，实现了应力均匀分布，显著提升了循环稳定性。这种均匀的应力场能够有效抑制 Jahn-Teller 效应引起的晶格畸变，尤其对 Mn³⁺ 等易发生畸变的离子。Huang 等^[52]的研究进一步证实，高熵掺杂策略能够通过均质化局部应变，有效缓解由 Na⁺ 脱嵌引起的体积变化，从而维持结构完整性。此外，Xu 等^[53]通过 Ca²⁺ 将碱金属层的刚性锚定与过渡金属层的高熵柔性配置结合，实现了“刚柔并济”的结构调控，有效抑制了层间滑移和复杂相变，显著提升了循环寿命。

然而，当前研究多聚焦于单一高熵体系的稳定性验证，缺乏对不同熵值（低熵、中熵、高熵）体系稳定性差异的对比，且对循环过程中应力演化的原位表征数据仍不足。

3.2 Na⁺传输动力学优化机理

Na⁺传输动力学优化机理的核心在于晶格间距调控、扩散通道优化及界面电荷转移增强。体相扩散方面，高熵掺杂引入的不同半径阳离子（如 Sn⁴⁺、Ti⁴⁺ 等大半径离子）会引起晶格膨胀，特别是沿 c 轴方向的层间距增大，从而拓宽了 Na⁺ 的二维扩散通道，降低了扩散能垒。Wang 等^[54]明确指出，高熵诱导的晶格膨胀是实现快速储钠的关键，其合成的 HE-NaNM 材料展现出优异的倍率性能。这种扩大的层间距为 Na⁺ 提供了更宽敞的迁移路径，有效缓解了高电流密度下离子传输的瓶颈。除了体相扩散，界面电荷转移过程也至关重要。高熵材料固有的原子级无序与复杂局域电子环境能够促进界面处的电荷再分布，降低电荷转移电阻。Li 等^[55]通过氟介导的多亚晶格工程构筑的高熵层状氧氟化物，不仅稳定了阴离子亚晶格，还显著增强了反应动力

学，实现了超快且稳定的储钠性能。此外，Bi 等^[56]发现高熵掺杂还能诱导形成有利于离子传输的岩盐相表面层，进一步优化了界面动力学。这些策略共同作用，使得层状高熵氧化物在高倍率下仍能保持高容量。

但 Na⁺传输动力学优化仍存在局限：目前对界面动力学的理解多基于循环后的静态表征，缺乏对充放电过程中界面结构动态演化的原位表征；此外，高熵体系中离子扩散系数与元素种类、含量的定量关系尚不明确。

3.3 电化学反应活性提升机理

电化学反应活性提升机理聚焦于电子导电性优化与多过渡金属氧化还原活性的协同调控。多氧化还原中心协同是层状高熵氧化物区别于传统单/双过渡金属体系的关键优势。层状高熵氧化物中多种过渡金属（如 Ni、Mn、Fe、Co）共存，能够提供多个氧化还原电子对（如 Ni²⁺/Ni³⁺/Ni⁴⁺、Mn³⁺/Mn⁴⁺、Fe²⁺/Fe³⁺、Co³⁺/Co⁴⁺），这些电子对在不同电压区间被激活，叠加后可贡献更高比容量。Ding 等^[41]通过低化合价阳离子取代精确调控电子结构，成功实现了对高电压下过渡金属氧化还原反应的最大化利用，显著提升了材料的比容量。这种多氧化还原中心的协同作用打破了单一过渡金属体系的容量限制。电子导电性优化方面，高熵效应带来的局域电子结构调制可以增强材料的本征电子导电性，加速电子在电极内部的传输。Cortez 等^[57]通过控制烧结温度和 Na 掺杂浓度调控高熵氧化物 (Co, Cu, Mg, Ni, Zn)_{1-x}Na_xO 晶界。研究发现，700℃ 以上的烧结温度和摩尔分数为 16% 或更高的 Na 掺杂浓度直接影响晶界处 Na_xCoO₂ 层状结构的形成。归因于晶界结构及体相中 Co 的电荷补偿机制，材料的电导率提升至 2.4×10⁻⁵ S/cm。但现有研究对多氧化还原中心间的协同/竞争机制尚不清晰，特别是对高电压下不同金属离子的氧化还原顺序及电荷补偿机制

缺乏系统研究；此外，电子导电性与离子扩散系数的匹配优化仍是挑战。

综上所述，层状高熵氧化物通过熵稳定效应构筑坚固的结构骨架，通过晶格工程优化离子传输通道，并通过多元素协同激活丰富的电化学反应活性位点。这三大机理并非孤立存在，而是相互关联、协同增效。未来的研究将更加注重对这些机理的微观起源进行深入解析，并探索如何通过精准的成分与结构设计，进一步平衡高容量、高倍率与长循环寿命之间的关系。

4 总结与展望

本文主要综述层状高熵氧化物的相关概念、结构及制备方法，重点综述其修饰改性策略的研究现状，包括结构设计、元素掺杂策略、表面包覆/涂层及空位工程策略，通过阐述修饰改性的核心作用机理，明确材料性能提升的作用机制。

尽管层状高熵氧化物作为钠离子电池正极材料能显著提升其电化学性能，但仍存在诸多问题与挑战：

(1) Na^+ 层状高熵氧化物的高熵稳定结构、抑制相变、增强空气稳定性的微观机制尚不明确，需要更多原位表征技术（如原位TEM、XAS等）来揭示动态过程。原位表征技术的综合应用，有望从原子尺度揭示高熵效应抑制相变的本质：是构型熵的热力学稳定效应占主导，还是多元素协同引起的应力均质化效应更为关键，抑或是两者的协同贡献。

(2) 高熵策略通过引入多种元素实现高构型熵结构，合理的元素组成和相结构可以有效缓解层状氧化物水解和失活问题，但目前对复杂环境条件下材料失效机制的认识仍不完整，有待进一步深入探索和完善。现有研究大多在单一或理想化的空气环境中评估材料的稳定性，而实际储能系统可能面临更为苛刻和多变的外部条件，未来研究应利用先进表征技术阐明高熵层状氧化物在空气中的本征失效机制。

(3) 拓展更多的阴离子与层状高熵氧化物进行掺杂。研究表明，阴离子掺杂能有效提高钠离子电池正极材料的电化学性能，其主要作用机制包括：调节晶格参数^[58]；优化电子结构^[59]；形成强金属-阴离子键，抑制过渡金属离子在电解液中的溶解和晶

格迁移^[60]。目前，大多数研究专注于过渡金属阳离子掺杂和高熵策略的改性方法，而对阴离子取代改性的研究相对较少，且现有研究大部分都是F掺杂。未来研究应系统探索不同阴离子的掺杂效应，建立“阴离子种类-掺杂量-结构调控-性能提升”的构效关系，开发多元化的阴离子掺杂策略。

(4) 表面包覆/涂层是改善层状氧化物界面稳定性和电化学性能的有效手段，但当前针对层状高熵氧化物的表面修饰研究仍较为匮乏，文献报道有限。现有包覆材料难以同时满足离子传导、电子传导和界面保护的多重需求，未来应积极拓展新型功能化包覆材料的应用。

参考文献

- [1] ZHU Z X, JIANG T L, ALI M, et al. Rechargeable batteries for grid scale energy storage[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(22): 16610-16751. DOI:10.1021/acs.chemrev.2c00289.
- [2] SHI X Y, WAN Y, ZHOU Z M, et al. Polyanion-type iron-based sulfate cathode materials: From fundamental research to industrialization[J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 75: 104049. DOI:10.1016/j.ensm.2025.104049.
- [3] ZHAO L N, BI S Y, LI J Y, et al. Prussian blue analogues for advanced non-aqueous sodium ion batteries: Redox mechanisms, key challenges and modification strategies[J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 78: 104256. DOI: 10.1016/j.ensm.2025.104256.
- [4] GAO Y, ZHANG H, LIU X H, et al. Low-cost polyanion-type sulfate cathode for sodium-ion battery[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(42): 2101751. DOI: 10.1002/aenm.202101751.
- [5] LIANG X H, HWANG J Y, SUN Y K. Practical cathodes for sodium-ion batteries: Who will take the crown? [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(37): 2301975. DOI: 10.1002/aenm.202301975.
- [6] 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. DOI: 10.1002/adem.200300567.
- [7] 童逸凡, 张宁霜, 蔡星鹏, 等. 高熵策略驱动下的钠离子电池层状氧化物正极材料改性研究: 进展、机理与展望[J]. *化工学报*, 2025, 76(12): 6218-6235. DOI:10.11949/0438-1157.20250511.
TONG Y F, ZHANG N S, CAI X P, et al. Research on modification of layered oxide cathode materials for sodium-ion battery driven by high-entropy strategy: Progress, mechanism, and future[J]. *CIESC Journal*, 2025, 76(12): 6218-6235. DOI: 10.11949/0438-1157.20250511.
- [8] 王永乐. 高熵层状金属氧化物钠离子电池正极材料的制备及性能优化[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2025.
WANG Y L. Preparation and performance optimization of cathode

- materials for high entropy layered metal oxide sodium ion batteries[D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2025.
- [9] DONG Y T, ZHOU Z H, MA Y, et al. Layered-structured sodium-ion cathode materials: Advancements through high-entropy approaches[J]. *ACS Energy Letters*, 2024, 9(10): 5096-5119. DOI: 10.1021/acseenergylett.4c02223.
- [10] 苏茂水. 钠离子电池层状氧化物正极材料的高熵结构设计及电化学性能强化机理研究[D]. 济南: 济南大学, 2024.
- SU M S. High-entropy structural design and electrochemical performance enhancement mechanism of layered oxide cathode materials for sodium-ion batteries[D]. Jinan: University of Jinan, 2024.
- [11] GU Z Y, WANG X T, HENG Y L, et al. Prospects and perspectives on advanced materials for sodium-ion batteries[J]. *Science Bulletin*, 2023, 68(20): 2302-2306. DOI: 10.1016/j.scib.2023.08.038.
- [12] CHARRAD G, HARMEL J, BERTHELOT R, et al. On the synthesis and potential benefit of Na-rich P-type layered oxides for high power Na-ion batteries[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2023, 326: 124190. DOI:10.1016/j.jssc.2023.124190.
- [13] GAO X D, ZHANG X Y, LIU X Y, et al. Recent advances for high-entropy based layered cathodes for sodium ion batteries[J]. *Small Methods*, 2023, 7(9): 2300152. DOI: 10.1002/smt.2023.00152.
- [14] XIAO B, WU G, WANG T D, 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. DOI: 10.1021/acsami.2c12374.
- [15] DONG Q, HONG M, GAO J L, et al. Rapid synthesis of high-entropy oxide microparticles[J]. *Small*, 2022, 18(11): 2104761. DOI:10.1002/sml.202104761.
- [16] WANG Y H, LIU J P, SONG Y F, et al. High-entropy perovskites for energy conversion and storage: Design, synthesis, and potential applications[J]. *Small Methods*, 2023, 7(4): 2201138. DOI:10.1002/smt.202201138.
- [17] TOMBOC G M, ZHANG X D, CHOI S, et al. Stabilization, characterization, and electrochemical applications of high-entropy oxides: Critical assessment of crystal phase-properties relationship[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(43): 2205142. DOI:10.1002/adfm.202205142.
- [18] 姚传刚, 张喆, 张海霞, 等. 高熵氧化物用于固体氧化物电化学电池阴极的研究进展[J]. *中国科学(化学)*, 2025, 55(10): 2955-2978.
- YAO C G, ZHANG Z, ZHANG H X, et al. Research progress on high-entropy oxides as cathodes for solid oxide cells[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2025, 55(10): 2955-2978. DOI:10.1360/ssc-2025-0102.
- [19] 陈磊, 王恺, 苏文韬, 等. 过渡金属非氧化物高熵陶瓷的研究进展[J]. *无机材料学报*, 2020, 35(7): 748. DOI:10.15541/jim20190408.
- CHEN L, WANG K, SU W T, et al. Research progress of transition metal non-oxide high-entropy ceramics[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, 35(7): 748. DOI: 10.15541/jim20190408.
- [20] WANG L, WANG L L, WANG H C, et al. Progress and perspective of high-entropy strategy applied in layered transition metal oxide cathode materials for high-energy and long cycle life sodium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(11): 2417258. DOI:10.1002/adfm.202417258.
- [21] ZHENG W, LIANG G M, LIU Q, et al. The promise of high-entropy materials for high-performance rechargeable Li-ion and Na-ion batteries[J]. *Joule*, 2023, 7(12): 2732-2748. DOI:10.1016/j.joule.2023.10.016.
- [22] LI Z X, WU Y M, YIN J W, et al. Emerging modification strategies for layered Fe-based oxide cathodes toward high-performance sodium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2025, 107: 122-147. DOI:10.1016/j.jechem.2025.03.027.
- [23] WANG Y S, WANG Y S, XING Y H, et al. Entropy modulation strategy of P_2 -type layered transition metal oxide cathodes for sodium-ion batteries with a high performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(37): 19955-19964. DOI:10.1039/d3ta04094a.
- [24] YANG X Y, DU M F, FU J L, et al. Entropy-phase synergy enables stable and high-rate layered oxide cathodes for sodium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 523: 168402. DOI:10.1016/j.cej.2025.168402.
- [25] PANG Y F, WANG Y S, JIANG C Y, et al. A high-entropy intergrowth layered-oxide cathode with enhanced stability for sodium-ion batteries[J]. *ChemSusChem*, 2024, 17(23): e202400768. DOI:10.1002/cssc.202400768.
- [26] MU J X, CAI T X, DONG W J, et al. Biphasic high-entropy layered oxide as a stable and high-rate cathode for sodium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 471: 144403. DOI:10.1016/j.cej.2023.144403.
- [27] ZHOU P F, CHE Z N, LIU J, et al. High-entropy P_2/O_3 biphasic cathode materials for wide-temperature rechargeable sodium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 57: 618-627. DOI: 10.1016/j.ensm.2023.03.007.
- [28] ZHAO S, LIU X, GUO H T, et al. Synergistic design of high-entropy P_2/O_3 biphasic cathodes for high-performance sodium-ion batteries[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2026, 42(1): 100129. DOI:10.1016/j.actphy.2025.100129.
- [29] HAO D B, ZHANG G Y, NING D, et al. Design of high-entropy P_2/O_3 hybrid layered oxide cathode material for high-capacity and high-rate sodium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2024, 125: 109562. DOI:10.1016/j.nanoen.2024.109562.
- [30] WU Y R, YANG H D, ZHU M Z, et al. Synergistic anion-cation redox in a P_2/O_3 biphasic high-entropy layered oxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 525: 170150. DOI: 10.1016/j.cej.2025.170150.
- [31] HUANG Z X, YANG T Q, CAO J M, et al. Multifunctional and radii-matched high-entropy engineering toward locally-regulable metal oxide layers in sodium-layered oxide cathode[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(33): e202505367. DOI:

- 10.1002/anie.202505367.
- [32] SUN J, LIU C L, HUANG H B, et al. Synergistic high-entropy engineering in biphasic layered oxides enables high-rate sodium-ion cathodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2026, 14(1): 427-440. DOI:10.1039/d5ta07188g.
- [33] QIU W H, DONG M J, ZHAN Z Y, et al. Synergistic inducing P_2/O_3 mixed phase by thermal diffusion regulation and high-entropy strategy for high performance layered cathode[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2026, 534: 175314. DOI: 10.1016/j.cej.2026.175314.
- [34] MA R Y, WANG J Q, ZHU G H, et al. Multicomponent high-entropy assisted high-rate and air-stable layered cathode for sodium ion batteries[J]. *Green Energy & Environment*, 2025, 10(8): 1797-1806. DOI:10.1016/j.gee.2025.03.008.
- [35] ZHAO C L, DING F X, LU Y X, et al. High-entropy layered oxide cathodes for sodium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(1): 264-269. DOI: 10.1002/anie.201912171.
- [36] YAO L B, ZOU P C, WANG C Y, et al. High-entropy and superstructure-stabilized layered oxide cathodes for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(41): 2201989. DOI:10.1002/aenm.202201989.
- [37] LI W L, CHEN G H, HE G P, et al. Multifunctional role of gallium-doping in O_3 type layered-oxide cathodes for sodium-ion batteries: Enhancing bulk-to-surface stability[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 692: 137484. DOI: 10.1016/j.jcis.2025.137484.
- [38] SUN J, LIU C L, CHEN C X, et al. A cobalt-free high-entropy P_2/O_3 layered oxide cathode with suppressed oxygen redox for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2025, 653: 237718. DOI:10.1016/j.jpowsour.2025.237718.
- [39] CAO M H, CUI M, GONG Y P, et al. Synthesis of F-doped high-entropy layered oxide as cathode material towards high-performance Na-ion batteries[J]. *Chemical Communications*, 2025, 61(22): 4371-4374. DOI:10.1039/d4cc06813k.
- [40] JOSHI A, CHAKRABARTY S, AKELLA S H, et al. High-entropy Co-free O_3 type layered oxyfluoride: A promising air-stable cathode for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(51): 2304440. DOI:10.1002/adma.202304440.
- [41] DING F X, WANG H B, ZHANG Q H, et al. Tailoring electronic structure to achieve maximum utilization of transition metal redox for high-entropy Na layered oxide cathodes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(25): 13592-13602. DOI: 10.1021/jacs.3c00879.
- [42] CHENG Z Y, DU T, CAO L, et al. Recent advances in enhancing air stability of layered oxide cathodes for sodium-ion batteries *via* high-entropy strategies[J]. *Metals*, 2025, 15(6): 646. DOI:10.3390/met15060646.
- [43] KUANG Y X, WU Y X, ZHANG H Y, et al. Interface issues of layered transition metal oxide cathodes for sodium-ion batteries: Current status, recent advances, strategies, and prospects[J]. *Molecules*, 2024, 29(24): 5988. DOI: 10.3390/molecules29245988.
- [44] ZHANG Y X, WANG R J, SONG W H, et al. Enhancing electrochemical performance of high-entropy Co/Ni-free P_2/O_3 hybrid-phase layered metal oxide cathode for sodium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 500: 157005. DOI:10.1016/j.cej.2024.157005.
- [45] WANG J Q, ZHOU J H, SHI Q T, et al. Entropy-driven disordered surface formation with durable anti-water stability for ultra-stable layered oxide cathodes in sodium-ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2026, 720: 165108. DOI: 10.1016/j.apsusc.2025.165108.
- [46] JIANG W F, GAO H, HUANG Z Q, et al. Entropy-stabilized layered oxides with transition metal vacancies for high-energy-density sodium storage[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2025, 8(15): 10928-10938. DOI:10.1021/acsaem.5c00930.
- [47] HUA Y, UNIVERSITY N, et al. Dual enhancement of air stability and Na^+ diffusion kinetics in O_3 type high-entropy cathode materials *via* Na vacancy engineering[J]. *Langmuir*, 2026, 42(3): 2396-2406. DOI:10.1021/acs.langmuir.5c03942.
- [48] QIU W H, CHEN Z W, LIU Z Y, et al. Rational design of high-entropy cathodes to optimize fast charging performance in sodium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(36): 2422106. DOI:10.1002/adfm.202422106.
- [49] REN Y, GE Q L, WU Y J, et al. A high-entropy cathode for sodium-ion batteries: Cu/Zn-doping O_3 type Ni/Fe/Mn layer oxides [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2024, 194: 112241. DOI:10.1016/j.jpcs.2024.112241.
- [50] ZHANG K, NIU Y, XING H Y, et al. Revealing the self-regulating phase transition mechanism of low-volume $P2+ "Z"$ in $P2$ -type sodium manganese with high-entropy substitution for sodium-ion batteries[J]. *Small*, 2025, 21(21): 2407524. DOI: 10.1002/smll.202407524.
- [51] DING F X, JI P X, HAN Z, et al. Tailoring planar strain for robust structural stability in high-entropy layered sodium oxide cathode materials[J]. *Nature Energy*, 2024, 9(12): 1529-1539. DOI: 10.1038/s41560-024-01616-5.
- [52] HUANG Z F, WANG S J, GUO X, et al. High-entropy layered oxide cathode materials with moderated interlayer spacing and enhanced kinetics for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(50): 2410857. DOI: 10.1002/adma.202410857.
- [53] XU W D, CHENG C, WANG L, et al. Synergistic rigidity-flexibility engineering of O_3 type sodium layered oxide cathodes through site-specific high-entropy regulation[J]. *Advanced Energy Materials*, 2026, 16(1): e04557. DOI:10.1002/aenm.202504557.
- [54] WANG Z M, CHEN H, ZHAO Q, et al. High entropy induced lattice expansion in layered oxide cathode towards fast sodium storage[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 71: 103617. DOI: 10.1016/j.ensm.2024.103617.
- [55] LI J Y, ZHANG D, ZHAO L N, et al. Fluorine-engineered high-entropy layered oxyfluorides enable ultrafast and stable sodium

- storage: Synergistic stabilization and kinetics enhancement[J]. Journal of Power Sources, 2025, 650: 237487. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2025.237487.
- [56] BI H W, SUN X, ZHAO B Y, et al. Boosted Na^+ diffusion and rock-salt surface formation in O_3 cathodes via high-entropy doping[J]. Advanced Energy Materials, 2025, 15(33): 2501229. DOI: 10.1002/aenm.202501229.
- [57] CORTEZ J, DUPUY A, VAHIDI H, et al. Tunable grain boundary conductivity in sodium doped high entropy oxides[J]. Solid State Ionics, 2025, 419: 116745. DOI:10.1016/j.ssi.2024.116745.
- [58] YIN Q M, GU Z Y, LIU Y, et al. Mn-rich phosphate cathode for sodium-ion batteries: Anion-regulated solid solution behavior and long-term cycle life[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(38): 2370224. DOI:10.1002/adfm.202370224.
- [59] 吴凡, 魏鹏, 吴韶杨, 等. 钠离子电池正极材料技术路线及产业现状[J]. 材料工程, 2025, 53(7): 15-28. DOI: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000211.
- WU F, WEI P, WU S Y, et al. Technical route and industrial status of positive electrode materials for sodium-ion batteries[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(7): 15-28. DOI: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000211.
- [60] 郝定邦, 栗永利. 高倍率和长循环稳定性钠离子电池正极材料 $\text{Na}_{0.85}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}\text{@CuO}$ 的性能研究[J]. 储能科学与技术, 2024, 13(8): 2489-2498. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0215.
- HAO D B, LI Y L. $\text{Na}_{0.85}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}\text{@CuO}$ cathode materials for high-rate and long cycling stability sodium-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2024, 13(8): 2489-2498. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0215.