

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2024.01.004

# 高熵合金在电催化氧还原反应中的应用及发展

何小波<sup>1,2</sup>, 丁 露<sup>2</sup>, 银凤翔<sup>1,2</sup>, 李国儒<sup>1,2</sup>

(1. 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室(常州大学), 江苏 常州 213164; 2. 常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 开发用于氧气还原反应 (ORR) 的高效催化剂是提高燃料电池和金属-空气电池性能的关键。然而, ORR 是动力学缓慢反应, 存在着很高的过电势, 从而降低了燃料电池和金属-空气电池的能量转换效率。高熵合金是由 5 种或 5 种以上金属元素等 (近) 物质的量比形成的一种新型合金材料。凭借其独特的组分与结构优势, 高熵合金能够高效加速 ORR、降低 ORR 过电势, 表现出对 ORR 的显著催化作用。文章主要综述了高熵合金的结构、性能特点、制备方法以及在催化 ORR 方面的应用, 并提出了挑战和发展展望。

**关键词:** 催化剂; 电催化; 高熵合金; 氧还原反应

中图分类号: TQ 15

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2024)01-0027-12

## Applications and developments of high-entropy alloys toward electrocatalytic oxygen reduction reaction

HE Xiaobo<sup>1,2</sup>, DING Lu<sup>2</sup>, YIN Fengxiang<sup>1,2</sup>, LI Guoru<sup>1,2</sup>

(1. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** The development of highly efficient catalysts for oxygen reduction reaction (ORR) is the key to improve the performance of fuel cells and metal-air batteries. However, ORR is a kinetic slow reaction with high overpotential, which limits the energy conversion efficiency of fuel cells and metal-air batteries. High-entropy alloy is a new kind of alloy, which is consisted of five or more metal elements with (nearly) equimolar ratios. With unique composition and structural advantages, high-entropy alloy can effectively accelerate ORR kinetics and lower overpotential, showing remarkable catalytic performance toward ORR. In this paper, the structures, properties, preparation methods and applications

**收稿日期:** 2023-03-29。

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(22078027); 常州市科技计划应用基础研究计划资助项目(CJ20220253)。

**作者简介:** 何小波(1983—), 男, 江苏常州人, 博士, 副研究员。通信联系人: 银凤翔(1975—), E-mail: yinfx@cczu.edu.cn

**引用本文:** 何小波, 丁露, 银凤翔, 等. 高熵合金在电催化氧还原反应中的应用及发展[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2024, 36(1): 27-38.

of high entropy alloys in catalytic ORR were reviewed, and the challenges and development perspectives were proposed.

**Key words:** catalyst; electrocatalysis; high-entropy alloy; oxygen reduction reaction

巨大的能源消耗引发了日益严重的环境污染问题和能源危机,促使人们探索清洁、可持续发展的能源技术<sup>[1-5]</sup>。近年来,各种先进能量存储和转换技术得到了迅速发展<sup>[6-9]</sup>。其中,燃料电池和二次金属-空气电池由于具有高能量密度、高效率、低污染等优势,引起了广泛关注<sup>[7]</sup>。在燃料电池与二次金属-空气电池的运行过程中,氧还原反应(Oxygen Reduction Reaction, ORR)是核心电极反应之一。然而,缓慢的 ORR 反应过程往往需要较高的过电势加以驱动。为了加速 ORR、降低过电势,需要使用高活性催化剂。经过多年的研究和发展,催化性能最优的 ORR 催化剂是以 Pt 为代表的单组分金属或二元合金催化剂,但成本高、存储量少、性能不稳定的劣势不利于 Pt 基单组分或二元合金催化剂的可持续化应用<sup>[10-13]</sup>。

高熵合金(High-Entropy Alloys, HEAs)是一类新兴的多元合金,其独特的组成和结构优势使它拥有单组分金属或二元合金所不具备的许多优异特性。然而,过去大多数研究的重点集中在 HEAs 的机械性能方面<sup>[14-16]</sup>,较少研究其物理、化学等功能性质。目前,HEAs 作为一种新型催化剂,其催化性质开始引起人们的关注。研究表明,HEAs 在许多电化学反应中表现出优异的催化性能,包括氧还原<sup>[17-20]</sup>、析氧<sup>[17-18,21]</sup>、析氢<sup>[22-25]</sup>等反应。此外,HEAs 在医疗仪器<sup>[26]</sup>、石油化工<sup>[27]</sup>以及仿生材料<sup>[28]</sup>等领域同样具有广阔的应用前景。

## 1 高熵合金的概念及特点

### 1.1 高熵合金的定义

HEAs 的概念早在 2004 年就被提出了<sup>[29-30]</sup>,最初 HEAs 被限制为由 5 种或 5 种以上的金属元素等物质的量比构成。HEAs 还可由混合构型熵( $S_{\text{mix}}$ )来定义<sup>[31]</sup>,并可通过式(1)计算得到相应的  $S_{\text{mix}}$

$$S_{\text{mix}} = -R \sum x_i \ln x_i \quad (1)$$

若 HEAs 是固溶态且组成元素的物质的量比相等,  $S_{\text{mix}}$  的计算可简化为式(2)

$$S_{\text{mix}} = R \ln n \quad (2)$$

式中:  $R$  为气体常数;  $x_i$  为组分  $i$  的摩尔分数;  $n$  为元素种类数。一般将  $n \geq 5$ ,  $S_{\text{mix}} \geq 1.5R$  的合金确定为 HEAs。特别地,  $S_{\text{mix}} \geq 1.36R$  的合金也被确定为四元的 HEAs<sup>[32]</sup>。

考虑整个合金体系,混合吉布斯自由能( $G_{\text{mix}}$ )可由式(3)计算

$$G_{\text{mix}} = H_{\text{mix}} - TS_{\text{mix}} \quad (3)$$

式中  $H_{\text{mix}}$  为混合焓。若  $H_{\text{mix}}$  保持不变,高的  $S_{\text{mix}}$  会导致体系的自由能降低,使体系具有更高的稳定性,更倾向于形成元素均匀混合的固溶体<sup>[5]</sup>。

### 1.2 高熵合金的晶体结构与效应

HEAs 的晶体结构通常为简单的面心立方结构(FCC)、体心立方结构(BCC)或密排六方结构(HCP)<sup>[15,33-34]</sup>。不同原子随机占据晶格位置,形成简单固溶体。与普通的二元、三元合金相比,HEAs 在催化领域具有更多优势。这些优势都与 HEAs 的 4 个“核心效应”有关,即高熵效应、“鸡尾酒”效应、晶格畸变效应和迟滞扩散效应<sup>[35-36]</sup>。

高熵效应即 5 种或 5 种以上元素均匀混合,体系能够获得较大的混合构型熵,使体系更倾向于形成固溶体。高熵效应增强了 HEAs 在高温、强腐蚀或高电化学电势等苛刻条件下的稳定性,保障催化剂具有高的服役寿命。“鸡尾酒”效应是指各种金属元素组分之间存在着显著的协同效应。获得“鸡尾酒”效应意味着可以通过简单地改变金属元素组成来有效地改变 HEAs 的电子结构和表面特性,从而调控反应物、中间产物以及最终产物在其表面上的吸附与脱附,进而影响催化性能<sup>[35,37]</sup>。HEAs 中各元素原子能以同等机会占据各个晶格位置。由于原子尺寸大小不一,所以 HEAs 中广泛存在晶格畸变现象。研究发现<sup>[38-39]</sup>,微调金属催化剂(含有 d 电子)的表面应变可以有效地调节它们的 d 带中心,从而改变反应物和中间体在金属催化剂表面的吸、脱附能力<sup>[40-41]</sup>。因此,高效利用 HEAs 中的晶格畸变效应是提高 HEAs 催化性能的一种手段。此外,HEAs 的晶格畸变可以延迟原子运动和替换,并导致迟滞扩散效应<sup>[42]</sup>。高熵效应和迟滞扩散效应是 HEAs 在酸性或碱性环境中保持高稳定性的主要原因。

## 2 高熵合金的制备方法

经过多年研究,多种方法被开发用于制备 HEAs。这些方法可分为 3 种主要路线,即固相、液相和气相加工路线<sup>[43]</sup>(图 1)。具体合成方法包括碳热冲击法<sup>[19,44]</sup>、快速移动床热解法<sup>[45]</sup>、溶剂热合成法<sup>[46-47]</sup>、电沉积法<sup>[48]</sup>等。

### 2.1 碳热冲击法

碳热冲击(Carbothermal shock, CTS)是由 YAO 等<sup>[19,44,49]</sup>首先提出的,是一种制备具有优异性能的金属合金和纳米材料的新方法。该方法可实现极高反应温度(约 2 000 K)和极快量级  $10^5$  K/s 的加热和冷却速率,可以在碳载体上以超快速率形成高质量的 HEAs 纳米颗粒(图 2)。通过控制 CTS 参数,可以制备出具有不同结构和实用价值的新型 HEAs 纳米颗粒催化剂。同时 CTS 方法制备的 HEAs 显示出均匀的结构和组分分布,没有发生相分离。

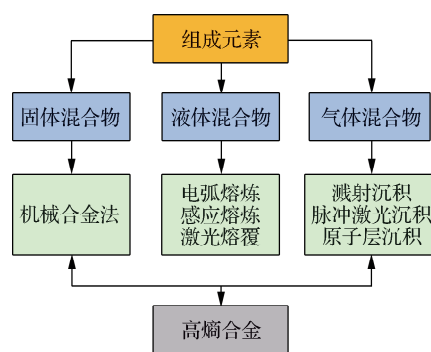


图 1 基于不同的气相、液相和固相反应的合成 HEAs 的典型策略

Fig.1 Typical strategies for synthesis of HEAs on the basis of different gas, liquid and solid phase reactions

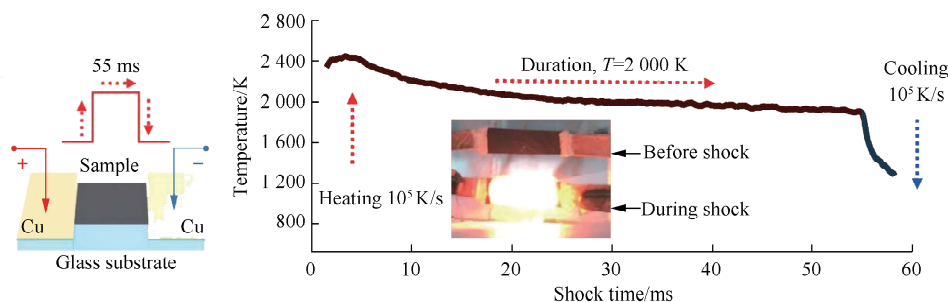


图 2 在碳载体上 CTS 法合成 HEAs

Fig.2 CTS preparation of HEAs on carbon supports

### 2.2 纳米液滴介导的电沉积法

受碳热冲击法的启发, REYES-MORALES 等<sup>[50]</sup>和 GLASSCOTT 等<sup>[51-52]</sup>开发了纳米液滴介导的

电沉积法 (Nanodroplet-mediated electrodeposition)。将金属盐前驱体限制悬浮于二氯乙烷 (DCE) 中的水纳米液滴中, 然后进行电沉积, 这可以制备组分均一的 HEAs (图 3)。在电场作用下, 带电液滴与高定向热解石墨 (HOPG) 阴极电极表面碰撞, 水滴中的金属前驱体被还原。相比于碳热冲击法, 该方法能够在室温条件下制备出 HEAs 纳米颗粒材料。

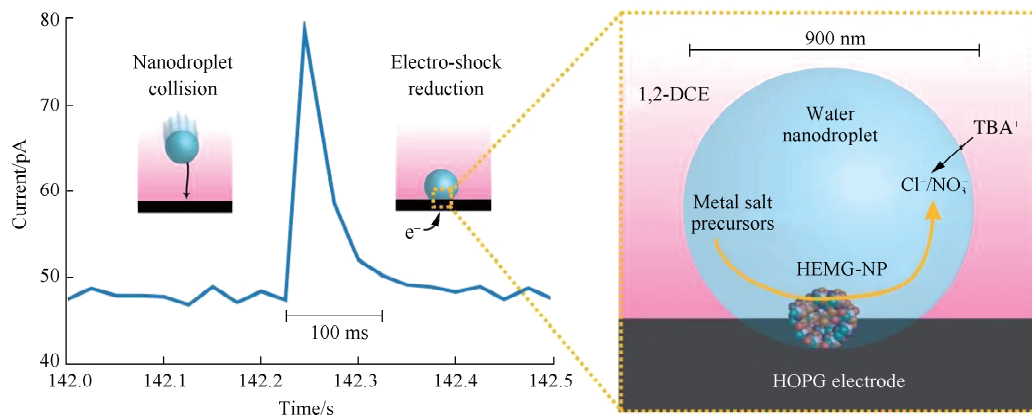
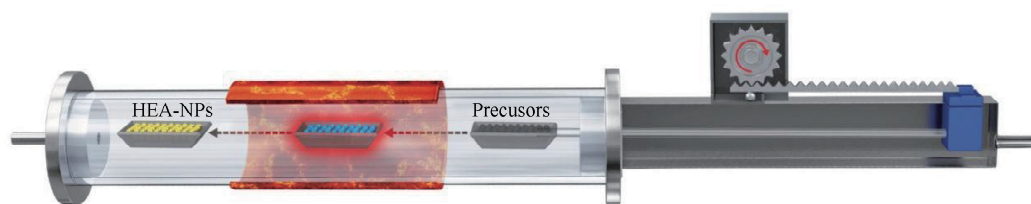


图 3 控制纳米颗粒化学计量比和微结构的纳米液滴介导的电沉积合成

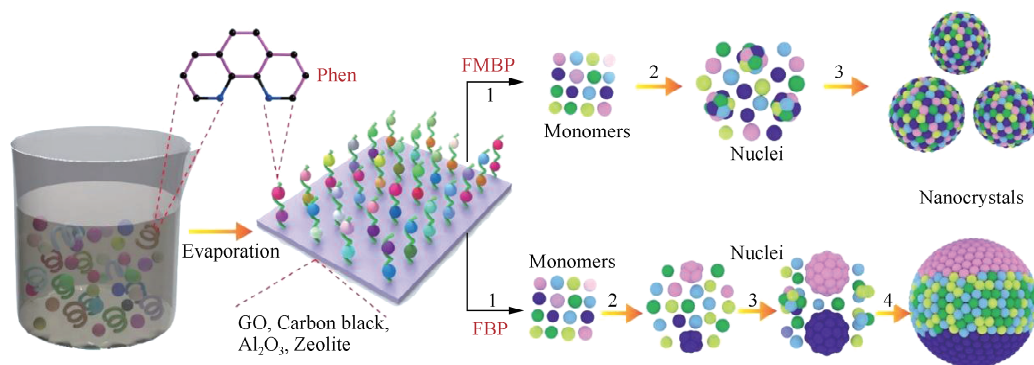
Fig.3 Nanodroplet-mediated electrodeposition overview for controlling NP stoichiometry and microstructure

## 2.3 快速移动床热解法

在固定床热解 (FBP) 工艺中, 湿浸渍法成为制备负载型 HEAs 纳米颗粒的重要途径之一<sup>[53]</sup>。但是, 由于程序升温期间前驱体还原电势的差异, 可能会导致合金纳米颗粒出现相分离的情况。为了解决这个问题, GAO 等<sup>[45]</sup>通过在快速移动床 (Fast Moving Bed Pyrolysis, FMBP) 中热解负载在碳载体上的金属盐前驱体来形成超小且高度分散的 HEAs 纳米颗粒。相比较 FBP 工艺, 在 FMBP 过程中 (图 4 (a)), 由于晶核形成的低自由能, 导致前驱体在高温下的快速热解, 从而形成了 HEAs 纳米颗粒, 并且该 HEAs 金属元素分布均匀且没有相分离 (图 4 (b))。



(a) 制备 HEAs 的 FMBP 工艺实验装置示意图



(b) FMBP 和 FBP 策略分别制备分散性良好、单相 HEAs 的示意图

图 4 用于制备 HEAs 的 FMBP 策略

Fig.4 FMBP strategy for the preparation of HEAs

### 3 高熵合金催化剂的表征方法

HEAs 催化剂的结构表征需要进行晶体学表征和化学状态表征<sup>[54]</sup>。前者可以通过 X 射线衍射 (XRD)、选区电子衍射 (SAED)、高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 等分析方法实现<sup>[55]</sup>。后者通常采用能量色散光谱法 (EDS)、波长-色散光谱法、X 射线吸收光谱法 (XAS)、电子能量损失光谱法、原子探针层析成像 (APT)、电感耦合等离子体-光学发射光谱法等技术来进行研究<sup>[56]</sup>。此外,扫描电子显微镜 (SEM)、原子力显微镜、透射电镜 (TEM) 和高角环形暗场扫描透射 (HAADF-STEM) 对微观结构分析也很有帮助<sup>[57]</sup>。总之,对 HEAs 催化剂结构的精准研究往往离不开多种表征技术的综合应用。

### 4 高熵合金氧还原电催化剂

燃料电池和二次金属-空气电池是新型能量存储和转换技术。由于它们具有较大的理论能量密度,在电动汽车和电网储能方面具有巨大的应用潜力。燃料电池和二次金属-空气电池在放电过程中都发生 ORR。但 ORR 的缓慢动力学大大限制了燃料电池和二次金属-空气电池的性能。所以迫切需要研发高效、成本低廉、较长使用寿命的新型催化剂。研究发现,HEAs 因其特殊的特性在各种关键化学反应中均表现出较高的催化活性,这为设计新型 ORR 催化剂提供了方向和思路<sup>[58]</sup>。

#### 4.1 氧还原反应机理

ORR 涉及多个复杂的电子转移过程 (图 5),因此离不开高活性催化剂来降低过高的过电势、加速反应的进行<sup>[59]</sup>。ORR 过程中的电子转移主要存在“四电子”途径 (图 5 (a)) 或“二电子”途径 (图 5 (b))。“四电子”途径包括 4 次质子-电子转移,将氧还原成水。直接的“四电子”途径可以通过离解或缔合机制进行。间接“四电子”途径包括过氧化氢的“二电子”途径及水的“二电子”途径。“二电子”途径表面会产生过氧化氢<sup>[60-61]</sup>。过氧化氢的大量富集将对电池性能产生严重的负面影响,包括加速老化电池材料、酸化电解质等。因此,对燃料电池和二次金属-空气电池而言,直接“四电子”途径的 ORR 是所需要的。

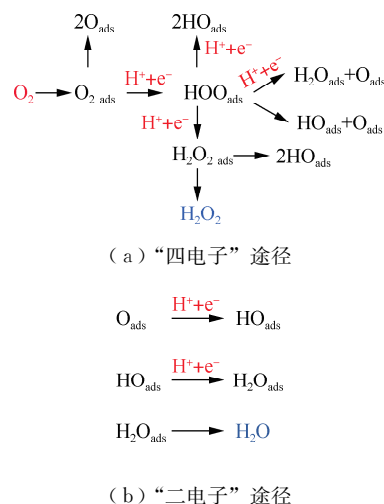


图 5 ORR 可能的途径示意图

Fig.5 Schematic illustration of possible ORR pathways

事实上,反应途径取决于催化剂的性质。根据 Sabatier 原理,中间体的结合能可以用来描述催化活性的高低,好的催化剂对关键中间体的吸附能既不能太强也不能太弱<sup>[32]</sup>。结合过强,ORR 活性将受限于电子转移;结合过弱,O—O 键就很难断裂。因此,调节催化剂和被吸附的反应物/中间体之间的相互作用非常重要。

#### 4.2 氧还原电催化剂的研究进展

尽管 Pt 具有良好的氧分子吸附和解离特性,是优异的 ORR 催化剂。但 Pt 价格昂贵、储量少、对反应环境敏感性高,限制了其可持续的商业化应用。目前,商用性能最佳的 Pt 基催化剂是利用导电炭黑来负载 Pt 纳米颗粒的 Pt/C 催化剂。然而,Pt/C 催化剂中 Pt 含量依旧比较高 (一般为 10%~20%)。因此,大量的研究一直致力于提高单位 Pt 的利用效率或研发新型、高效的替代品。其中一种设计策略



是利用 Pt 与过渡金属构成多元合金催化剂。利用合金中的协同效应、配体效应和应变效应,不仅可以显著减少贵金属的用量,还表现出比单纯 Pt 更高的 ORR 催化活性<sup>[21,62-63]</sup>。然而,在苛刻的电催化环境下,合金中的非贵金属组分极易被腐蚀,使得合金催化剂的稳定性下降。

由熵驱动形成单一固溶体的 HEAs 表现出极高的抗腐蚀性能<sup>[64-66]</sup>,使其成为最具潜力的 ORR 催化剂之一。例如, QIU 等<sup>[22]</sup>对纳米多孔 HEAs (np-HEAs) 在 ORR 中的应用进行了系统研究。经测试, np-HEAs 的质量活性比 Pt/C 催化剂高 10 倍。更重要的是,在 10 万次电化学循环后,催化剂的活性仅衰减 7.5%,这是迄今为止获得的最稳定的 ORR 催化剂之一<sup>[27]</sup>。此外, BATCHELOR 等<sup>[67]</sup>发现 HEAs 提供了一个近乎连续的吸附能分布,因此,每一种元素组成确定的 HEAs 都可通过密度泛函理论 (DFT) 计算其表面随机活性位点的吸附能,建立一个吸附能数据库和火山图模型<sup>[68]</sup>。通过在火山峰附近构建活性位点,可以容易地设计高催化活性的 ORR 催化剂。

#### 4.2.1 贵金属基高熵合金催化剂

LI 等<sup>[17]</sup>此前报道了通过简单的合金化-脱合金过程将 5 种互不相融的金属结合到纳米尺度的固相中。通过预先确定 4 种元素 (Al, Cu, Ni, Pt) 和替换使用的第 5 种元素,制备了一系列低 Pt 含量的 AlCuNiPt-M (M= Pd, V, Co, Mn, Mo 等) np-HEAs。根据 HRTEM 图像, np-HEAs 中的非贵金属元素自然氧化在其表面形成了金属氧化物/氢氧化物薄层,所以在进行 ORR 测试前要先利用循环伏安 (CV) 去除表层氧化物。通过研究第 5 种元素的影响,发现 Mn 的掺入带来了最高的催化活性。此外,还研究了这些电化学活化的 np-HEAs 催化剂在碱性介质中的 ORR 催化活性 (图 6)。其中 AlCuNiPtMn np-HEAs 的 ORR 活性最好,半波电势最高 (图 6 (a)),约 0.945 V,其次是 V, Mo, Co 样品,酸性介质中可以观察到类似的结果。通过与文献最佳结果详细对比 (图 6 (b)),高半波电位 (0.945 V) 和大比电流密度使 AlCuNiPtMn np-HEAs 样品成为报道的最佳 ORR 催化剂之一。np-HEAs 的耐用性通过在 0.6~1.0 V 连续 30 000 次 CV 循环进行评估,扫描速率为 50 mV/s。经过 30 000 次循环后, AlCuNiPtMn np-HEAs 样品扩散限制电流略有增加,半波电位不变,表明其耐久性高 (图 6 (c))。AlCuNiPtMn np-HEAs 在 0.7 V 恒定电位下对 ORR 相当稳定 (图 6 (d))。

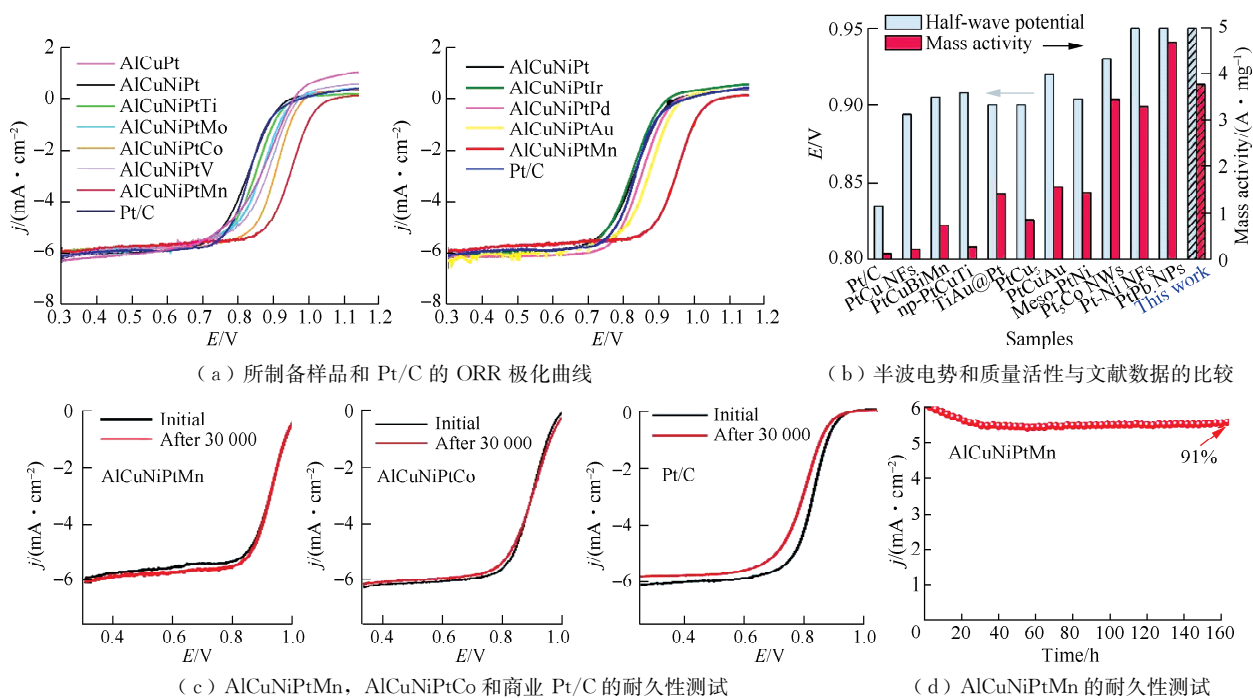


图 6 所制备样品的电化学性能测试

Fig.6 Electrochemical performance testing of the prepared samples

可控地将多种不互融的金属元素结合到单一纳米结构中对传统的合成方法是一个巨大的挑战。通过结合可拓展的合金熔化、快速冷却和去合金化, QIU 等<sup>[22]</sup>开发了一种通用且可拓展的策略来制备具有组成精确可控的超细 np-HEAs。通过预先设计好的金属前体  $\text{Al}_{97.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}\text{Au}_{0.5}$  制备了具有相似元素比的六元  $\text{AlNiCuPtPdAu}$  np-HEAs。由于脱合金过程是在 0.5 mol/L NaOH 水溶液中进行的, Al 被氧化形成  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  薄层。该团队发现, 由于氧化物薄层的存在, np-HEAs 在 600 °C 退火 1 h 后, 特征尺寸仅发生了 1~2 nm 的细微粗化。即使用酸性溶液蚀刻去除氧化物薄层, 六元 HEAs 也表现出极高的热稳定性。与 Pt/C (0.82 V) 相比,  $\text{AlNiCuPtPdAu}$  np-HEAs 表现出显著的高半波电势 0.90 V (vs. RHE), 表明其具有更高的 ORR 活性 (图 7 (a))。为了准确比较本征活性, 他们还研究了电化学活性表面积 (ECSA) 和 Pt 归一化的质量活性 (图 7 (b)), np-HEAs 的 ECSA 为 3.2  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , 是 Pt/C (0.28  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) 的 11.4 倍, 与报道的最高值相当。np-HEAs 的 Pt 质量活性为 2.24 A/mg, 是 Pt/C (0.22 A/mg) 的 10.2 倍。即使考虑到 Pt, Pd 和 Au 的质量, 质量活性仍可达 0.87 A/mg。此外, np-HEAs 在 0.1 mol/L  $\text{HClO}_4$  中连续 100 000 次 CV 循环后, 其极化曲线随着扫描周期的增加略有变化, 但活性仍然保持良好, 展现出超稳定的特性, 是已报道的最稳定的含 Pt ORR 的催化剂之一 (图 7 (c))。

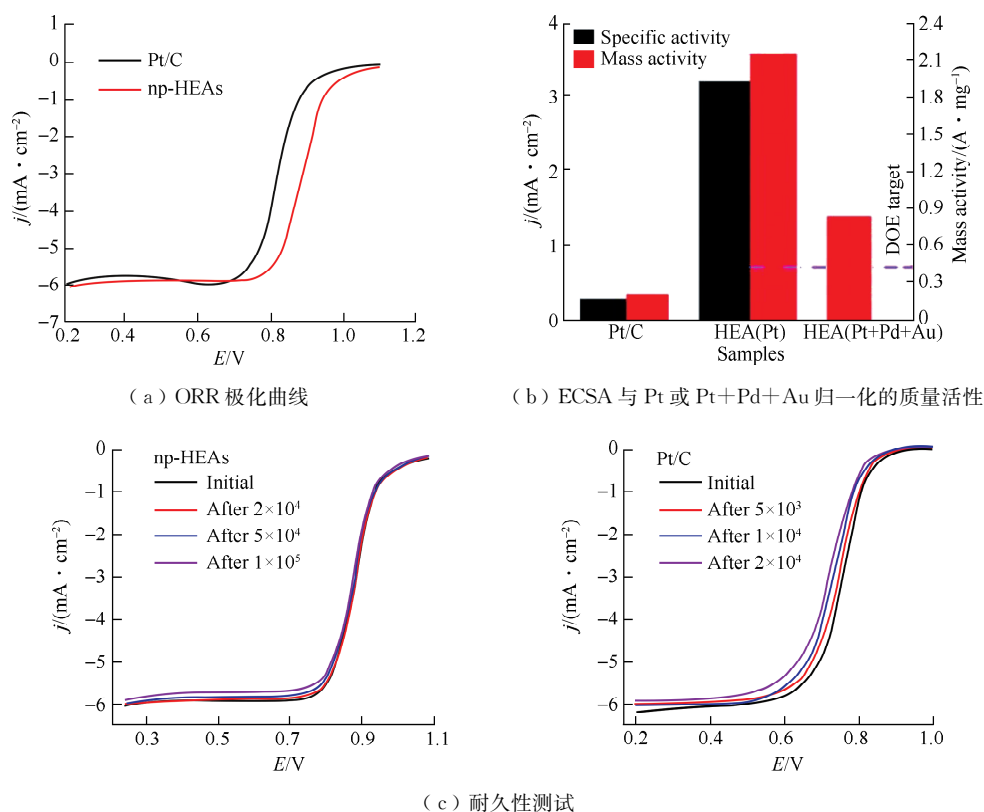


图 7  $\text{AlNiCuPtPdAu}$  np-HEAs 的电化学性能测试

Fig.7 Electrochemical performance testing of  $\text{AlNiCuPtPdAu}$  np-HEAs

LI 等<sup>[69]</sup>通过协同限制策略获得了五元  $\text{FeCoNiCuPd}$  HEAs 纳米颗粒。研究  $\text{FeCoNiCuPd}$  HEAs 纳米颗粒 ORR 催化性能时, 将具有相似金属负载的三元  $\text{FeCoNi}$  和四元  $\text{FeCoNiCu}$  合金纳米颗粒作为对照组, 在 0.1 mol/L NaOH 介质中测试电化学性能。如图 8 (a) 所示,  $\text{FeCoNiCuPd}$  HEAs 纳米颗粒的半波电势为 0.85 V, 明显高于  $\text{FeCoNi}$  (0.83 V),  $\text{FeCoNiCu}$  (0.82 V) 和商业 Pt/C (0.83 V)。同时,  $\text{FeCoNiCuPd}$  HEAs 纳米颗粒在 0.2 V (vs. RHE) 的偏压下实现了 5.15  $\text{mA}/\text{cm}^2$

的高极限电流密度和较小 Tafel 斜率 (图 8 (b), 69 mV/dec), 展现了出色的 ORR 催化活性。在经过 3 000 次循环后, 其极限电流密度的衰减可以忽略, 这表明 FeCoNiCuPd HEAs 纳米颗粒在碱性介质中具有良好耐久性。

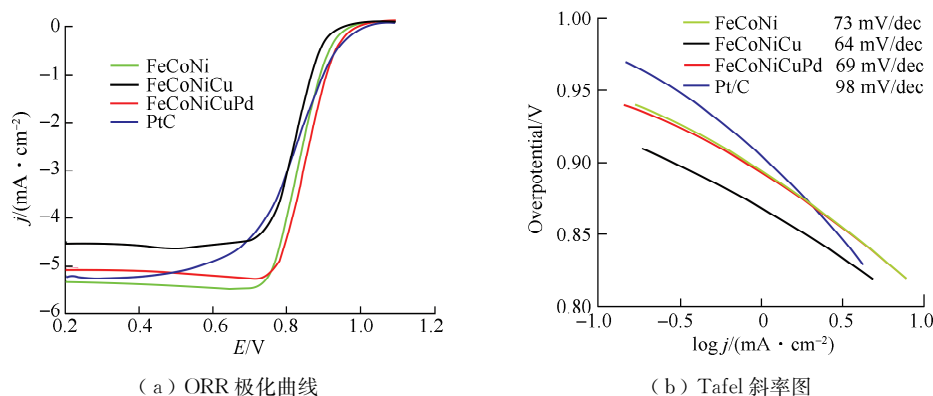


图 8 FeCoNiCuPd np-HEAs 的电化学性能测试

Fig.8 Electrochemical performance testing of FeCoNiCuPd np-HEAs

#### 4.2.2 非贵金属基高熵合金催化剂

贵金属基高熵合金催化剂仍然存在价格昂贵的问题。因此, 为了降低催化剂的成本, 使用非贵金属元素来设计高性能催化剂成为新的发展方向。

LÖFFLER 等<sup>[70]</sup>通过共溅射法在离子液体中成功制备了一种不含贵金属的 CrMnFeCoNi HEAs, 并将其在碱性介质中的电催化活性与 Pt 进行了比较。结果显示, 由 5 种过渡金属元素组成的 HEAs 具有更高的催化活性。CrMnFeCoNi HEAs 与 Pt 的 Tafel 斜率非常相似, 都在  $(82 \pm 12)$  mV/dec 的范围内, 但 CrMnFeCoNi HEAs 显示出略低于 Pt 的过电势。与此同时, 通过控制实验发现, 催化剂中的每一种金属元素都对 ORR 活性有贡献。改变金属元素的占比, 催化剂的性质同样会发生改变。这项工作不仅反映了协同效应在高活性 HEAs 设计中的重要性, 还证明了 HEAs 的性质、活性中心的数量取决于金属元素的组成。

FANG 等<sup>[71]</sup>制备了一系列不含任何贵金属元素的纳米级 AlFeCoNi-M (M = Cr, Mo, V, Nb) HEAs。在  $O_2$  饱和 0.1 mol/L KOH 水溶液中利用线性扫描伏安法 (LSV) 和 CV 法 (扫描速率均为 5 mV/s) 进行 ORR 电化学性能测试。在 CV 图中, 纳米级 AlFeCoNiCr HEAs 样品存在明显的还原峰, 表明其具有 ORR 活性。LSV 曲线表明, 纳米级 AlFeCoNiCr HEAs 具有最高的 ORR 半波电势 (约 0.71 V), 其次是 V, Mo, Nb。基于 Koutecky-Levich 拟合线计算的电子转移数为 3.7, 表明纳米级 AlFeCoNiCr HEAs 促进发生的是“四电子”途径的 ORR。此外, 该团队将纳米级 AlFeCoNiCr HEAs 应用于全固态二次锌-空气电池中, 在电流密度为 20 mA/cm<sup>2</sup> 时, AlFeCoNiCr 基阴极具有非常小的充电/放电电压间隙和高的循环耐久性, 优于相同条件下的 Pt/C+IrO<sub>2</sub> 基电池。

## 5 总结与展望

目前, 燃料电池和二次金属-空气电池都非常依赖高效的 ORR 催化剂, 它不仅决定了电池的能量转换效率和使用寿命, 而且与电池的成本和工业化应用紧密相关。文章简单介绍了 HEAs 的特性、制备方法及其近年来在 ORR 催化领域的研究进展。虽然 HEAs 表现出良好的催化活性和稳定性, 但仍存在许多尚未解决的问题和未探索的、有前景的发展方向:

1) HEAs 的合成方法。小尺寸的纳米材料不仅可以暴露更多的活性位点, 增强催化活性, 还能



有效地增加与载体的接触面积,提高催化剂的耐久性。现有的合成方法,如电沉积法、湿化学法、机械合金化等,存在产率低、需要昂贵的特殊设备、产品制备不均匀等问题。因此,为了最大限度地提高活性位点密度和原子利用效率,有必要探索快速、绿色以及低成本、大规模合成纳米级 HEAs 的方法。

2) HEAs 的设计策略。基于 DFT、分子动力学和其他理论研究可以为设计合适的 HEAs 提供有用的指导。但是,在构建原子模型和涉及特殊成分组合时,原子类型的无序化可能会带来巨大的困难,因此需要做大量的研究。先进的计算技术和大数据方法为这些研究工作带来了新的契机。

3) HEAs 的表征手段。将 HEAs 的优异性能简单归结于 4 个“核心效应”是较为粗略的研究,所以要加深对 HEAs 结构尤其是表面活性结构的认识。这就需要利用更先进的微观结构表征技术,如同步辐射、中子衍射、高分辨率球差校正透射电镜、原子探针显微镜等。

4) HEAs 催化领域的拓展应用。HEAs 在催化领域中具有很大的应用前景。除电催化以外,还可以拓展 HEAs 在光催化、热催化、光电催化等领域的应用。目前已有研究者将 HEAs 应用于热催化,未来还可以进一步扩展反应类型,加深对 HEAs 的利用。

## 参考文献:

- [1] YANG M Y, SHANG C Q, LI F F, et al. Synergistic electronic and morphological modulation on ternary  $\text{Co}_{1-x}\text{V}_x\text{P}$  nanoneedle arrays for hydrogen evolution reaction with large current density[J]. *Science China Materials*, 2021, 64(4): 880-891.
- [2] ZHANG J J, ZHANG C H, WANG Z Y, et al. Synergistic interlayer and defect engineering in  $\text{VS}_2$  nanosheets toward efficient electrocatalytic hydrogen evolution reaction[J]. *Small*, 2018, 14(9): 1703098.
- [3] HU J, CAO L J, WANG Z Y, et al. Hollow high-entropy metal organic framework derived nanocomposite as efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Composites Communications*, 2021, 27: 100866.
- [4] ZHANG H Q, YAN X M, GAO L, et al. Novel triple tertiary amine polymer-based hydrogen bond network inducing highly efficient proton-conducting channels of amphoteric membranes for high-performance vanadium redox flow battery[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(5): 5003-5014.
- [5] ZHAO K N, LI X A, SU D. High-entropy alloy nanocatalysts for electrocatalysis[J]. *Acta Physico Chimica Sinica*, 2020: 2009077.
- [6] 王艳红, 何小波, 银凤翔, 等. 电催化氧气析出贵金属催化剂的研究进展[J]. *新型工业化*, 2016, 6(12): 1-8.
- [7] QIN Y C, WANG F Q, WANG X M, et al. Noble metal-based high-entropy alloys as advanced electrocatalysts for energy conversion[J]. *Rare Metals*, 2021, 40(9): 2354-2368.
- [8] LI M, BI X X, WANG R Y, et al. Relating catalysis between fuel cell and metal-air batteries[J]. *Matter*, 2020, 2(1): 32-49.
- [9] CHEN T W, ANUSHYA G, CHEN S M, et al. Recent advances in nanoscale based electrocatalysts for metal-air battery, fuel cell and water-splitting applications: an overview[J]. *Materials*, 2022, 15(2): 458.
- [10] JIANG K, ZHAO J J, WANG H T. Catalyst design for electrochemical oxygen reduction toward hydrogen peroxide [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(35): 2003321.
- [11] LEI W, XIAO J L, LIU H P, et al. Tungsten disulfide: synthesis and applications in electrochemical energy storage and conversion[J]. *Tungsten*, 2020, 2(3): 217-239.
- [12] LIU M L, ZHAO Z P, DUAN X F, et al. Nanoscale structure design for high-performance Pt-based ORR catalysts [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(6): 1802234.
- [13] WANG A L, ZHU L J, YUN Q B, et al. Bromide ions triggered synthesis of noble metal-based intermetallic nano-

- crystals[J]. *Small*, 2020, 16(40): 2003782.
- [14] SATHIYAMOORTHY P, KIM H S. High-entropy alloys with heterogeneous microstructure: processing and mechanical properties[J]. *Progress in Materials Science*, 2022, 123: 100709.
- [15] LI W D, XIE D, LI D Y, et al. Mechanical behavior of high-entropy alloys[J]. *Progress in Materials Science*, 2021, 118: 100777.
- [16] 吴长军, 熊伟, 周琛, 等. 退火温度对共晶和单相 Al-Co-Cr-Fe-Ni 高熵合金显微组织及硬度的影响[J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2021, 33(3): 1-8.
- [17] LI S Y, TANG X W, JIA H L, et al. Nanoporous high-entropy alloys with low Pt loadings for high-performance electrochemical oxygen reduction[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 383: 164-171.
- [18] LÖFFLER T, SAVAN A, MEYER H, et al. Design of complex solid-solution electrocatalysts by correlating configuration, adsorption energy distribution patterns, and activity curves[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(14): 5844-5850.
- [19] YAO Y G, HUANG Z N, LI T Y, et al. High-throughput, combinatorial synthesis of multimetallic nanoclusters[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2020, 117(12): 6316-6322.
- [20] PEDERSEN J K, CLAUSEN C M, KRYSIAK O A, et al. Bayesian optimization of high-entropy alloy compositions for electrocatalytic oxygen reduction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(45): 24144-24152.
- [21] LI H D, LAI J P, LI Z J, et al. Multi-sites electrocatalysis in high-entropy alloys[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(47): 2106715.
- [22] QIU H J, FANG G, WEN Y R, et al. Nanoporous high-entropy alloys for highly stable and efficient catalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(11): 6499-6506.
- [23] LIU H, QIN H Y, KANG J L, et al. A freestanding nanoporous NiCoFeMoMn high-entropy alloy as an efficient electrocatalyst for rapid water splitting[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435: 134898.
- [24] LU Y, HUANG K, CAO X, et al. Atomically dispersed intrinsic hollow sites of M-M1-M (M1 = Pt, Ir; M = Fe, Co, Ni, Cu, Pt, Ir) on FeCoNiCuPtIr nanocrystals enabling rapid water redox[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(19): 2110645.
- [25] YAO Y G, DONG Q, BROZENA A, et al. High-entropy nanoparticles: synthesis-structure-property relationships and data-driven discovery[J]. *Science*, 2022, 376(6589): eabn3103.
- [26] LI K, CHEN W. Recent progress in high-entropy alloys for catalysts: synthesis, applications, and prospects[J]. *Materials Today Energy*, 2021, 20: 100638.
- [27] 鲁一荻, 张骁勇, 侯硕, 等. 高熵合金的发展及工业应用展望[J]. *稀有金属材料与工程*, 2021, 50(1): 333-341.
- [28] POPESCU G, GHIBAN B, POPESCU C A, et al. New TiZrNbTaFe high entropy alloy used for medical applications[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, 400: 022049.
- [29] GUO S, LIU C T. Phase stability in high entropy alloys: formation of solid-solution phase or amorphous phase[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2011, 21(6): 433-446.
- [30] YE H 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.
- [31] 周航, 杨少锋, 杨亚楠, 等. 高熵合金的研究进展及发展趋势[J]. *热加工工艺*, 2018, 47(18): 5-9.
- [32] XIN Y, LI S H, QIAN Y Y, et al. High-entropy alloys as a platform for catalysis: progress, challenges, and opportunities[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(19): 11280-11306.
- [33] MA Z H, ZHAI Q, WANG K L, et al. Fabrication of Fe-based metallic glass reinforced FeCoNiCrMn high-entropy alloy through additive manufacturing: mechanical property enhancement and corrosion resistance improvement[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 16: 899-911.
- [34] LIU L Y, ZHANG Y, HAN J H, et al. Nanoprecipitate-strengthened high-entropy alloys[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(23): 2100870.

- [35] PEDERSEN J K, BATCHELOR T A A, BAGGER A, et al. High-entropy alloys as catalysts for the CO<sub>2</sub> and CO reduction reactions[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(3): 2169-2176.
- [36] IPADEOLA A K, LEBECHI A K, GAOLATLHE L, et al. Porous high-entropy alloys as efficient electrocatalysts for water-splitting reactions[J]. *Electrochemistry Communications*, 2022, 136: 107207.
- [37] ANG A S M, MURTY B S, YEH J W, et al. High entropy alloy and bulk metallic glass coatings[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2022, 31(4): 920-922.
- [38] WANG L, ZENG Z H, GAO W P, et al. Tunable intrinsic strain in two-dimensional transition metal electrocatalysts[J]. *Science*, 2019, 363(6429): 870-874.
- [39] LI J R, SHARMA S, WEI K C, et al. Anisotropic strain tuning of L1<sub>0</sub> ternary nanoparticles for oxygen reduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(45): 19209-19216.
- [40] LUO M C, GUO S J. Strain-controlled electrocatalysis on multimetallic nanomaterials[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2: 17059.
- [41] XIA Z H, GUO S J. Strain engineering of metal-based nanomaterials for energy electrocatalysis[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(12): 3265-3278.
- [42] AMIRI A, SHAHBAZIAN-YASSAR R. Recent progress of high-entropy materials for energy storage and conversion[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(2): 782-823.
- [43] GEORGE E P, RAABE D, RITCHIE R O. High-entropy alloys[J]. *Nature Reviews Materials*, 2019, 4(8): 515-534.
- [44] 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.
- [45] GAO S J, HAO S Y, HUANG Z N, et al. Synthesis of high-entropy alloy nanoparticles on supports by the fast moving bed pyrolysis[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 2016.
- [46] XU H D, ZHANG Z H, LIU J X, et al. Entropy-stabilized single-atom Pd catalysts via high-entropy fluorite oxide supports[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 3908.
- [47] BROGE N L N, BONDESGAARD M, SØNDERGAARD-PEDERSEN F, et al. Autocatalytic formation of high-entropy alloy nanoparticles[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(49): 21920-21924.
- [48] CUI X D, ZHANG B L, ZENG C Y, et al. Electrocatalytic activity of high-entropy alloys toward oxygen evolution reaction[J]. *MRS Communications*, 2018, 8(3): 1230-1235.
- [49] WU H, LU Q, ZHANG J F, et al. Thermal shock-activated spontaneous growing of nanosheets for overall water splitting[J]. *Nano-Micro Letters*, 2020, 12(1): 162.
- [50] REYES-MORALES J, VANDERKWAAK B T, DICK J E. Enabling practical nanoparticle electrodeposition from aqueous nanodroplets[J]. *Nanoscale*, 2022, 14(7): 2750-2757.
- [51] GLASSCOTT M W, DICK J E. Electrodeposition in aqueous nanoreactors[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2021, 25: 100637.
- [52] GLASSCOTT M W, PENDERGAST A D, GOINES S, et al. Electrosynthesis of high-entropy metallic glass nanoparticles for designer, multi-functional electrocatalysis[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 2650.
- [53] WONG A, LIU Q, GRIFFIN S, et al. Synthesis of ultrasmall, homogeneously alloyed, bimetallic nanoparticles on silica supports[J]. *Science*, 2017, 358(6369): 1427-1430.
- [54] SUN Y F, DAI S. High-entropy materials for catalysis: a new frontier[J]. *Science Advances*, 2021, 7(20): eabg1600.
- [55] BONDESGAARD M, BROGE N L N, MAMAKHEL A, et al. General solvothermal synthesis method for complete solubility range bimetallic and high-entropy alloy nanocatalysts[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(50): 1905933.
- [56] XIE P F, YAO Y G, HUANG Z N, et al. Highly efficient decomposition of ammonia using high-entropy alloy cata-

- lysts[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 4011.
- [57] LIU M M, ZHANG Z H, OKEJIRI F, et al. Entropy-maximized synthesis of multimetallic nanoparticle catalysts via a ultrasonication-assisted wet chemistry method under ambient conditions[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(7): 1900015.
- [58] ZHANG Y Q, WANG D D, WANG S Y. High-entropy alloys for electrocatalysis: design, characterization, and applications[J]. *Small*, 2022, 18(7): 2104339.
- [59] 方刚. 纳米多孔高熵合金的脱合金法制备及其电催化性能的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [60] ZHAO Z P, CHEN C L, LIU Z Y, et al. Pt-based nanocrystal for electrocatalytic oxygen reduction[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(31): 1808115.
- [61] HOLEWINSKI A, LINIC S. Elementary mechanisms in electrocatalysis: revisiting the ORR tafel slope[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(11): H864-H870.
- [62] LIU J L, ZHANG T R, WATERHOUSE G I N. Complex alloy nanostructures as advanced catalysts for oxygen electrocatalysis: from materials design to applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(44): 23142-23161.
- [63] 金泽宇. 基于低贵金属含量纳米多孔高熵合金的电催化性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- [64] TSAI M H, YE H J W. High-entropy alloys: a critical review[J]. *Materials Research Letters*, 2014, 2(3): 107-123.
- [65] ALANEME K K, BODUNRIN M O, OKE S R. Processing, alloy composition and phase transition effect on the mechanical and corrosion properties of high entropy alloys: a review[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2016, 5(4): 384-393.
- [66] WIDOM M. Modeling the structure and thermodynamics of high-entropy alloys[J]. *Journal of Materials Research*, 2018, 33(19): 2881-2898.
- [67] BATCHELOR T A A, PEDERSEN J K, WINTHER S H, et al. High-entropy alloys as a discovery platform for electrocatalysis[J]. *Joule*, 2019, 3(3): 834-845.
- [68] WANG S W, XIN H L. Predicting catalytic activity of high-entropy alloys for electrocatalysis[J]. *Chem*, 2019, 5(3): 502-504.
- [69] LI H N, ZHU H, SHEN Q K, et al. A novel synergistic confinement strategy for controlled synthesis of high-entropy alloy electrocatalysts[J]. *Chemical Communications*, 2021, 57(21): 2637-2640.
- [70] LÖFFLER T, MEYER H, SAVAN A, et al. Discovery of a multinary noble metal-free oxygen reduction catalyst[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(34): 1802269.
- [71] FANG G, GAO J J, LYU J, et al. Multi-component nanoporous alloy/(oxy)hydroxide for bifunctional oxygen electrocatalysis and rechargeable Zn-air batteries[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268: 118431.

(责任编辑: 谭晓荷)