

# 高熵氧化物晶态-非晶异质界面构筑及析氧催化研究进展

刘梓涵, 闫爽欣, 张少飞\*

河北科技大学材料科学与工程学院, 河北 石家庄

**摘要** | 高熵氧化物 (HEO) 凭借熵稳定、晶格畸变及多元素协同效应等在提升电解水析氧催化剂活性与稳定性方面展现出巨大潜力, 然而其固有的低电导率严重制约了实际催化效率的提升。通过构建晶态-非晶异质界面弥补 HEO 导电性不足的策略受到广泛关注。该异质结构不仅能够利用界面处的局域电子重构效应加速电荷转移, 还能借助非晶区域的大量悬空键和结构缺陷提供丰富的催化活性位点, 从而在活性与导电性之间实现协同优化, 推动析氧催化性能提升。本文首先概述 HEOs 的基本定义, 并深入探讨晶态-非晶界面的结构特征及其对电子结构的调制机制; 系统梳理异质界面的快速合成策略 (包括电沉积法、焦耳热法及燃烧合成法), 重点分析异质界面与析氧催化性能间的关系; 最后总结了该领域面临的关键挑战并展望未来发展方向。

**关键词** | 高熵氧化物; 晶态-非晶异质结; 电子结构; 析氧催化; 综述

Copyright © 2026 by the author(s).

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](#).

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



## 引言

高熵氧化物 (HEOs) 是由五种或五种以上金属阳离子以近似等摩尔比均匀分布在同一晶格中而形成的单相固溶氧化物<sup>[1-3]</sup>。与传统单一或二元金属氧化物相比, HEO 展现出独特的物理化学性质, 包括构型熵驱动的热力学稳定性、多尺寸离子共格引发的晶格畸变效应、原子迁移受阻赋予的迟滞扩散效应, 以及多金属活性中心协同贡献的鸡尾酒效应<sup>[4]</sup>。

这些效应的协同作用赋予了 HEO 丰富的缺陷化学环境以及优异的结构与电化学耐久性, 使其在析氧 (OER) 电催化中展现出超越传统氧化物材料体系的显著优势<sup>[5]</sup>。然而, HEOs 固有的低电导率严重制约了电荷传输效率与活性位点的充分利用, 成为制约其催化性能进一步提升的关键挑战。

为应对上述问题, 研究者发展了多种改性策略提升 HEO 导电性, 主要包括杂原子掺杂<sup>[6]</sup>、缺陷工程<sup>[7]</sup>以及界面工程<sup>[8]</sup>等。其中, 通过构建晶态-非晶异质界面, 可在不改变高熵体系本征组分优势的前

基金项目: 河北省自然科学基金 (E2024208057)

作者简介: 张少飞, 河北科技大学材料科学与工程学院副教授, 主要从事新能源材料、电催化及电化学储能方向研究。

文章引用: 刘梓涵, 闫爽欣, 张少飞. 高熵氧化物晶态-非晶异质界面构筑及析氧催化研究进展[J]. 应用科技研究, 2026, 1 (2): 89-98.

<https://doi.org/10.68070/jendnw83>

提下,同时实现电子传输能力的提升与活性位点密度的增加<sup>[9]</sup>。其中晶态结构凭借长程有序的原子排列,通常具有良好的结构稳定性;而非晶态结构由于缺乏长程有序,拥有大量配位不饱和位点、悬挂键和结构缺陷,因而能够提供远高于晶态材料的活性位点密度。另外,晶态与非晶相之间的电子密度差异驱动界面处发生电荷重新分布,形成局域内建电场,从而有效降低界面接触电阻并加速载流子迁移。

近年来,研究者们通过多种策略成功构建了 HEO 的晶态-非晶异质结构,并在 OER 催化应用中取得系列进展<sup>[10]</sup>。本文旨在系统梳理该领域的研究进展,首先概述 HEOs 的基本定义与核心效应,继而深入探讨晶态-非晶界面的结构特征及其对电子结构的调制机制;详细综述了异质界面的三种快速合成策略(包括电沉积、焦耳热、燃烧合成)及其在 OER 中的应用进展,分析了异质界面对催化性能及 OER 反应路径的调控规律,最后总结当前面临的挑战并展望未来发展方向,以期为 HEO 晶态-非晶异质界面工程的理性设计与应用提供有益参考。

## 1 高熵氧化物概述

### 1.1 高熵氧化物的定义

HEO 的概念是高熵合金(HEA)研究领域的延伸与拓展<sup>[11]</sup>。根据熵稳定化原理,当体系中包含五种或更多金属元素且各组分以近等摩尔比混合时,构型熵( $\Delta S_{\text{conf}}$ ,对于五元体系约为  $1.61R$ )的贡献足以抵消混合焓( $\Delta H_{\text{mix}}$ )的不利影响,从而驱动体系形成单一固溶体相而非多相分离结构。HEO 正是这一熵稳定策略在氧化物体系中的成功应用,即由五种或五种以上金属阳离子近等摩尔比均匀占据同一晶格位点所形成的单相固溶氧化物<sup>[12]</sup>。然而,与 HEAs 相比,HEOs 的形成与稳定机制更为复杂,不仅取决于构型熵的贡献,还受到金属元素的氧化电位、价态兼容性、离子半径匹配度以及合成条件(如温度、冷却速率、氧分压)等多重因素的协同制约。氧元素的引入一方面增加了体系的化学复杂度与结构多样性,另一方面也使得阳离子亚晶格中的无序度调控和电子结构优化拥有了更大的自由度<sup>[13]</sup>。自 Rost 等人<sup>[14]</sup>于 2015 年首次报道岩盐结构( $\text{MgCoNiCuZnO}$ )以来,HEO 的研究便不再局限于岩盐体系,而是逐步向尖晶石、钙钛矿和萤石等更丰富的结构类型延伸<sup>[12]</sup>,充分展示了高熵策略在多种晶格框架中的普适性与结构可塑性。

### 1.2 HEOs 的四大核心效应及在 OER 中的优势

HEO 卓越的催化性能源于四大核心效应的协同贡献<sup>[15-17]</sup>。首先,高熵稳定效应通过高构型熵降低体系自由能,使多种元素在原子尺度上均匀混合而不发生相分离,形成热力学稳定的单相固溶体结构,

赋予 HEO 在强酸、强碱等苛刻条件下优异的相稳定性。其次,晶格畸变效应源于不同金属元素在离子半径和电子结构上的差异,多元素共占晶格位点必然诱发局域晶格的严重畸变,不仅增加了结构的无序度,还在晶格中引入大量应变和缺陷,形成了丰富的催化反应活性中心。第三,迟滞扩散效应指多元素体系中不同元素之间的强相互作用显著提升了原子迁移能垒,从而有效抑制了长期运行过程中的元素偏析和结构退化,保障了催化剂的稳定性。第四,“鸡尾酒”效应则通过多金属元素的电子结构优化和反应中间体吸附能的连续调控作用,实现了催化性能的提升。目前,HEO 由于其独特的四大效应,已经成为电催化析氧领域的重要研究方向。然而,传统 HEO 往往依赖高度有序的晶体结构来维持熵稳定特性。其规则排列的晶格虽然保证了结构稳定,却限制了缺陷位点的产生和活性中心的暴露,导致催化活性难以进一步提升<sup>[18]</sup>。另一方面,非晶材料虽然具有丰富的缺陷和活性位点,但其导电性能较差且稳定性不足。因此,如何协同利用晶态与非晶态的优势提升 HEOs 的电催化性能,是当前电催化领域的一个重要挑战。

### 1.3 基于 HEOs 的晶态-非晶界面的结构特征与电子结构调制

晶态-非晶界面是典型的长程有序与长程无序的连续畸变过渡带<sup>[19]</sup>。在原子尺度上,晶态区域具有周期性排列的晶格结构,为整个催化剂提供了力学支撑和高效的电子传输路径;而非晶区域则呈现出无序的原子排布,其大量的配位不饱和位点、悬挂键和结构缺陷为 OER 反应提供了丰富的活性位点。不同于传统的晶态-晶态异质结(如 p-n 结)<sup>[20]</sup>,晶态-非晶界面中不存在明确的晶格匹配关系,界面的形成更多依赖于化学键合和电子云的相互渗透,而非外延生长关系。这种“柔性”的界面结构赋予了 HEOs 体系更大的电子结构可调性,是界面效应的核心。

Zheng 等人<sup>[21]</sup>通过多元熔盐体系的快速淬火驱动策略可控地设计了一种结晶态高熵氧化物和非晶态氢氧化物异质结组成的晶态-非晶异质结催化剂( $\text{Ru-HEO/HEH@C}$ )。通过原位表征证实晶态氧化物域嵌入非晶基底中,充当了“电子高速通道”,有效弥补了非晶材料长程无序带来的导电性差的缺陷。另外,非晶高熵氢氧化物和碳基质通过物理/化学锚定,抑制了表面晶态纳米簇的团聚和溶解,保证了晶态-非晶异质结的长期稳定存在。此外,Shen 等人<sup>[22]</sup>通过密度泛函理论(DFT)计算表明,晶态-非晶界面处的电荷重新分布可有效优化 d 带中心位置,为理解界面电子结构调制提供了理论支撑。具体而言,高熵晶态相中活性离子的 d 电子密度和 d 带中心随着结晶度的提高而增加,这有助于增强活性离

子与反应中间体之间的轨道杂化, 从而降低反应能垒。然而, 过高的  $d$  带中心也可能导致中间体吸附过强而毒化活性位点。另外, 作者探究了晶态与非晶的比例对催化性能影响, 发现催化性能随晶化度的变化呈现典型的“火山型”关系。在晶化度过低时, 催化剂虽具有丰富的活性位点但导电性不足, 电荷传输受限; 在晶化度过高时, 催化剂虽具有良好的

导电性但活性位点密度大幅下降, 本征活性受限。因此, 适当调控 HEOs 中晶态与非晶比例, 有助于同时获得高导电性和高活性位点密度, 从而实现最优的催化性能提升。本文将系统总结晶态-非晶 HEO 催化剂的代表性快速合成技术(包括电沉积法、焦耳热法、燃烧合成法等)及关键特征, 明确晶态-非晶异质结与 OER 性能关系(图 1)。

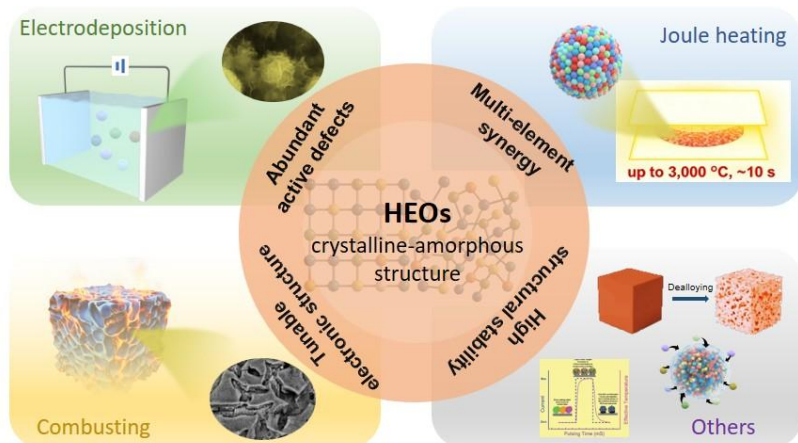


图 1. HEO 中晶态-非晶异质结优势及快速合成方法示意图

Fig.1. Schematic Illustration of the Advantages of Crystalline–Amorphous Heterojunctions in HEOs and Their Rapid Synthesis Methods

## 2 晶态-非晶异质界面的快速构建策略及 OER 应用进展

### 2.1 电沉积法

电沉积工艺是制备晶态-非晶 HEOs 催化剂的常用手段, 具有简便、高效和可规模化制备等优势<sup>[23]</sup>。该技术以多种金属盐(如硝酸盐、氯化物、乙酰丙酮盐等)为原料, 按设定比例溶于水或特定有机溶剂配制成电沉积液, 通过施加恒流、恒压或脉冲电流, 驱动金属离子在阴极表面发生共沉积。精确调控沉积电位、电流模式(脉冲电流可有效抑制副反应并优化表面形貌)及沉积时间等工艺参数, 即可在导电基底上直接生长出具有晶态-非晶混合结构的 HEOs 薄膜。

Mishra 等人<sup>[24]</sup>采用单步直流水相电沉积法, 在碳布表面制备了非等原子比的 FeCoNiCuMo 基 HEO 催化剂(图 2a)。高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图像(图 2b)显示, 该催化剂由非晶相与多组分晶态氧化物共存构成。其中, 非晶相有助于提供丰富的催化活性位点, 而晶态区域则有助于维持电极的结构稳定性。得益于这种晶态-非晶复合结构, 该 FeCoNiCuMo HEO 催化剂表现出良好的电催化性能。值得注意的是, 直接电沉积法难以实现对晶态与非晶相分布及比例的精确调控。已有研究表明, 通过电沉积制备非晶高熵氧化物/氢氧化物后, 辅

适当的退火处理, 可在非晶基体中诱导形成晶态纳米域, 从而构建晶态-非晶异质结构, 实现对其组成和分布的有效调控。基于此, Zhang 等<sup>[25]</sup>采用快速电沉积结合退火工艺(图 2c), 在碳布上原位自支撑生长了高熵 FeCoNiMnCr 尖晶石氧化物( $(\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Cr}_{0.2})_3\text{O}_4@CC$ )。图 2d 所示为电沉积制备的高熵层状 FeCoNiMnCrOH 前驱体的 X 射线衍射(XRD)图谱, 除在约  $25^\circ$  附近出现了归属于碳的无定形峰外, 无金属氧化物或氢氧化物峰出现, 表明其具有高度的非晶化结构。经  $600^\circ\text{C}$  氮气气氛处理后, 非晶逐渐向晶态转变, 并形成了晶态-非晶异质结构( $(\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Cr}_{0.2})_3\text{O}_4@CC$  催化剂(图 2e)。该电极利用高熵带来的“鸡尾酒效应”和晶态-非晶异质界面, 有效优化了电子结构, 提升了材料的导电性与本征催化活性; 同时, 前驱体从非晶态向晶态尖晶石的转变, 不仅增强了活性材料与碳布基底的结合力, 还促进了多金属阳离子间的协同交互作用, 从而显著提升了 OER 催化性能, 即在  $10\text{ mA cm}^{-2}$  电流密度下过电位仅为  $287\text{ mV}$ , 并展现出优异的长期循环稳定性(图 2f)。采用相似方法, Esquiús 等人<sup>[26]</sup>在电沉积的非晶 FeCrCoCuNiOH 表面电化学活化制备了 Cr、Cu 共掺杂的晶态-非晶异质结催化剂( $(\text{CrCu-FeCoNi}(\text{OH})_y\text{O}_z)$ ), 并在 OER 中展现了良好的催化性能。另外, 在电沉积制备的晶态高熵氧化物表面电化学重构或硼氢化钠还原也可以构建晶态-非晶异质结构 HEOs 催化剂。

通过调控沉积参数可方便地调控产物的物相(从非晶到纳米晶)与形貌;所制备的材料因非晶态长程无序结构提供丰富活性位点,结合高熵效应,在电催化等领域展现出优异性能。然而,该方法仍

存在突出问题,如多金属离子还原电位差异大,导致成分精确控制困难、易发生元素偏析、沉积机理复杂不明等,限制了应用范围。

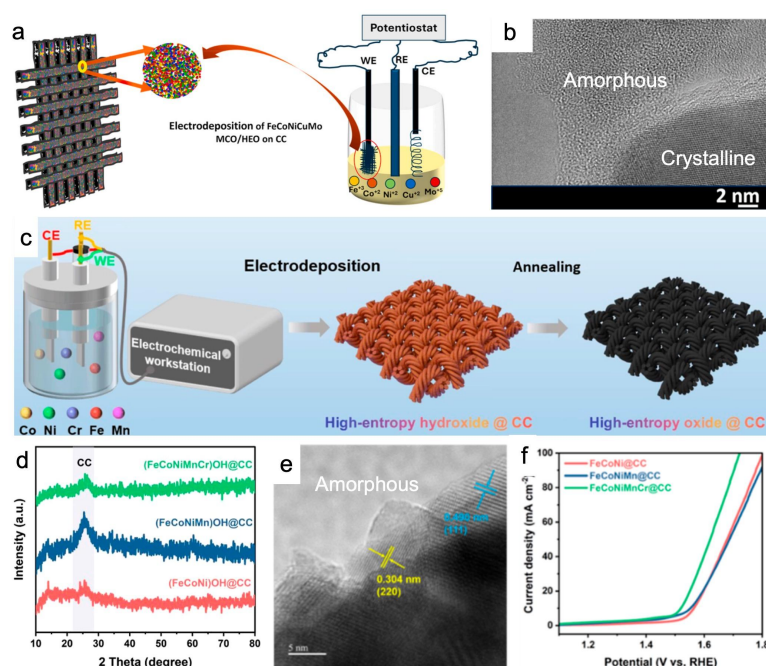


图 2. (a) 一步直流电沉积制备 FeCoNiCuMo HEO 示意图, (b) 表征 FeCoNiCuMo HEO 晶态-非晶-异质界面的 HRTEM 图<sup>[24]</sup>; (c) 电沉积-退火制备 $(\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Cr}_{0.2})_3\text{O}_4@\text{CC}$ 示意图, (d) 非晶化 FeCoNiMnCrOH 前驱体 XRD 图, (e) 具有非晶区的 $(\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Cr}_{0.2})_3\text{O}_4$ 的 HRTEM 图, (f) 不同体系 HEO 极化曲线对比图<sup>[25]</sup>

Fig.2 (a) Schematic illustration of the one-step direct-current electrodeposition synthesis of FeCoNiCuMo HEO; (b) HRTEM image showing the crystalline-amorphous heterointerface in FeCoNiCuMo HEO; (c) schematic illustration of the electrodeposition-annealing synthesis of  $(\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Cr}_{0.2})_3\text{O}_4@\text{CC}$ ; (d) XRD pattern of the amorphous FeCoNiMnCrOH precursor; (e) HRTEM image of  $(\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Cr}_{0.2})_3\text{O}_4$  containing amorphous regions; (f) comparison of polarization curves for different HEO systems.

## 2.2 焦耳热法

焦耳热法是一种借助高电流通过导体,在毫秒至秒内升温至 1000-3000 °C 并伴有高达 1000 °C s<sup>-1</sup> 降温速率的快速合成技术,其核心在于营造极端的热处理条件<sup>[27,28]</sup>。该方法凭借高效节能、抑制纳米颗粒团聚及易于形成亚稳态结构等优势,近年来被广泛用于制备高熵氧化物催化剂<sup>[29]</sup>。另外,在构建晶态-非晶异质结构方面,焦耳热法的超快非平衡过程可在晶态高熵氧化物基体中有效引入氧空位等缺陷,形成晶态-非晶共存区域,从而通过协同效应优化电子结构并增加催化活性位点。

传统焦耳加热中难以避免的碳热还原效应,会诱发金属单质、碳化物等杂相的形成,严重干扰单一产物物相的获得。针对此问题, Wang 等人<sup>[30]</sup>通过自制的管套管结构的焦耳加热系统,在 30 s 时间内将共沉淀制备的高熵 FeCoNiCrMo 前驱体转化为了具有尖晶石结构的高熵氧化物催化剂 (FeCoNiCrMo-O), 具体制备流程如图 3a 所示。通过对 FeCoNiCrMo-O 的 HRTEM 图中晶格条纹进

行测量(图 3b), 0.208 nm 晶格条纹对应于尖晶石相(400)晶面;同时,图像中可观察到明显的非晶区域,表明焦耳热法能够有效驱动非晶结构向晶态-非晶异质结构转变。此外经高分辨 O 1s 劈裂谱定量分析,该催化剂中氧空位含量约为 35.1%。这种在非平衡快速热处理过程中形成的异质界面与大量氧空位,可作为电子捕获中心,显著加速析氧反应(OER)过程中的电子转移速率。得益于上述结构优势, FeCoNiCrMo-O 催化剂在 10 mA cm<sup>-2</sup> 电流密度下的过电位仅为 271 mV。此外,第一性原理计算(DFT)表明高熵化的晶态-非晶异质结可以调控活性位点靠近费米能级,表现出优异的导电性。尽管焦耳加热技术通过瞬时高温可快速合成高熵氧化物,但冷却过程的不可控易导致材料结构坍塌或相分离,成为制约性能提升的瓶颈。为实现加热与冷却的双重精准控制, Sun 等人<sup>[31]</sup>通过扩展牛顿冷却定律并引入辐射传热模型,建立了石墨基底在约 1100-2000 °C 温度区间的冷却动力学方程。基于该模型,通过调节基底比表面积,首次实现了冷却时

间从 0.3-4.0 s 的阶梯式控制, 并有效控制了晶态-非晶异质界面比例。作者结合 0.4 s 的瞬时加热, 成功制备出具有高比表面积 ( $69.92 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) 和丰富氧空位的  $\text{CoFeNiMnCr}$  HEO 纳米线。为验证所建冷却时间模型的准确性, 选取了若干具有不同比表面积的基底, 并测量了其在不同温度下的冷却时间。图 3e 给出了预测值与实验值的对比, 二者表现出良好的一致性, 均方根误差仅为 0.35。HRTEM 表征进一步验证了  $\text{CoFeNiMnCr}$  HEO 纳米线由尖晶石结构

相(晶面间距 0.15 nm 对应 (220) 晶面)和非晶相组成, 构成了富含晶态-非晶异质界面的 HEO (图 3f)。图 3g 和 h 展示了不同升/降温速率下该 HEO 催化剂的过电位变化, 结果显示, 采用 0.4 s 升温与 0.3 s 降温制备的样品因具有合适比例的晶态-非晶比例, 表现出最低过电位。此外, 与传统非晶结构相比, 该 HEO 催化剂凭借晶态-非晶异质界面产生的协同效应, 展现了更为出色的循环稳定性。

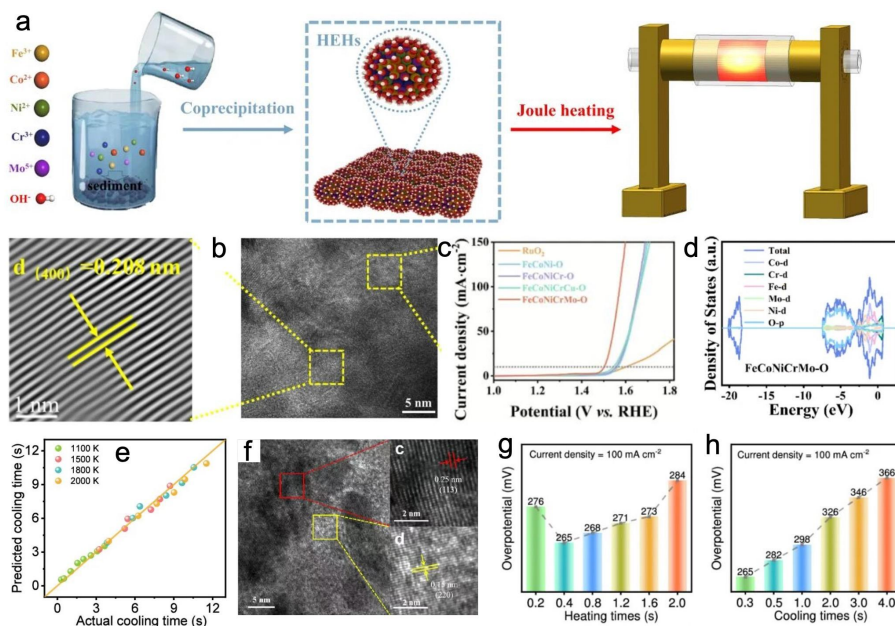


图 3. (a) 共沉淀-焦耳热制备高熵  $\text{FeCoNiCrMo-O}$  示意图, (b)  $\text{FeCoNiCrMo-O}$  催化剂 HRTEM 图, (c)  $\text{FeCoNiCrMo-O}$  与其他对比电极的极化曲线图, (d)  $\text{FeCoNiCrMo-O}$  中 M-d 和 O-p 轨道态密度图<sup>[30]</sup>; (e) 焦耳热工艺中实际降温控制与预测降温时间图, (f)  $\text{CoFeNiMnCr}$  HEO 纳米线 HRTEM 图, 不同升温时间 (g) 和降温时间 (h) 下的过电位对比图<sup>[31]</sup>

Fig.3 (a) Schematic illustration of the coprecipitation–Joule heating synthesis of high-entropy  $\text{FeCoNiCrMo-O}$ ; (b) HRTEM image of the  $\text{FeCoNiCrMo-O}$  catalyst; (c) polarization curves of  $\text{FeCoNiCrMo-O}$  and reference electrodes; (d) density of states of the M-d and O-p orbitals in  $\text{FeCoNiCrMo-O}$ ; (e) comparison between experimentally controlled and predicted cooling times during the Joule heating process; (f) HRTEM image of  $\text{CoFeNiMnCr}$  HEO nanowires; (g) comparison of overpotentials at different heating times; (h) comparison of overpotentials at different cooling times.

焦耳热技术可有效调控 HEO 的晶态-非晶界面, 但现有工作多围绕吸附演化机理 (AEM) 展开<sup>[32]</sup>, 而对于晶格氧化机理 (LOM) 在该过程中的作用机制及调控策略, 尚缺乏系统性探究。在单一催化剂中同时激活 AEM 与 LOM 路径, 可以实现“活性-稳定性”的双重优化。Hui 等人<sup>[33]</sup>在最近研究中, 以尖晶石型  $\text{FeCoNiCrRu}$  HEO 为模型催化剂, 通过超快焦耳热热冲击合成了富含氧空位和非晶的  $\text{FeCoNiCrRu}$  HEO。借助原位拉曼及 DFT 揭示了 AEM-LOM 双机制协同, 即 Cr 和 Ru 共同优化 Co 位点的 AEM 路径, 而 Ru 通过上移 O 2p 能带激活 Fe-O-Cr 桥接氧, 触发局域 LOM。催化剂在碱性介质中实现了超低过电位 ( $200 \text{ mV} @ 10 \text{ mA cm}^{-2}$ ) 的与 500 h 的良好耐久性。上述结果表明, 通过构

建晶态-非晶异质结构可有效触发 LOM 机制, 同时保留 AEM 路径以避免因晶格氧过度参与所诱发的结构退化, 是实现活性与稳定性的提升的重要思路。然而, 焦耳热法不仅面临规模化制备的工程瓶颈, 加之对瞬态极端条件下成核生长机理的认知不足, 进一步制约了其工艺优化与精准调控。

### 2.3 燃烧合成法

燃烧合成是一种利用氧化还原反应 (通常以金属硝酸盐为氧化剂, 甘氨酸、尿素或乙醇等有机物为燃料) 在极短时间内释放大量热量, 从而引发高温自蔓延燃烧的快速制备技术<sup>[34,35]</sup>。相较于传统长时间固相烧结工艺, 该法可在数秒内完成反应, 有效抑制因长时间加热导致的相分离与元素析出, 因

此特别适用于制备高熵晶态-非晶异质结催化剂。此外,将燃烧合成与后续退火处理相结合,还可实现对产物晶化程度的精细调控,为优化催化性能提供了灵活的后处理空间。

以镍网为基底, Wang 等人<sup>[36]</sup>通过一步溶液燃烧法快速合成分级多孔高熵尖晶石(GB-(CoFeCuMn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)催化剂,具体流程如图 4a, b 所示。该催化剂因快速冷却而富含高密度晶界(GBs)和非晶区域(图 4c),并具有层状多孔结构。其中晶界和晶体-非晶异质结提供了不饱和配位位点,作为氧中间体的高活性吸附中心;同时结合 Co 和 Fe 的协同作用调控 d 带中心,显著提升了 OER 性能,在 10 mA cm<sup>-2</sup> 电流密度下的过电位仅为 222 mV (图 4d)。图 4e 所示为基于 AEM 机理的 DFT 计算结果,其中 Co-Fe 双位点协同作用降低了 \*O → \*OOH 能垒,提高了该催化剂的本征活性。为进一步实现材料的规模化制备, Liu 等人<sup>[37]</sup>提出一种简便而通用的火焰合成策略,仅通过燃烧掺杂金属前驱体的石蜡蜡烛,即可制备出组成可调的高熵单原子或纳米颗粒,并均匀负载在类炭黑碳载体上(图 4f)。该方法实现了最多 25 种金属原子的原位混合。值得注意的是,金

属浓度的精准调控为材料设计提供了高度灵活性:一方面可连续调节单原子(SAs)与纳米颗粒(NPs)的比例,另一方面亦可实现对晶体/非晶结构的按需调控(图 4g)。Sheikh 等人<sup>[38]</sup>将喷雾和火焰燃烧合成相结合,通过一步火焰喷雾热解法,成功制备了克级岩盐相 Co<sub>0.2</sub>Cu<sub>0.2</sub>Mg<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.2</sub>O 以及尖晶石相 (Co<sub>0.2</sub>Cu<sub>0.2</sub>Mg<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.2</sub>)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> HEOs。

燃烧合成法凭借其快速升温、急速冷却的动力学特性,已成为制备 HEOs 及其异质结构的重要途径。该方法可在数秒内完成反应,有效抑制长时间高温处理引发的相分离和元素偏析,尤其适用于构建富含晶界、非晶区域及缺陷的高活性催化材料。通过溶液燃烧、火焰喷雾或蜡烛火焰燃烧等多样化策略,研究者已实现从实验室毫克级到克级规模的 HEO 可控制备,并且能够灵活调控产物的形貌、晶相、缺陷密度,以及单原子与纳米颗粒之间的连续过渡<sup>[39]</sup>。然而燃烧合成会因元素不同导致形成微观形貌和物相结构存在差异,因此未来应借助原位表征技术和机器学习优化合成参数,实现对产物微观结构和物相的精确预测与设计。

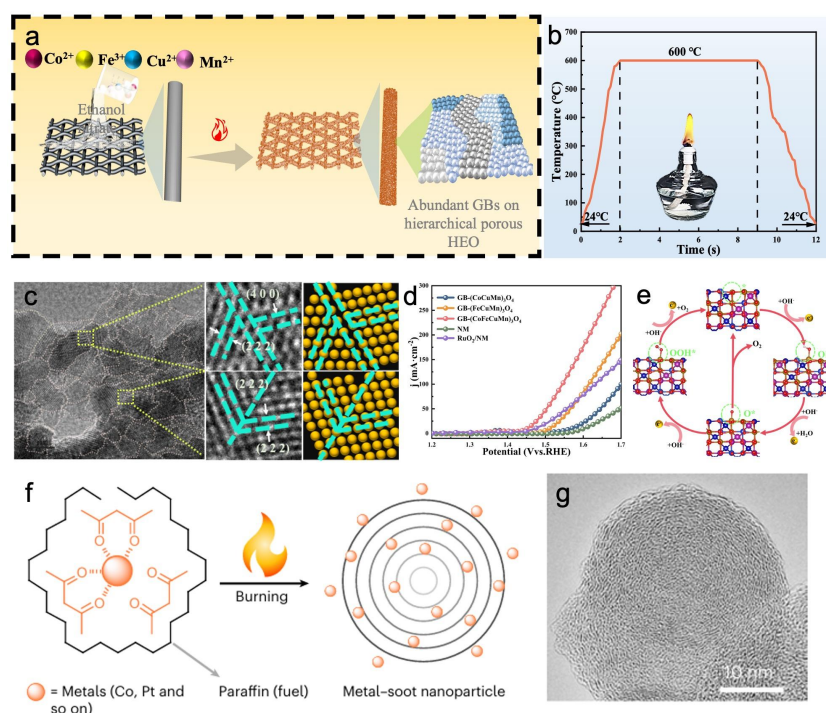


图 4. (a) 镍网上一步溶液燃烧合成富晶界(CoFeCuMn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 催化剂, (b) 燃烧合成温度变化曲线, (c) GB-(CoFeCuMn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 催化剂的 HRTEM 图, (d) GB-(CoFeCuMn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与其他催化剂的极化曲线, (e) GB-(CoFeCuMn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 反应的 AEM 机理图<sup>[36]</sup>; (f) 基于石蜡的火焰合成示意图, (g) 丰富非晶区 HEO 催化剂 HRTEM 图<sup>[37]</sup>

Fig. 4 (a) Schematic illustration of the one-step solution combustion synthesis of grain-boundary-rich (CoFeCuMn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst on nickel mesh; (b) temperature profile during combustion synthesis; (c) HRTEM image of the GB-(CoFeCuMn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst; (d) polarization curves of GB-(CoFeCuMn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and other catalysts; (e) AEM mechanism of GB-(CoFeCuMn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; (f) schematic illustration of paraffin-based flame synthesis; (g) HRTEM image of an HEO catalyst with abundant amorphous regions.

## 2.4 其他合成策略

除上述主要策略外,研究者还探索了其他多种

方法以构建高熵氧化物的晶态-非晶异质结构或非晶相,此处仅作简要介绍。脱合金化是一种通过选择性腐蚀去除部分组分从而形成纳米多孔结构的

有效手段。研究表明,在碱性条件下,纳米多孔高熵非晶氧化物可在脱合金化过程中原位形成,并作为高效的 OER 电催化剂<sup>[40]</sup>。Li 等人<sup>[41]</sup>报道了一种双层纳米结构的多组元合金,其外层为非晶态高熵氧化物层,内层为非晶态 NbO<sub>x</sub>,这种独特的结构设计通过动态补偿机制实现了优越的 OER 性能。另外,外层非晶态高熵氧化物中 Fe、Co、Ni 和 Nb 元素的协同作用有效降低了\*OOH 中间产物的形成能垒,而内层 NbO<sub>x</sub>则在 OER 过程中提供了结构支撑。一步共沉淀法同样被用于合成非晶高熵氧化物纳米颗粒。例如,IrRuCrFeCoNiO<sub>x</sub>非晶高熵氧化物纳米颗粒可通过简单的一步共沉淀法制备<sup>[42]</sup>。值得注意的是,这些非晶纳米颗粒在 OER 过程中可形成由晶态和非晶区域组成的稳定核壳结构,显著提升了催化剂的稳定性。这种原位形成的晶态-非晶核壳结构揭

示了催化反应条件下结构动态演化的可能性,也为催化剂稳定性设计提供了新的思路。阴离子调控等策略也被应用于高熵氧化物的结构调控<sup>[43]</sup>。阴离子调控不仅能驱动表面形貌和晶体结构的演化以暴露更多电催化活性位点,还能强化表面重构并充分调控电子构型以提升导电性。非晶高熵结构中的不饱和配位促进了更多活性位点的生成并加速了电子转移。

表 1 汇总了上述不同合成方法所制备的晶态-非晶异质结 HEO 催化剂的电化学性能对比,涵盖电沉积、焦耳热、燃烧合成、脱合金化及共沉淀法等多种策略,系统展示了各催化剂的电流密度、过电位及稳定性等关键指标,可为其他 HEO 催化剂合成与性能调控提供一定依据。

表 1. 不同晶态-非晶异质结 HEO 催化剂合成方法与电化学性能对比图

Tab.1 Comparison of Synthesis Methods and Electrochemical Performance of HEO Catalysts with Different Crystalline-Amorphous Heterojunctions

| 合成方法 | 催化剂                                                                                                                          | 电流密度<br>(mA cm <sup>-2</sup> ) | 过电位<br>(mV) | 稳定性<br>(h)                       | 参考文献 |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------|----------------------------------|------|
| 电沉积  | (Fe <sub>0.2</sub> Co <sub>0.2</sub> Ni <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.2</sub> Cr <sub>0.2</sub> ) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @CC | 10                             | 287         | 60                               | [25] |
|      | CrCu-FeCoNi(OH) <sub>y</sub> O <sub>z</sub>                                                                                  | 50                             | 360         | 160                              | [26] |
| 焦耳热  | FeCoNiCrMo-O                                                                                                                 | 10                             | 271         | 100                              | [30] |
|      | CoFeNiMnCr HEO                                                                                                               | 10                             | 291         | 320@100 mA cm <sup>-2</sup>      | [31] |
|      | FeCoNiCrRu HEO                                                                                                               | 10                             | 200         | 500@500 mA cm <sup>-2</sup>      | [33] |
| 燃烧合成 | GB-(CoFeCuMn) <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                                                                    | 10                             | 222         | 100                              | [36] |
|      | Co <sub>0.2</sub> Cu <sub>0.2</sub> Mg <sub>0.2</sub> Ni <sub>0.2</sub> Zn <sub>0.2</sub> O                                  | 10                             | 293         | 100                              | [38] |
| 脱合金化 | (Fe <sub>41.08</sub> Co <sub>25.31</sub> Ni <sub>20.75</sub> Nb <sub>12.86</sub> ) <sub>97</sub> Pt <sub>3</sub>             | 1000                           | 340         | 2200@1000 mA<br>cm <sup>-2</sup> | [41] |
| 共沉淀  | IrRuCrFeCoNiO <sub>x</sub>                                                                                                   | 10                             | 190         | 50                               | [42] |

### 3 结论

晶态-非晶异质结构的构建为突破 HEO 在 OER 中的导电性瓶颈提供了有效途径。本文系统综述了电沉积、焦耳热及燃烧合成三类快速制备策略,揭示了各自在界面调控中的独特优势。电沉积结合退火可实现晶态纳米域在非晶基体中的可控析出;焦耳热法的超快非平衡过程可原位引入氧空位并构建晶态-非晶共存区域;燃烧合成则凭借快速升降温动力学特性,一步实现富含晶界与非晶区域的高熵氧化物制备。三类方法虽路径不同,但其核心机制均指向晶态相提供导电通路与结构稳定性、非晶相贡献高密度活性位点与配位不饱和中心的协同分工。在此基础上,界面处的局域电荷重构与 d 带中心优化被证实可有效调节含氧中间体的吸附能垒,而进一步调控反应路径可以实现催化活性-催化稳定性的协同提升。

展望未来,该领域仍需在以下方向重点突破:

(1) 发展原位/工况表征技术,实时追踪晶态-非晶界面在反应过程中的动态演变,为活性相识别与稳定性评估提供直接证据;(2) 建立晶态/非晶比例、界面密度与 OER 活性之间的定量构效关系模型,结合理论计算与机器学习,实现催化剂组成的理性筛选与界面结构的按需设计;(3) 探索晶态-非晶异质结构在酸性 OER 及全解水体系中的适用性,拓展其应用边界;(4) 推进连续化、低成本的宏量制备工艺开发,加速 HEO 催化剂从实验室向工业电解槽的实际转化。

### 参考文献

- [1] 韩鑫,程志豪,张金凤,等.非晶高熵 FeCoCrMnB S 氢氧化物构筑及其增强氧析出催化性能研究[J].物理化学学报,2024,41(4): 100033.
- [2] SEN S, PALABATHUNI M, RYAN K M, et al.. High entropy oxides: mapping the landscape from fun

- damentals to future vistas: focus review[J]. *ACS Energy Letters*, 2024, 9(8): 3694.
- [3] SARKAR A, WANG Q, SCHIELE A, et al.. High - entropy oxides: fundamental aspects and electrochemical properties[J]. *Advanced materials*, 2019, 31(26): 1806236.
- [4] ALMISHAL S S I, FURST M, TAN Y, et al.. Thermodynamics-inspired high-entropy oxide synthesis [J]. *Nature communications*, 2025, 16(1): 8211.
- [5] KANTE M V, WEBER M L, NI S, et al.. A high-entropy oxide as high-activity electrocatalyst for water oxidation[J]. *ACS nano*, 2023, 17(6): 5329-5339.
- [6] WANG Z, HAN S, ZHANG Y, et al.. Constructing oxygen vacancies by selective anion doping in high entropy perovskite oxide for water splitting[J]. *Renewable Energy*, 2024, 233: 121180.
- [7] FAN J, XIANG X, LIU Y, et al.. Defect - rich high - entropy spinel oxide as an efficient and robust oxygen evolution catalyst for seawater electrolysis[J]. *SusMat*, 2025, 5(3): e70010.
- [8] WU T, GAO S, MA R, et al.. Modulating Metal–Oxygen Bond Energy by Valence State Engineering in 2D High Entropy Oxides for Enhanced Water Electrolysis[J]. *Carbon Energy*, 2026, 8(3): e70151.
- [9] JIANG S, YU Y, HE H, et al.. General synthesis of composition - tunable high - entropy amorphous oxides toward high efficiency oxygen evolution reaction[J]. *Small*, 2024, 20(28): 2310786.
- [10] YANG J, GONG S, LIU S, et al.. A comprehensive review of high entropy oxides electrocatalysts: Advances, challenges, and prospects[J]. *Nano Res*, 2025, 18(11): 94907774.
- [11] REN J, KUMKALE V Y, HOU H, et al.. A review of high-entropy materials with their unique applications[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2025, 8(2): 195.
- [12] BARBER J P, DEARY W J, TITUS A N, et al.. Disorder by design: unveiling local structure and functional insights in high entropy oxides[J]. *Materials Horizons*, 2025, 12(24): 10453-10477.
- [13] MINTS V A, SVANE K L, ROSSMEISL J, et al.. Exploring the high-entropy oxide composition space: Insights through comparing experimental with theoretical models for the oxygen evolution reaction[J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(9): 6936-6944.
- [14] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, et al.. Entropy-stabilized oxides[J]. *Nature communications*, 2015, 6(1): 8485.
- [15] NUNDY S, TATAR D, KOJČINOVIĆ J, et al.. Bandgap engineering in novel fluorite - type rare earth high - entropy oxides (RE - HEOs) with computational and experimental validation for photocatalytic water splitting applications[J]. *Advanced sustainable systems*, 2022, 6(7): 2200067.
- [16] HU C, YUE K, HAN J, et al.. Misoriented high-entropy iridium ruthenium oxide for acidic water splitting[J]. *Science Advances*, 2023, 9(37): eadf9144.
- [17] WU T, ZHANG X, YANG Z, et al.. High-entropy alloys and oxides as catalysts for water-splitting: synthesis, characterization, applications and prospects[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2025, 12(19): 5629-5657.
- [18] BAEK J, HOSSAIN M D, MUKHERJEE P, et al.. Synergistic effects of mixing and strain in high entropy spinel oxides for oxygen evolution reaction [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 5936.
- [19] ZHANG H, GUAN D, HU Z, et al.. Exceptional lattice-oxygen participation on artificially controllable electrochemistry-induced crystalline-amorphous phase to boost oxygen-evolving performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 297: 120484.
- [20] LI D, QIN Y, LIU J, et al.. Dense crystalline–amorphous interfacial sites for enhanced electrocatalytic oxygen evolution[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(7): 2107056.
- [21] ZHENG Z, SUN N, HE X, et al.. Designing quenching-driven crystalline-amorphous high-entropy oxide/hydroxide heterostructures for efficient oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1032: 181112.
- [22] SHEN K, WANG T, LI C, et al.. Designing highly -efficient oxygen evolution reaction FeCoNiCrMnOx electrocatalyst via coexisted crystalline and amorphous Phases: Experiment and theory[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 650: 159102.
- [23] WANG W, WANG L, JIN S, et al.. Dynamic spectral modulation devices based on reversible metal electrodeposition: principles, modification strategies, and applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2026: 101664.
- [24] MISHRA N, KOLAN M R, JAMPANA A V, et al.. Noble metal free non equi-atomic FeCoNiCuMnO high entropy oxide: Cost effective and sustainable electrocatalyst for enhanced alkaline hydrogen

- evolution reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2026, 229: 154663.
- [25] ZHANG R, XU Z, DU Z, et al.. Electrodeposition of self-supported high-entropy spinel oxides for stable oxygen evolution[J]. *Inorganic Chemistry*, 2023, 62(46): 19052-19059.
- [26] ESQUIUS J R, GONZÁLEZ-INGELMO M, GARCÍA M L, et al.. Self-supported FeCoNi (OH)<sub>y</sub> Oxide-hydroxide doped with Cr and Cu as robust low-loading catalyst for the alkaline oxygen evolution reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 142: 596-605.
- [27] CHEN W, LI J T, WANG Z, et al.. Ultrafast and controllable phase evolution by flash joule heating[J]. *ACS nano*, 2021, 15(7): 11158-11167.
- [28] QIN X, YU C, ZHOU W, et al.. Joule heating: a versatile and sustainable heating strategy with diverse applications in materials science and waste management[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13(18): 12828-12854.
- [29] WU H, LU Q, LI Y, et al.. Rapid joule-heating synthesis for manufacturing high-entropy oxides as efficient electrocatalysts[J]. *Nano letters*, 2022, 22(16): 6492-6500.
- [30] WANG Z, GAO Y, LIAO Y, et al.. Ultrafast tube-sleeve-tube Joule heating synthesis of non-noble spinel-type high-entropy oxides as high-efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025: 171301.
- [31] SUN M, TANG Y, ZHAI Y, et al.. Precise cooling time control in joule heating for efficient oxygen evolution reaction of high-entropy oxides[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 17(16): 23824-23833.
- [32] 王然, 姜慧斌, 姚泰, 等. 高熵纳米材料的电催化应用及研究进展[J]. *科学通报*, 2023, 68(18): 2341-2353.
- [33] HUI Z X, JU Z, LI J Z, et al.. Dual-mechanism synergy of adsorbate evolution and lattice oxygen in high-entropy oxides for enhanced water oxidation[J]. *Energy & Environmental Science*, 2026, 19(13): 4349-4359.
- [34] SHEN T, SONG T, GENG Z, et al.. Chemical looping combustion performance of High-Entropy doped oxygen carriers with reserved redox characteristics[J]. *Chemical Engineering Science*, 2025, 313: 121674.
- [35] SHIN D, CHAE S, PARK S, et al.. Rational engineering of high-entropy oxides for Li-ion battery anodes with finely tuned combustion syntheses[J]. *NPG Asia Materials*, 2023, 15(1): 54.
- [36] WANG T, SUN Q, WEI Z, et al.. Fast synthesis of hierarchical porous high entropy spinel oxide with rich grain boundaries for efficient oxygen evolution reaction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025: 172081.
- [37] LIU Z, GOUDELI E, GUO R, et al.. Flame synthesis achieves compositionally tailorable high-entropy metal-containing nanomaterials[J]. *Nature Chemistry*, 2025, 17(10): 1497-1504.
- [38] SHEIKH M, ANGEL S, SCHLEICH S, et al.. Nanocubes and Cuboctahedra: Entropic Stabilization Versus Thermal Segregation in Rock Salt - and Spinel - Type Multinary Oxides from Spray - Flame Synthesis[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2026: e70375.
- [39] VOSKANYAN A A, CHAN K Y, LI C Y V. Colloidal solution combustion synthesis: toward mass production of a crystalline uniform mesoporous CeO<sub>2</sub> catalyst with tunable porosity[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(8): 2768-2775.
- [40] LEE J H, HA S V, SEONG J, et al.. Development of 3D interconnected nanoporous TiZrHfNbTaNi high-entropy alloy via liquid metal dealloying and subsequent synthesis of (TiZrHfNbTaNi)<sub>2</sub>O high-entropy oxide[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2025, 35: 5204-5215.
- [41] LI Z, WU R, DUAN D, et al.. Empowering multicomponent alloys with unique nanostructure for exceptional oxygen evolution performance through self-replenishment[J]. *Joule*, 2024, 8(10): 2920-2937.
- [42] GUO J, LIU C, SUO Y, et al.. High-entropy oxide synthesis methods and advances in photocatalytic carbon dioxide reduction research: a review[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2026.
- [43] SVANE K L, ROSSMEISL J. High-entropy oxides for the oxygen evolution reaction[R]

# Recent Advances in Crystalline-Amorphous Heterointerface Engineering of High-Entropy Oxides for Oxygen Evolution Catalysis

Liu Zihan, Yan Shuangxin, Zhang Shaofei\*

School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei

**Abstract:** High-entropy oxides (HEO) have demonstrated great potential in enhancing the activity and stability of oxygen evolution reaction (OER) catalysts for water electrolysis, owing to their entropy-stabilization effect, lattice distortion, and multi-element synergistic effects. However, their inherently low electrical conductivity severely limits further improvements in catalytic efficiency. In recent years, constructing crystalline–amorphous heterointerfaces has emerged as a promising strategy to compensate for the conductivity deficiency of HEO. Such heterostructures not only accelerate charge transfer via localized electronic reconstruction at the interfaces but also provide abundant catalytic active sites through the numerous dangling bonds and structural defects present in the amorphous regions, thereby achieving a synergistic optimization between activity and conductivity, and significantly boosting OER performance. This review begins with a brief overview of the fundamental definition of HEOs, followed by an in-depth discussion on the structural characteristics of crystalline–amorphous interfaces and their modulation mechanisms on the electronic structure. We then systematically summarize the main strategies for constructing heterointerfaces, including electrodeposition, Joule heating, and combustion synthesis. Subsequently, we highlight the regulatory effects of heterointerfaces on catalytic performance and OER reaction pathways. Finally, we conclude by identifying the key challenges in this field and offering perspectives on future research directions.

**Keywords:** high entropy oxide; crystalline-amorphous heterointerface; electronic structure; oxygen evolution reaction; review