DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2023.3119

电催化用高熵合金的研究进展

周润桐[1,2],邱雪源[1,2],郭　畅[1,2],陈　乔[1],王　磐[1],张　静[1],王志军[1],王锦程[1],韩　潇[1,2]
(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室,陕西 西安 710072; 2. 西北工业大学 重庆科创中心,重庆 401135)

摘　要:高熵合金(high-entropy alloys, HEAs)由于其广泛的成分可调性及独特的物理化学性质,有望成为良好的电催化剂材料，近年来得到了学术界的广泛关注。本综述系统地总结了 HEA 用于电催化领域的研究进展，分析概述了 HEA 电催化性能优势,并提出优化 HEA 基电催化材料的设计策略,包括形貌和尺寸控制、组分调控、应变工程、缺陷工程等;随后总结了 HEA 基电催化材料的制备方法,并特别关注了其在电解水制氢、氧还原、氧析出、醇类氧化、二氧化碳还原、氮还原等典型电催化领域的应用;最后对该领域所面临的挑战和机遇进行了展望。

关键词:高熵合金;电催化;自支撑;脱合金;纳米粒子

中图分类号: TG139　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2023)09-0796-17

Recent Progress of High-Entropy Alloys for Electrocatalysis

ZHOU Runtong[1,2], QIU Xueyuan[1,2], GUO Chang[1,2], CHEN Qiao[1], WANG Pan[1], ZHANG Jing[1], WANG Zhijun[1], WANG Jincheng[1], HAN Xiao[1,2]
(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Innovation Center NPU Chongqing, Chongqing 401135, China)

Abstract: High-entropy alloys (HEAs) are expected to become good electrocatalyst materials due to their wide composition adjustability and unique physical and chemical properties and have received widespread attention from the academic community in recent years. This review systematically summarizes the research progress of HEAs in the field of electrocatalysis, analyses the advantages of the electrocatalytic performance of HEAs, and proposes design strategies for optimizing HEA-based electrocatalytic materials, including morphology and size control, component regulation, strain engineering, defect engineering, etc. Subsequently, the preparation methods of HEA-based electrocatalytic materials are summarized, with special attention given to their applications in typical electrocatalytic fields such as the electrolysis of water for hydrogen evolution, oxygen reduction, oxygen evolution, alcohol oxidation, carbon dioxide reduction, and nitrogen reduction. Finally, the challenges and future opportunities faced by this research field are provided.

Key words: high entropy alloys; electrocatalysis; self-support; dealloying; nanoparticles

随着能源短缺危机的不断加剧以及生态环境的逐步恶化,能源结构转型和低碳化成为维持人类社会可持续发展的必由之路,全球范围内碳循环的开发迫在眉睫[1-3]。地球上广泛存在的 H_2O、CO_2、N_2 等小分子可通过化学作用转化为具有高附加值的燃料或化工产品，从而缓解温室效应和能源危机。相较于传统的高温化工技术,电催化技术可实现室温常压下的化学转化,同时可通过电压快速调控反应过程,被视为下一代极具发展前景的物质和能量转化技术[4-7]。但是,由于上述小分子的本征化学惰性,导致电化学过程需依赖 Pt、Ru、Ir 等贵金属催化剂以降低其过电位、加速反应动力学。但贵金属成本高昂，现阶段亟需开发具备优异电化学活性及稳定性的新型高效、低成本电催化剂[8-10]。

近年来,第一性原理计算方法(density functional theory, DFT) 的蓬勃发展加深了人们对催化过程的理解,并逐步开始指导催化剂活性位点的设计[11-13]。现有理论表明，电催化活性与异质催化剂表面对反应分

收稿日期:2023-05-25
基金项目:国家自然科学基金(52002324);凝固技术国家重点实验室自主研究课题(2022-TS-05);重庆市自然科学基金(cstc2021jcyj-msxmX0471)
作者简介:周润桐,2000 年生,硕士生.研究方向为高熵合金电催化研究.Email: zhouruntong@mail.nwpu.edu.cn
通讯作者:韩　潇,1991 年生,博士,副教授.研究方向为先进纳米复合材料研究.Email: xiao.han@nwpu.edu.cn
引用格式:周润桐,邱雪源,郭畅,等.电催化用高熵合金的研究进展[J].铸造技术,2023,44(9): 796-812.
ZHOU R T, QIU X Y, GUO C, et al. Recent progress of high-entropy alloys for electrocatalysis[J]. Foundry Technology, 2023, 44(9): 796-812.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

子和中间产物(如 *OH、*OO、*CO、*OCO 等)的吸附能密切相关[14]，若能通过合理途径对催化位点的电荷分布密度进行调控，优化催化剂与表面分子间的吸附能，将显著提升催化剂的催化活性及产物选择性。大量研究表明合金化是实现电子结构、中间产物吸附能的调控和活性位点协同有效途径[15-18]。

YEH 等[19]在 2004 年正式提出“HEA”(high-entropy alloy)的概念，其主要元素数目大于等于 5，且每种主要元素的原子百分比介于 5%~35%之间，提升了合金设计的空间。传统双金属合金电催化剂中的较大不混相间隙会导致相分离或金属间化合物的形成，这限制了其组成比的连续调节，也限制了电催化活性的提高[20-21]。对于 HEA，多元素引起的较大构型熵会有助于形成稳定的单相固溶体结构，而不是脆弱的金属间化合物[22-23]。因此，HEA 不仅在很大程度上调节了电子和几何结构，而且可能表现出优异的催化性能。且 HEA 固有的协同效应可以通过结合催化活性金属来提高催化活性。此外，由于元素多，HEA 表面存在大量不同的原子排列，从而诱导不同的反应物和中间体吸附模式。理论上，通过准确调节 HEA 的表面几何形状能够最大限度地增加反应物和中间体的吸附位置，并有效地激活反应物，从而达到理想的反应速率[24]。此外，由于原子尺寸不匹配导致的严重晶格畸变使 HEA 实际上处于热力学非平衡状态，这使得 HEA 具有较高的势能，降低催化过程中的能垒[25]。在催化稳定性方面，HEA 的高熵和缓慢扩散效应大大增强了其稳定性，使其在高温、酸/碱性等多种条件下的耐久性进一步提高[26]。目前国内外对于 HEA 的研究尚处于早期阶段，尤其是对于 HEA 在能源转化与存储等领域的研究才刚刚起步。基于上述多重优点，HEA 已经成为电催化研究的热点材料。因此，本文对电催化用 HEA 的研究进展进行了综述，总结了 HEA 在催化领域的独特性能优势，介绍了近年来针对电催化 HEA 的设计策略及制备方法，重点关注了其在经典电催化领域的应用及性能，最后对其面临的挑战和发展前景进行了展望。

1　高熵合金及其电催化优势

按组成成分，高熵合金被定义为具有至少 5 种主要金属元素的合金，且每种金属元素的原子百分比在 5%~35%之间[27]；基于熵概念，HEA 被定义为构型熵大于 1.5 R 的固溶体[28]。通常，HEA 以晶体的形式存在，是长程有序结构，典型的 HEA 晶体结构包括面心立方、体心立方和六方紧密堆积结构，所有原子随机占据晶格位置[22]。HEA 的独特效应主要包含以下几个方面：①高熵效应。HEA 中的高 ΔS_{mix} 可以增加系统的无序度，进而表现出较低的吉布斯自由能：

$$\Delta G_{mix}=\Delta H_{mix}-T\Delta S_{mix} \tag{1}$$

式中，ΔG_{mix} 为吉布斯自由能；ΔH_{mix} 为焓；T 为温度；ΔS_{mix} 为熵。从而提高材料系统的稳定性。②慢扩散效应。各种原子间的相互作用和不规则的原子排列会影响原子在 HEA 中的扩散，不同位置的晶格势能表现出明显的差异，导致抑制原子扩散的高扩散活化能。③晶格畸变效应。由于 HEA 中不同尺寸金属原子随机地占据晶格空隙，引起晶格畸变，一方面可阻止位错滑移，提高机械性能；另一方面相应缺陷会增加电子散射，导致热导率和电导率降低。④鸡尾酒效应。HEA 中各组元将协同影响合金的整体性能，进而得到具有不同特性的合金体系[22-23,27-29]。

将 HEA 应用于电催化领域，也存在诸多独特优势。首先，HEA 会形成新的活性位点，且具有高度灵活性。传统的单元或双元合金催化剂的性能主要取决于主成分元素，掺杂元素只能在主元素的吸附能附近对其进行微调，效果非常有限[16-17]。在 HEA 中，不同元素相邻异质原子间会产生强烈的相互作用，导致不同位点处的电子状态差异较大，而元素选择和相对比例的灵活性使得活性位点的性能调控范围极广。最近，Batchelor 等[14]利用第一性原理预测了 HEA 中的吸附能分布情况，对应于多种主成分元素，*OH 的吸附能呈现连续山脉状分布，可通过合理调控元素种类和含量找到性能最优的点。

其次，HEA 会打破“比例规则”，并增强级联反应。2007 年以来，Nørskov 课题组开展了大量基于密度泛函理论的电催化计算[30-34]，结果发现，不同吸附物(以 OH_{ads} 和 OOH_{ads} 为例)在一系列晶面上的吸附能之间存在线性关系，即：

$$\Delta G_{OHads}=a\Delta G_{OOHads}+b \tag{2}$$

式中，a，b 为常数；ΔG_{OHads} 为 OH_{ads} 吸附能；ΔG_{OOHads} 为 OOH_{ads} 吸附能。导致无法通过单一催化位点的优化来单独调控某种中间体的吸附能，而 HEA 化可通过活性位点近邻原子与吸附物的相互作用打破上述限制，实现某一特定中间产物吸附特性的选择性调控。同时，HEA 中独特的局域环境使得初级反应产物在近邻具有不同特性的活性位点处可发生后续反应，该特性会增强 2×2 独特电子转移路径的氧还原反应等多步级联反应。

再次，HEA 会产生局部微应变。不同原子尺寸所诱导的晶格畸变导致相邻密排原子间可能存在局

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

域拉伸或压缩应变,这些内部微应变也会对吸附位点的电子结构产生一定的优化作用。Luo 等[35]报道压缩应变会增大相邻原子配位数,引起 d 轨道的交叠,从而导致过渡金属带宽的扩展及 d 带中心的下移,相应地,未被占据的反键轨道也朝费米能级下方移动,使得更多吸附物能与之相互作用,最终降低活性位点与吸附物间的结合能。综合而言,HEA 中异质原子间的相互作用可用于实现电子结构的调控,在电催化领域具有较大的应用潜力。

2 电催化用高熵合金的设计策略

在本征性能的基础上,良好的设计策略是 HEA 基电催化材料发挥出最佳性能的关键所在。本节总结了形貌和尺寸控制、组分调控、应变及缺陷工程等主流的 HEA 基电催化剂材料的设计策略。

2.1 形貌和尺寸控制

由于催化反应主要发生于电极表面,因此催化活性与催化剂表面结构密切相关[36-37]。通常而言,大的比表面积有利于增强电极与电解液的接触,进而加速电荷与反应物质的传输,且暴露出更多的催化活性位点,如纳米化等途径可有效降低催化剂材料尺寸,增大比表面积并暴露活性原子。然而,当前 HEA 制造工艺,如电弧熔化、激光熔化等,往往趋向于制造大的块状材料,比表面积有限,与催化对材料结构的需求不匹配,因此现阶段亟需开发新型 HEA 制备工艺。近年来,研究人员已开展大量关于电催化用纳米化 HEA 的制备方法研究,并在催化领域取得了较大进展,具体方法将于第 3 节详细讨论。

2.2 组分调控

通过合理调整 HEA 的组成,有可能获得具有较高催化活性的 HEA 基催化剂。HEA 催化剂表面不同原子排列可以提供与反应物和中间体的吸附、活化和转化相关的多种活性位点,而通过合理选择合金成分,可实现关键中间体在催化剂表面的吸附能调节,从而提升催化剂的活性[38]。如 Yao 等[39]报道了 CuNiMoFe HEA 作为电催化析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)的多位点高效电催化剂。理论计算结果表明,CuNi 合金中 Fe、Mo 等元素的添加及各组元间的协同作用,将水解离能垒由 1.1 eV 降低到 0.52 eV(图 1a),证明通过合理配置 HEA 电催化剂组分来调节中间物种吸附能进而加速催化反应的有效性。

2.3 应变工程

由于组成元素的晶格参数不同,以多组分元素和固溶体合金为特征的 HEA 中经常存在晶格畸变,且诱导的晶格应变可进一步通过热处理、掺杂、外应力等方式进行调控。电催化理论一般认为金属 d 带中心与反应过程中催化剂表面关键中间体的吸附能垒密切相关[35]。在无应变情况下,d 带中心主要受中心金属原子本征特性及其局部配位环境影响;当存在应变时,由于局部环境的改变,d 带中心会随之变化,拉伸应变会降低配位数,导致带宽降低、d 带中心上移,而压缩应变反之,会增加带宽并使得 d 带中心下移,进而削弱中间体结合能 (图 1b)。而 HEA 中不同的金属成分有助于改变活性组分 d 带中心的位置,从而调节关键中间体的结合能,进而影响催化性能。如 Wang 等[40]报道了基于热处理的应变工程策略,发现 700 ℃热处理后的 PtFeCoNiCu HEA 表现出更高的压缩应变水平,进而具有优于贵金属 Pt/C 催化剂的甲醇氧化电催化活性(图 1c)。

2.4 缺陷工程

在理想完整的晶体中,原子按一定次序严格地处在空间有规则的周期性阵点上,但在实际晶体中,由于晶体生长、原子热运动及其它条件的影响,原子的排列不可能那样完整和规则,会不可避免地产生晶格畸变,进而改变材料的电子结构[41]。而在电催化领域,缺陷由于自由能过高而处于热力学不稳定状态,更容易吸附反应物而成为催化活性位点。因此,近年来,缺陷工程已发展成为优化催化剂电子结构和吸附行为、提高其活性和稳定性的有效策略[42-43]。如 Wei 等[44]将制备出的非晶态 FeCoNiPB HEA 薄带经酸蚀处理后,得到具有丰富缺陷结构(晶格畸变、空位缺陷和不连续的结晶条纹) 的 FeCoNiPB/$(FeCoNi)_3O_{4-x}$ 复合纳米粒子(nanoparticles, NPs),与未经酸蚀的样品相比表现出提升的析氧反应活性(图 1d)。

3 电催化用高熵合金的制备策略

高效可控地合成 HEA 基材料是其用于电催化领域的基础。合理的制备策略能提高 HEA 基材料的比表面积并暴露更多活性位点,提升电催化性能。随着对 HEA 基电催化材料研究的不断深入,在构建三维纳米孔状结构以及制备纳米尺度的 HEA 颗粒方面取得了较大的进展。以下将具体介绍近年来电催化用 HEA 基材料制备方法的发展、不同制备方法的特征以及所制备 HEA 基材料的基本特征。

3.1 自支撑高熵合金的制备

熔融合金化策略[45-46]是制备 HEA 最初始和最常见的方法,包括真空感应熔炼、真空电弧熔炼和真空等离子体束熔炼等。Zhang 等[47]设计并报道了将电

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

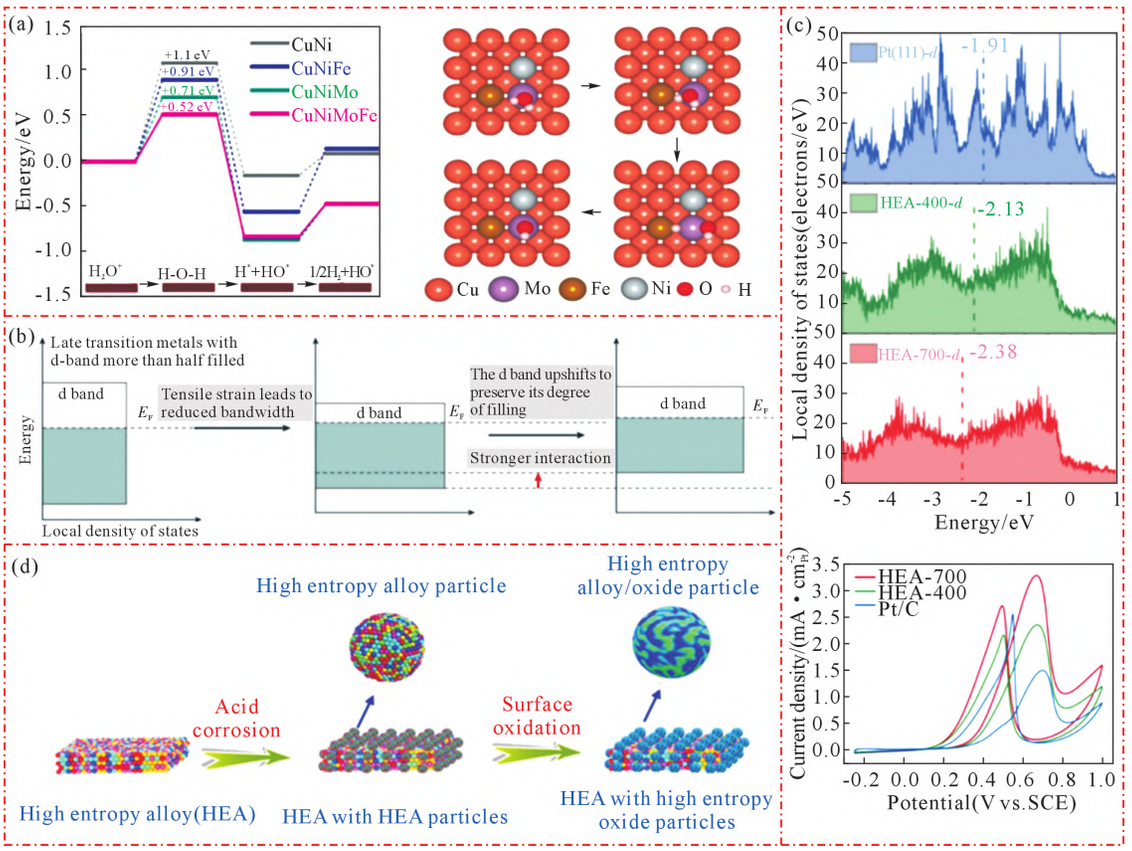

图 1　高熵合金电催化材料的设计策略：(a) 组分调控。HER 反应能垒图及反应中间体(H_2O 到 H* 和 HO*)在 CuNiMoFe HEA 表面的吸附变化，(b) 应变工程。拉伸应变与 d 带中心之间的关系，(c) 不同热处理温度诱导的应变及其 d 带中心及不同热处理样品的 MOR 活性，(d)缺陷工程。富缺陷结构的 HEA 复合材料合成工艺示意图[35,39-40,44]

Fig.1　Design strategy of high entropy alloy electrocatalytic materials: (a) component regulation. HER reaction energy barrier diagram and the adsorption changes of reaction intermediates (H_2O to H* and HO*) on the surface of CuNiMoFe HEA, (b) strain engineering. The relationship between tensile strain and the center of the d-band, (c) strain induced by different heat treatment temperatures and their d-band centers, and MOR activity of different heat-treated samples, (d) defect engineering. Schematic diagram of the synthesis process for HEA composite materials with rich defect structures[35,39-40,44]

弧熔炼和退火工艺相结合，经过多次轧制制成块状耐腐蚀 HEA($Ni_{20}Fe_{20}Mo_{10}Co_{35}Cr_{15}$)自支撑电极，重点研究了相结构对电催化性能的影响。机械合金化[48-49]是将不同纯金属粉末按比例混合，在高能行星球磨机中钢球的强烈碰撞和搅拌下进行反复的冷焊、铣削和再焊接以获得 HEA 粉末的方法。Ma 等[50]将机械合金化与火花等离子体烧结相结合，制备了用于HER 的自支撑 CoCrFeNiAl HEA 电催化电极(图 2a)。

3.2　脱合金高熵合金的制备

然而，通过熔融合金化合成的 HEA 通常具有小的比表面积、较差的孔结构和惰性表面，不利于电催化反应的进行。而多孔结构[51]具有密度小、比表面积大等优点，可增加电极与电解液间的界面接触面积，提供大量的氧化还原反应活性位点，并缩短反应物和电荷的传输路径，加快电化学反应中的质量扩散和电荷转移过程[52-54]，同时多孔结构有利于形成气体的释放[55]，从多个方面加速反应过程的进行。纳米级多孔 HEA 的制备通常采用脱合金策略，该策略一般对合金材料进行简单的酸浸或碱浸以去除合金中的某一元素，进而形成多孔结构。Qiu 等[56]通过熔融纺丝加脱合金法制备了一系列用于电催化用纳米结构 HEA，包括五元纳米多孔 AlNiCoFeX (X=Mo、Nb、Cr)催化剂，韧带尺寸为 2~3 nm 的六元纳米多孔 AlNiCuPtPdAu[57]，低 Ir 含量的纳米多孔 AlNiCoIrMo 催化剂[58]，以及具有低贵金属含量的 AlNiCoRuMo 纳米线[59](图 2(b~c))。与 Qiu 等采用的脱合金成分及介质不同，Yang 等[60]将熔融纺丝和脱合金工艺结合并使用 HNO_3 去除了多余的 Cu 元素，得到具有 69.5 m^2/g 的高比表面积的纳米多孔 $Cu_{30}Au_{23}Pt_{22}Pd_{25}$ 合金。此外，本团队将共晶双相 HEA 设计[61]与脱合金策略[62]相结合，使用 HCl 选择性蚀刻掉富铝 B2 相，形成三维纳米孔状结构(AlCrFeCoNiW HEA)，并用作电解水的双功能多孔 HEA 电极(图 2d)。进一步对去合金化后的 HEA 进行应变工程处理[63]，制备出杂原子载荷和晶格应变均可调谐的 P 掺杂 HEA 多孔电极。XRD 图像表明掺 P 后主峰位向低角度偏移，这表明 HEA 晶格内部发生拉伸

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

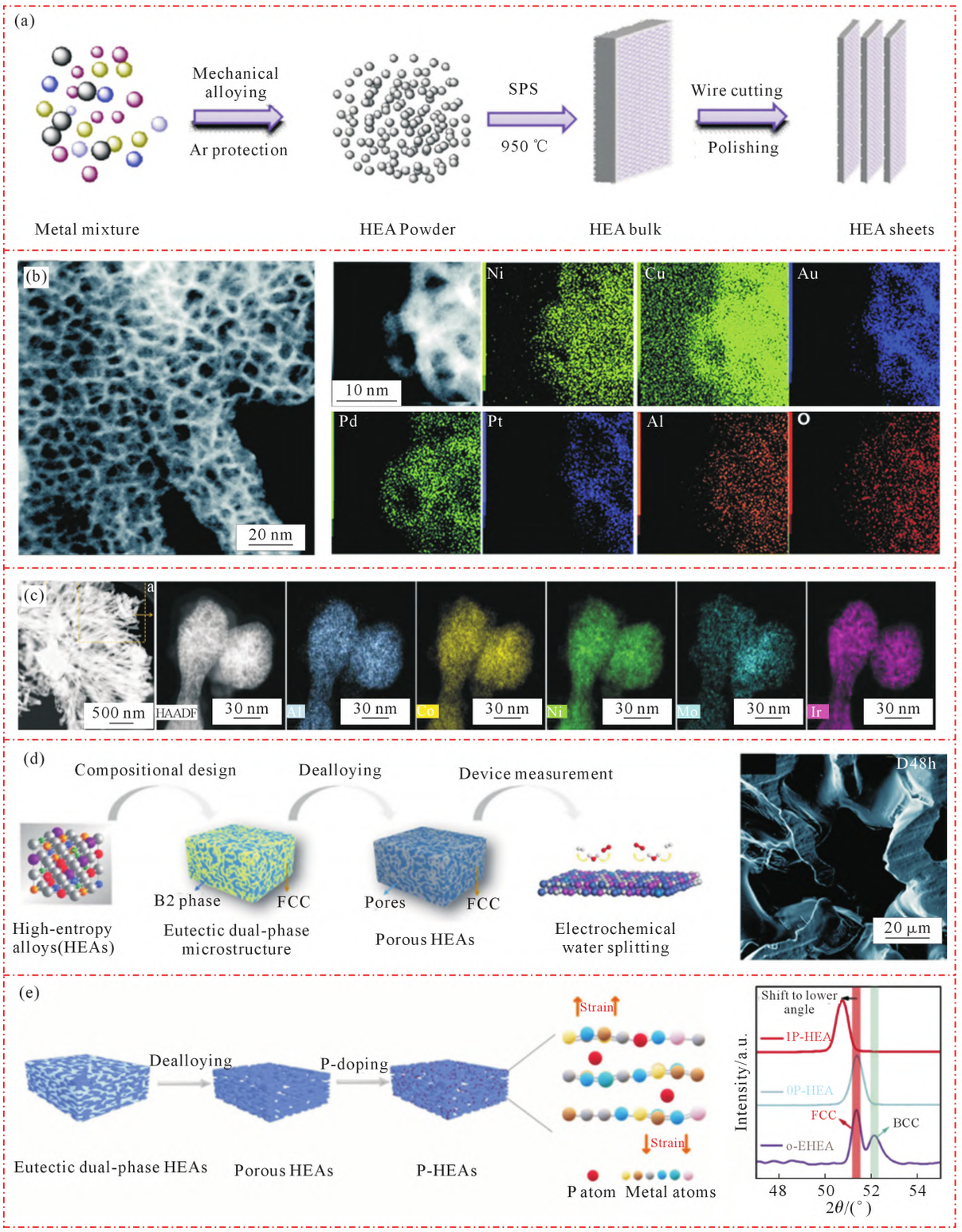

图 2 自支撑及脱合金高熵合金的制备:(a) 机械合金化和放电等离子烧结复合制备 CoCrFeNiAl HEA 板材工艺示意图,(b) 使用合金熔化、快速冷却和去合金化制备的纳米多孔 AlNiCuPtPdAu HEA 的 STEM-EDS 图谱,(c) 铝基前驱体合金合金化五元纳米多孔 AlNiCoIrMo HEA 的 STEM-EDS 图谱,(d) 电化学水分解多孔 HEA 设计方案及脱合金化制备出多孔 HEA 的 SEM 图像,(e) P-HEA 合成及晶格应变诱导方案及共晶 HEA(EHEA)、多孔 0P-HEA 和 1P-HEA 的部分 X 射线衍射图谱[50,57-58,62-63]

Fig.2 Synthesis of self-supporting and dealloying high-entropy alloys: (a) schematic illustration of the fabrication process of CoCrFeNiAl HEA sheets by mechanical alloying and spark plasma sintering consolidation, (b) STEM-EDS mapping of senary nanoporous AlNiCuPtPdAu HEA prepared by combining scalable alloying melting, fast cooling, and dealloying, (c) STEM-EDS mapping of quinary nanoporous AlNiCoIrMo HEA by dealloying predesigned Al-based precursor alloys, (d) schematic of the design of porous high-entropy alloys for electrochemical water splitting and SEM image of porous high entropy alloys prepared via the dealloying strategy, (e) schematic for synthesizing the P-HEA and inducing lattice strain, and partial XRD patterns of the eutectic high-entropy alloys (EHEA), 0P-HEA, and 1P-HEA[50,57-58,62-63]

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

应变。因此，P原子掺杂可调整HEA的固有电子结构并提高HEA的催化性能(图2e)。

3.3 高熵合金纳米粒子的制备

高熵合金纳米粒子相比于HEA块材，具有更显著的纳米尺寸效应、增大的比表面积和丰富的界面结构，同时由于其组成的灵活性使催化活性和选择性的微调成为可能，且高熵效应使催化剂在极端条件下也能保持结构稳定。此外，HEA NPs中的多元素协同作用提供了多种电化学吸附位点，这对于多步串联反应或需要多功能催化剂的反应十分重要。近年来已经发展了许多可控合成HEA NPs的策略，如碳热冲击、溅射沉积、电沉积、湿化学合成、移动热床分解、溶剂热策略等。

(1)碳热冲击合成策略(carbonthermal shock synthesis, CTS)　2018年，Yao等[64]首次提出利用CTS技术在碳纳米纤维(carbon nanofiber, CNF)载体上将多达8种不同元素合金化成HEA NPs的通用路线。简言之，通过将金属盐溶液加载到CNF载体上并连接电脉冲装置，在Ar气氛下通过焦耳效应闪速加热(~10^5 K/s)至2 000 K左右，持续55 ms，随后快速冷却(~10^5 K/s)10 ms，使得CNF载体上的微前体盐颗粒被原位转化为均匀分散的NPs(图3a)。CTS技术具有通用性、可调性和潜在的可扩展性。CTS方法的最高温度(2 000~3 000 K)高于所有常见金属盐的分解温度，可促进金属组合的均匀混合，且精确控制冲击参数能有效地调整颗粒大小、分散性以及最终结构，由于其加工参数易于调节，使大规模生产纳米粒子成为可能。

(2)溅射沉积策略　溅射沉积是一种在基材上沉积纳米粒子或薄膜的技术，其将氩气作为溅射气体引入腔室，电离后在电场力的作用下用Ar离子轰击靶表面，同时，目标材料的表面原子被激发，与目标分离，并组装在衬底上，形成所需的各种材料。其优点是可以精确地调节HEA的组成和均匀性，并通过调节靶成分、沉积速率、衬底温度等灵活地调节制备材料的类型。Tsai等[65]采用射频溅射沉积法在非催化气体扩散电极上制备了多元素$Pt_{50}Fe_{10}Co_{10}Ni_{10}$-$Cu_{10}Ag_8$ NPs，并首次应用于直接甲醇燃料电池。但其所制备HEA贵金属含量高，为了降低原材料成本，Löffler等[66]将目标元素靶材溅射到离子液体中，使金属原子在离子液体中成核并生长，合成相应的HEA NPs。此外，他们通过调整溅射沉积速度来改变HEA NPs的元素组成，合成了一系列的CrMnFeCoNi HEA NPs(图3b)。

(3)电沉积策略　受Hu等[64,84-85]工作的启发，Glasscott等[67]报道了一种基于纳米液滴调控的电沉积策略合成高熵金属玻璃的方法。多种金属盐被填充在单个纳米水滴并悬浮于有机溶液中，当施加最小背景电流时，纳米液滴与超微电极(ultramicroelectrodes, UMEs)发生碰撞(图3c)，使纳米液滴中的金属盐前驱体在100 ms内发生电解并沉积，这与碳热冲击合成的时间尺度相似。最终这种策略可合成多达八种主要金属元素的无序无定型的高熵金属玻璃，同时能够保持对元素化学计量的精确控制。

(4)移动热床分解策略(fast moving bed pyrolysis method, FMBP) HEA NPs由于高的比表面积和强的界面效应等而表现出优异的催化性能。在工业应用中，如何将HEA NPs更好地分散在颗粒载体(如沸石、碳材料和γ-Al_2O_3)上非常关键[68-70]。Gao等[71]报道的FMBP策略很好地解决了该问题(图3d)，该策略被应用于合成超小且均匀分散的HEA NPs。在合成过程中陶瓷舟皿中的金属前体以20 cm/s的速度被输送到管式炉的加热区(~920 K)，并在5 s内快速加热到923 K，与固定床热解方法[68-69]相比，FMBP方法实现了混合金属前体的同时热解，并制备出超小且高度分散的HEA NPs。

(5)超声辅助湿化学策略　传统的湿化学法[72-73]合成纳米粒子是由金属离子在低于300 ℃下通过化学还原剂和加热方法共还原得到[74-75]，纳米粒子的生成主要是由金属之间焓的相互作用驱动，这限制了该方法合成纳米粒子的能力。Liu等[76]报道了一种简便的超声辅助湿化学法(图3e)，在合成时进行超声波照射产生声空化现象，即在极短时间范围内引起局部微观区域温度及压力的迅速升高，这加速了金属离子的共还原并驱动产物生长到熵最大化状态，制备出三元PtAuPd、四元PtAuPdRh和五元PtAuPdRhRu HEA NPs。

(6)溶剂热策略　溶剂热法是在水热法的基础上发展起来的制备尺寸和形态可控的功能型HEA最常见且有效的合成途径之一[77]。该策略选用有机或非水性溶剂，在一定温度和压力下，在密闭系统如高压釜中进行原始混合物的反应及晶体生长。通过调节金属前驱体、还原剂、表面活性剂的种类、反应温度和时间，可得到组成、形貌、结构、晶相等可控的HEA。Bondesgaard等[78]提出了一种简单通用的溶剂热合成HEA NPs的方法。以贵金属乙酰丙酮为前驱体，以丙酮-乙醇混合物为溶剂，通过低温溶剂热在200 ℃高压釜下4~24 h合成，获得了双金属、四元及五元合金纳米粒子，且其组成在较大空间范围内可调。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

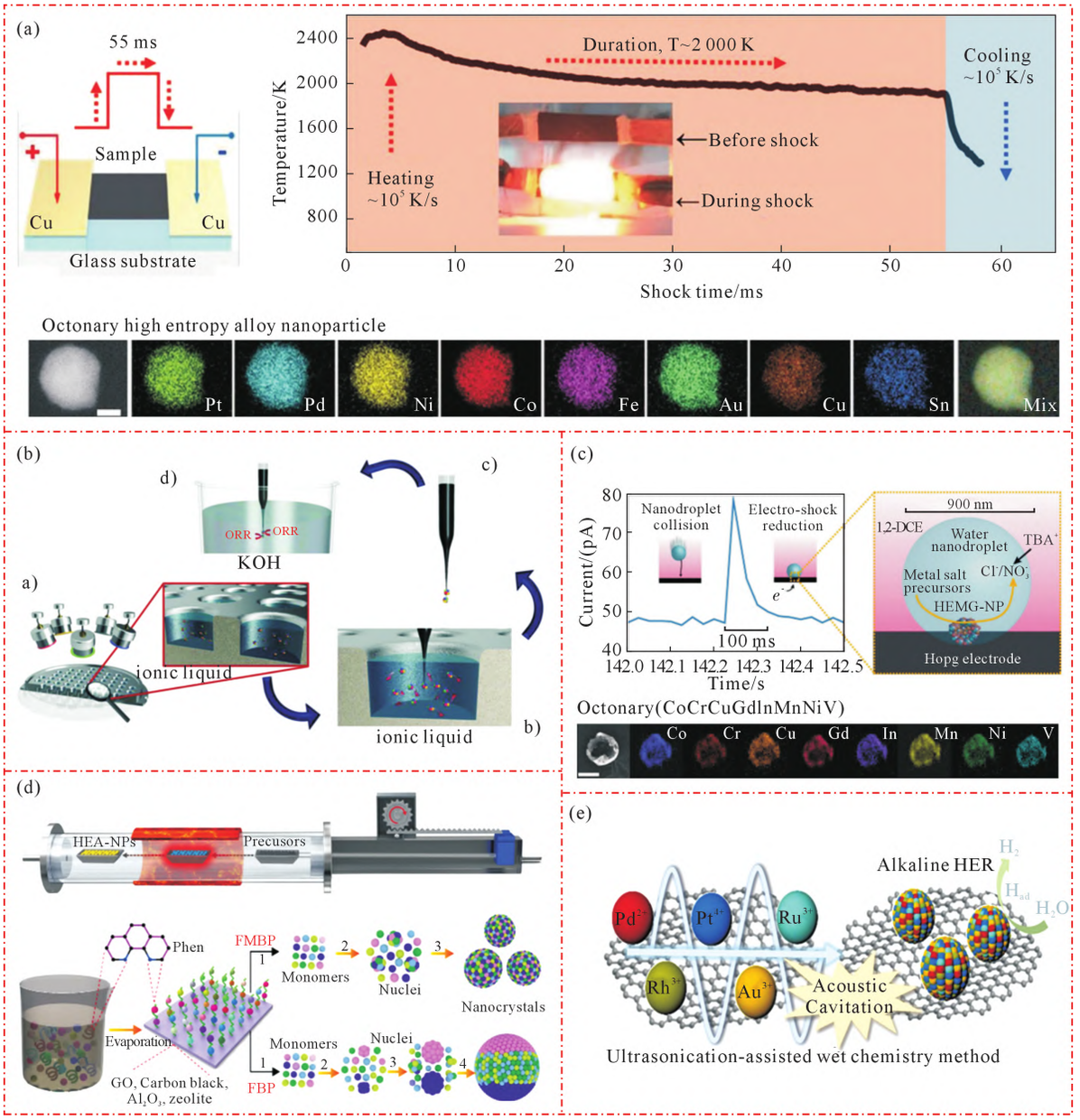

图 3 高熵合金纳米粒子的制备策略:(a) 碳热冲击法的制备过程示意图,温度随时间的实时变化曲线及所制备八元 HEA NPs 的 STEM-EDS 图像(比例尺:10 nm),(b) 基于共溅射策略在离子液体介质中合成 HEA NPs 的制备方法示意图,(c) 基于电沉积策略利用纳米液滴调控合成 HEA NPs 的方法和机理示意图及所制备八元 HEA NPs 的 STEM-EDS 图像(比例尺:500 nm),(d) 移动热床分解策略合成 HEA NPs 的装置示意图及工艺流程图,(e) 超声辅助湿化学法合成 HEA 催化剂及其 HER 应用示意图[64,66-67,71,76]

Fig.3 Synthesis strategy of high-entropy alloy nanoparticles: (a) preparation process of the carbon-thermal shock method, real-time change curve of temperature over time and elemental mapping images of a high-entropy alloy nanoparticle with eight principal elements (scale bar: 10 nm), (b) strategy for the evaluation of HEA NPs by means of combinatorial co-sputtering into an ionic liquid, (c) electrochemical method for preparing HEA NPs and mechanism diagram of the HEA nanoparticle formation process, and STEM-EDS images of CoCrCuGdlnMnNiV HEA NPs (scale bar: 500 nm), (d) schematic illustrations of the FMBP setup and strategy for HEA NPs synthesis, (e) schematic illustration of ultrasonication-assisted wet chemistry synthesis catalysts and their application in HER[64,66-67,71,76]

3.4 不同制备方法的对比

机械合金化和熔融合金化作为传统的合金制备方法,其优点是所需设备简单、制备工艺成熟且成本相对较低,但机械合金化方法制备的 HEA 尺寸均匀性和表面形貌难以控制,而熔融合金化所制备出的材料比表面积有限,无法满足高活性催化剂的要求。基于脱合金方法制备的多孔 HEA 基催化剂可有效解决该问题,所制备材料的特点是具有更大的比表面积以及更多的活性位点,并且将传统合金化与脱合金方法相结合,制备出的 HEA 基催化剂能够达到克甚至千克级,更适合工业应用。CTS 方法是制备成分可控、尺寸超小高熵合金纳米粒子的新途径,适用于多种金属元素。然而碳作为 CTS 法在合成过程中的必然载体,底物的适用性不够广泛,且

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

该方法的产量较低，幸运的是大多数工业金属催化剂也负载在碳载体上，如果CTS技术能显著提高HEA的产率，该合成方法将有效促进HEA基催化剂在工业上的应用。溅射沉积可以很好地调节HEA的尺寸，且该方法适用于各种衬底，有助于非粉体型自支撑HEA的制备，其缺点是需要沉积设备和超高真空条件，增加了成本。超声辅助湿化学法通过添加不同的金属前驱体制备HEA，操作较为简便，也可在室温下实现HEA在不同衬底上的有效负载。溶剂热合成法(油胺、多元醇)的优点是适用于多种金属元素，成本较低，所制备HEA结晶度好、缺陷少，且在溶剂中更容易实现不同形貌及相结构纳米尺度高熵合金材料的调控，但合成效率和产率有待进一步提高。快速移动床热解法可在碳材料、沸石、γ-Al_2O_3等多种载体上制备超小且分布均匀的高熵合金纳米粒子，但该方法温度高热冲大，对设备要求较高。电化学沉积法的制备工艺及设备较为简单，成本较低，前驱体易获取，而且可通过改变电沉积参数调整组成与结构等，其缺点是电沉积过程中电压和电流可能不稳定，导致纳米材料元素分布不均匀，影响性能。综上所述，不同方法所制备高熵合金材料具有不同的组成、形貌、结构、载体特点，对环境和设备的要求也不尽相同，应根据特定应用场景及工况条件选择适宜的材料体系及制备方法。

4 电催化用高熵合金的应用及催化性能

与传统的单金属及二元合金相比，HEA可提供大量可调节的表面状态作为新的活性位点，在优化反应物分子和中间体的吸附能方面表现出显著的可能性，最终赋予其优异的电催化性能[24-25]。此外，高熵效应和缓慢扩散效应也可以增强其长期稳定性[47]，满足实际应用需求。目前将HEA应用于电催化领域主要包括以下典型电化学反应。

4.1 氢析出反应

氢能被认为是最有前途的清洁能源之一，而电催化裂解水是非常重要的产氢方式[26]。Pt基催化剂由于其低的过电位和小的Tafel斜率在电催化产氢过程中表现优异，但它的商业化过程受到稀有储量和高价格的限制[10,26]。因此，设计和开发具有高HER活性和丰富原材料储量的低成本替代催化剂十分关键。

Zhang等[47]使用传统的熔融合金化以及退火工艺将块状HEA轧制成自支撑电极，并将其应用于酸性及碱性环境中的HER，均表现出一定的催化性，更重要的是表现出超高的耐久性。但如前所述，电催化性能与比表面积密切相关，为了暴露块状HEA表面更多活性位点，本团队结合共晶双相结构设计[61]和酸性选择性刻蚀策略[62]，制备出具有良好碱性HER催化性能的多孔HEA，电流密度达到10 mA/cm^{2}过电位仅需101 mV(图4a)；并进一步结合P掺杂诱导的应变工程[63]，将HEA电催化HER性能进一步提升，10 mA/cm^{2}的电流密度仅需70 mV的低过电位，且在模拟工业条件下，将其作为双功能催化剂实现了超高电流密度(2 A/cm^2)下电解槽的持续稳定运行(图4b)。除块状HEA多孔化外，纳米结构的HEA NPs由于其丰富的比表面积和可控的组成形貌等也得到广泛的关注。Feng等[79]通过将5种金属盐在Ar气条件下共还原并退火，合成了超小的(~2 nm) NiCoFePtRh HEA NPs并用于酸性条件的HER，在-0.05 V(相对于可逆氢电极)条件下，该催化剂的质量活性高达28.3 A/mg，分别是商业Pt/C (0.70 A/mg)和Rh/C (0.38 A/mg)的40.4和74.5倍，且在酸性条件下进行10 000次循环伏安测试后得到的极化曲线没有任何偏移，表现出极强的酸性稳定性(图4c)。

HER的反应路径在不同催化剂表面各异，在酸性和碱性介质中也不尽相同。但在两种环境中，第一步都是Volmer反应，电子在转移到催化剂表面时与水分子或H^+相互作用形成*H，而适当的*H吸附能在HER反应中起重要作用。因此，在设计HER用HEA基电催化剂时，通过合理的元素选择，提供可以结合OH^-进行水解的独立亲氧位点，可以极大地促进*H生成，从而改善Volmer步骤的动力学[80]。此外，得益于HEA丰富活性位点的特性，可通过机器学习、DFT计算等辅助设计方法确定合理的成分以克服不同中间体在单个活性位点上难以平衡的问题[81]，实现高效HER。

4.2 氧析出反应

氧析出反应(oxygen evolution reaction, OER)是金属-空气电池和水裂解过程的关键半反应，由于这是一个复杂的四电子/四质子反应过程，导致其动力学过程十分缓慢。目前最先进的OER电催化剂是Ir和Ru金属以及它们相应的氧化物，然而这些材料的高昂价格严重限制了它们在水分解和金属-空气电池中的实际应用[34,82-83]。因此，迫切需要低成本、多位点且高活性的OER电催化剂。而HEA材料本身具有多组分且多位点的特性，通过合理的元素选择和调节，HEA材料有望表现出优异的OER活性。

Ir的合金化策略可有效降低OER催化剂的成本，此外，具有独特电子结构的合金的协同效应有可能提高本征电催化活性。Jin等[58]探索了纳米多孔Ir基

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

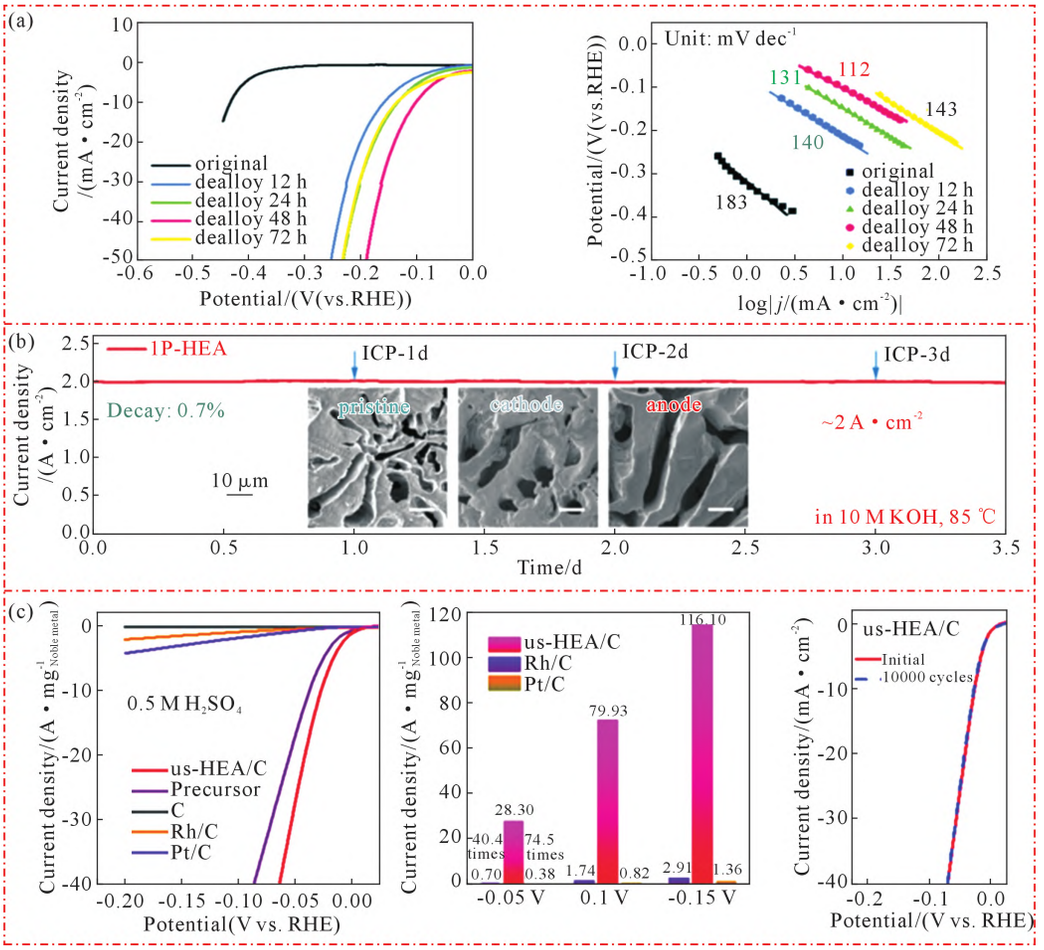

图 4 高熵合金电催化 HER 性能:(a) HEA 在原始状态和脱合金化后不同时间的 LSV 曲线及不同脱合金时间 HEA 的 Tafel 斜率,(b) 工业电流密度(~2 A·cm^{-2})下的长期电流时间–电流曲线,插图为 1P-HEA 电极长期稳定性试验前后的 SEM 图像,(c) 贵金属质量载荷归一化不同样品的 HER 极化曲线, 不同电位下不同样品质量活性的定量比较及电位循环 10 000 前后 us-HEA/C 的 LSV 极化曲线[62-63,79]

Fig.4 HER performance of high-entropy alloy electrocatalysis: (a) LSV curves for HEA in the original state and after dealloying for different durations, and Tafel plots of HEA at different dealloying time, (b) long-term amperometric *i-t* curve at an industrial current density (~2 A·cm^{-2}). The insets are the SEM images of the 1P-HEA electrodes before and after the long-term stability test, (c) noble-metal mass loading normalized HER polarization curves of different samples, quantitative comparisons of the mass activities of different samples and LSV polarization curve of us-HEA/C before and after 10 000 CV cycles[62-63,79]

五元 AlNiCoIrX(X=Mo/Cu/Cr/V/Nb) HEA 库,应用于酸性环境中均表现出优异的 OER 性能。当元素组成为 AlNiCoIrMo 时, 该催化剂获得了最佳的电催化活性,将其做为双功能催化剂组装电解槽,其性能优于商用 Pt/C-IrO_2 电解槽 (图 5a)。纳米多孔 HEA 具有较高的催化活性, 一方面是多孔结构有利于气体在表面的输送, 另一方面是表面形成的氧化物 / 氢氧化物在 OER 过程中吸附并稳定了大量的活性中间体。同时为了探究无贵金属的多孔 HEA 体系并证明多元合金体系的潜在优势,Qiu 等[56]将前驱体合金设计与脱合金策略相结合, 制备出表面覆有高熵(氧)氢氧化物的纳米多孔 HEA 并用于 OER 反应,其中 AlNiCoFeX (X=Mo/Nb/Cr)组合的 OER 活性最高,且与三元和四元 HEA 相比,五元 HEA 的形成大大提高了电化学循环稳定性(图 5b)。

OER 过程涉及多种中间体(*O、*OH、*OOH)在催化剂表面的吸附和反应, 因此在设计 OER 用 HEA 基电催化剂上,应结合反应机理,优化不同反应中间体的结合能以提高整体催化活性。例如,W、Fe 和 Co 的协同作用可以调节局部配位环境和电子结构,从而优化中间体的结合能[84],还可通过引入质子供体–受体,优化催化剂表面反应活性,降低反应理论过电位[85]。此外,降低 OER 电催化剂的高成本是实现大规模商业应用的关键问题之一, 在 HEA 电催化剂中引入过渡金属元素(Fe、Co、Ni 等)不仅有利于降低催化剂成本, 而且有利于构建不同元素间的协同作用。更重要的是过渡金属元素易氧化,这有助于反应时催化剂表面金属氧化物/氢氧化物的原位构建,其可作为高效 OER 活性位点增强反应动力学及稳定性[86]。

4.3 氧还原反应

氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)反

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

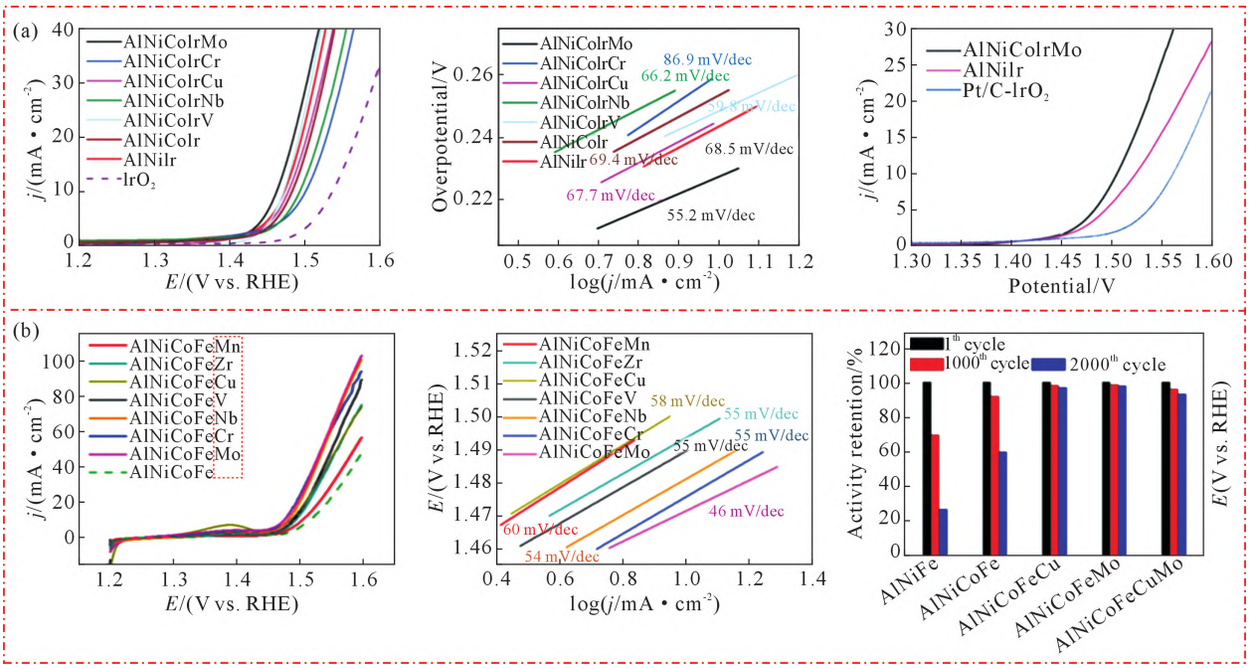

图 5 高熵合金电催化 OER 性能：(a) 不同 AlCoNiIr 基 HEA 和 IrO_2 在 0.5 M H_2SO_4 溶液中的 OER 极化曲线，Tafel 图及全解水 LSV 曲线，(b) 不同 AlNiCoFe 基 HEA 的 OER 极化曲线，Tafel 图及不同组元合金在不同 CV 循环后催化活性对比[56,58]

Fig.5 OER performance of high-entropy alloy electrocatalysis: (a) OER polarization curves of different AlCoNiIr-based HEAs and IrO_2 in 0.5 M H_2SO_4, Tafel plot and LSV curves of overall water splitting, (b) OER polarization curves of different AlNiCoFe-based HEA, Tafel plot and comparison of the catalytic activity of different component alloys after different CV cycles[56,58]

应是燃料电池和金属–空气电池中的关键反应，作为 OER 的逆反应，ORR 动力学反应过程仍十分缓慢。ORR 的机制主要为以下两种[87]：①直接四电子机制，即将 O_2 直接还原为 H_2O，不产生过氧化氢(H_2O_2)中间体；②双电子途径，即 O_2 通过 H_2O_2 还原为 H_2O。2004 年，Nørskov 等[88]通过 DFT 计算，得到 O* 结合能 (ΔE_o) 的函数并以此来表征不同金属的 ORR 活性，如图 6(a)所示。对于火山图左侧的纯金属，其电催化 ORR 活性随着 ΔE_o 的增加而提高；相反，火山图右侧的纯金属 ORR 活性随着 ΔE_o 的增加而逐渐减弱；说明催化剂与吸附的反应物、中间体和产物之间的结合强度越适中，ORR 活性越好。因此，Pt 被认为是 ORR 的最佳电催化剂，但高成本是其商业化的主要障碍之一，寻找能替代或降低 Pt 含量的高性能电催化剂成为研究的重点。而 HEA 具有多元素多活性位点的特性，可覆盖较大的吸附能范围。

为了加速 HEA 纳米材料的发现，Yao 等[89]设计了超细均匀多金属纳米团簇的高通量合成，用于开发 ORR 的 HEA 电催化剂，该方法制备的 PtPdFeCoNi 催化剂在碱性介质表现出较低的过电位，具有良好的催化活性(图 6b)。他们还使用 CTS 技术将非催化元素掺入纳米合金[90]，发现能够显著提高ORR 性能，尤其是循环稳定性(图 6c)。为了降低催化剂的成本，Löffler 等[66]使用溅射沉积法合成了不含贵金属的 CrMnFeCoNi HEA NPs 催化剂并用于 ORR，表现出与商业 Pt/C 相当的催化活性，更重要的是从 HEA 中去除任一元素均会导致电催化活性显著降低(图 6d)，表明各元素协同作用的重要性。为了有效提高 ORR 催化剂的长期耐久性和稳定性，Yu 等[91]通过高温注射法合成了 PtPdFeCoNi HEA NPs 并用于 ORR。该催化剂提供了 1.23 $A\cdot mg_{Pt}^{-1}$ 的质量活性和 1.80 $mA\cdot cm_{Pt^2}^{-1}$ 的比活性，与商业 Pt/C 催化剂相比分别提高了 6.2 和 4.9 倍，且在 50 000 次加速耐久性试验中表现出超高的耐久性(图 6e)。

4.4 醇氧化反应

醇氧化反应分为甲醇氧化反应(methanol oxidation reaction, MOR)和乙醇氧化反应(ethanol oxidation reaction, EOR)，是甲醇燃料电池和乙醇燃料电池运行中的关键反应。甲(乙)醇燃料电池具有能量转换效率高、运输储存方便、环境友好等优点，是极具发展前景的清洁能源[92]。然而寻找高活性和高稳定性的阳极催化材料成为限制直接甲醇燃料电池(direct methanol fuel cell, DMFC)发展的关键因素之一[93]。然而在醇氧化过程中，有毒中间体 CO 的毒化限制了催化剂的发展[94]，如何提高阳极催化性能和长期稳定性成为该领域研究的重要问题。

Li 等[95]采用简单的常压低温油相法合成了均匀、超小(~ 3.4 nm)的 $Pt_{18}Ni_{26}Fe_{15}Co_{14}Cu_{27}$ HEA NPs，并用于碱性条件下的 MOR，与商业 Pt/C催化剂相比，HEA 催化剂表现出更高的活性和更低的起始电位。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

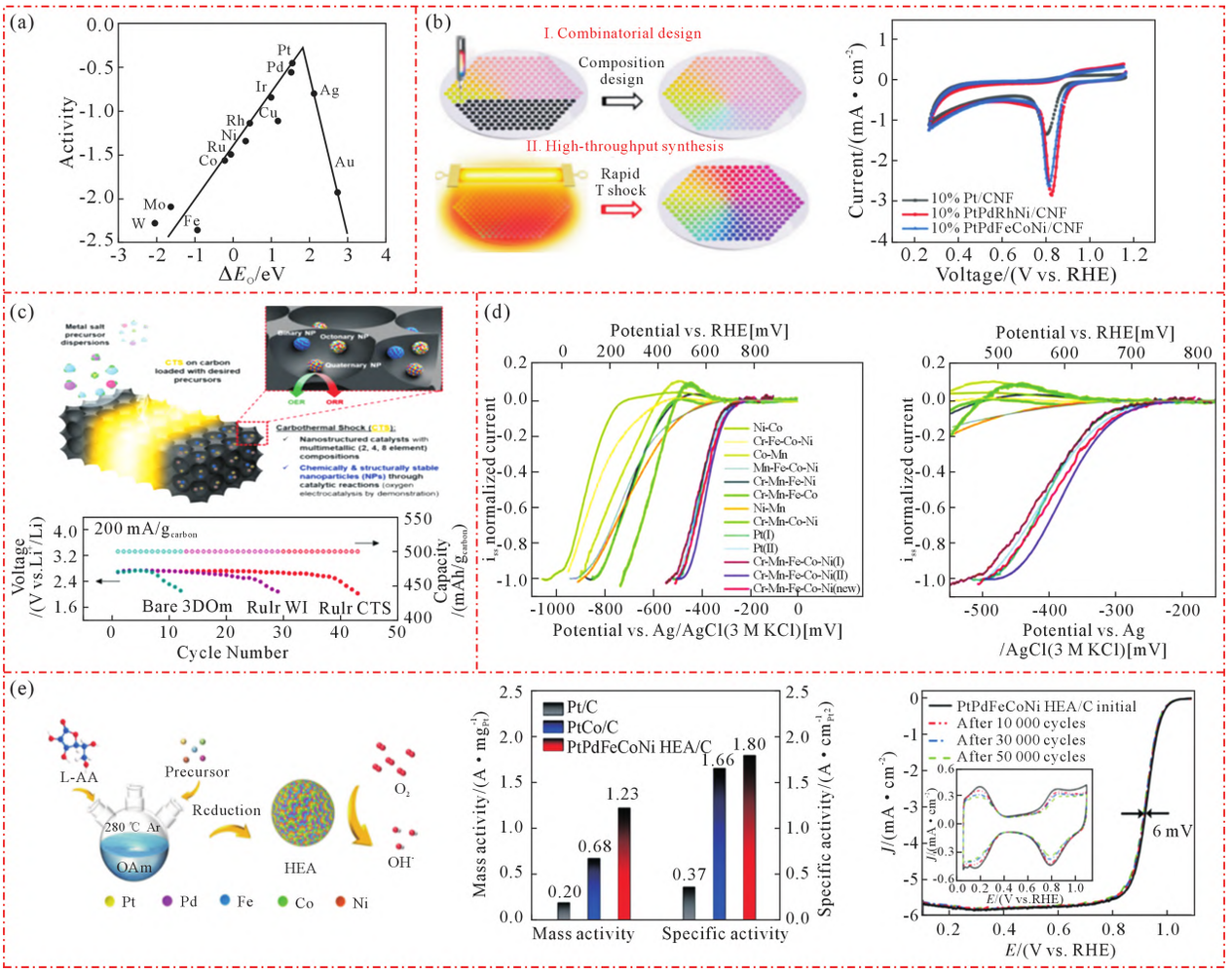

图 6 高熵合金电催化 ORR 性能及部分制备示意图:(a) 一系列纯金属的 ORR 活度与 O* 结合能的关系,(b) 高通量合成 ORR 催化剂示意图及三种样品的循环伏安图,显示在 ~0.8 V(扫描速率:10 mV·s^{-1})下有一个清晰的 ORR 峰,(c) CTS 法制备含非催化元素 NPs 示意图及循环性能测试图,(d) 不同元素组成的 HEA 催化剂 ORR 本征活性的比较,(e) 高温注射法合成 NPs 示意图,不同催化剂质量活性和比活性对比图及 PtPdFeCoNi/C 稳定性测试[66,88-91]

Fig.6 ORR performance of high entropy alloy electrocatalysis and synthesis diagram: (a) ORR activity for a series of pure metals plotted against O* binding energy, (b) schematic diagram of the high-throughput synthesis ORR catalyst and the cyclic voltammograms of the three samples, in which a clear ORR peak appears at ~0.8 V (scanning rate: 10 mV·s^{-1}) , (c) schematic diagram of NPs containing non catalytic elements prepared by the CTS method and cyclic performance testing, (d) comparison of the ORR intrinsic activity of HEA catalysts with different elemental compositions, (e) schematic diagram of high-temperature injection synthesis of NPs, comparison of mass activity and specific activity of different catalysts and PtPdFeCoNi/C stability test[66,88-91]

DFT 计算揭示了 HEA 有利于 CH_3OH 的吸附,使中间体得到有效氧化，导致中间体转变过程中具有最佳结合强度。反应路径和能垒图表明 HEA 可以通过优化多个中间体的吸附和电子转移途径来提高催化性能和稳定性，且 CO 的形成显示出更大的能垒,这解释了该催化剂优越的活性和耐用性(图 7a)。与 MOR 不同,EOR 是一个更复杂的反应，涉及 12个电子/12 个质子的转移以及多个脱氢和氧化步骤。Wu 等[96]用多元醇方法制备了 6 种铂族金属 (PGM RuRhPdOsIrPt)组成的 HEA NPs。与主流商用催化剂相比,该催化剂被证明能够有效催化 EOR,并实现更高的催化活性(图 7b)。且研究发现催化剂中的 Ru 和 Os 可以促进吸附的 CO 的进一步氧化,提高了稳定性;而 Ir 和 Rh 可以促使催化剂在低电位下脱氢和 C-C 裂解。这项工作表明,HEA 基电催化剂在复杂和多步反应中极具应用前景。

醇氧化过程涉及多种反应中间体的生成，但单元素贵金属催化剂容易受到 CO 中间产物的毒害而失活,因此在设计 HEA 基电催化剂时,应选择合适的金属元素(如 Pt、Pd 等),调整催化剂的电子结构并优化 d 带中心,促进催化剂活性位点与 CO、CH_x、CH_3CO^- 等反应中间体的结合,还应选择其他合适的元素(Ru 等),加速催化剂活性位点与 OH_{ad} 结合,促进 CO 的氧化,减弱对催化剂的毒害作用。此外,在醇氧化过程中存在 C-C 键的裂解,因此可选择特定的元素(如 Rh、Os 等)促进 C-C 键断裂[97]。综上,通过改变组成来调整表面金属位点的配位环境，平衡吸附位点上反应物和中间体的吸附能，将有望实现高

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

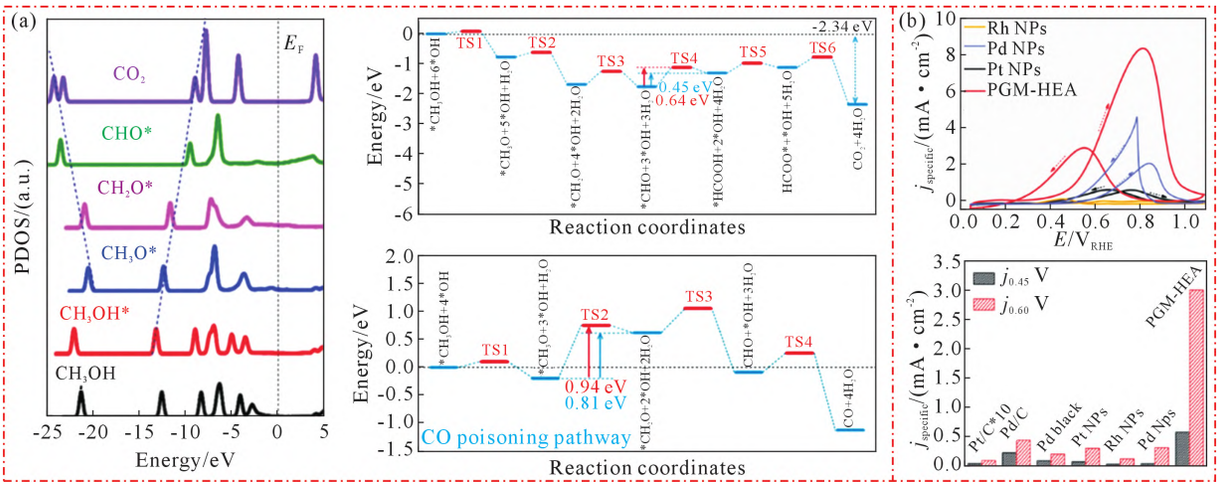

图 7 高熵合金电催化 AOR 机理及性能：(a) MOR 关键中间体的 PDOS 图，碱性 MOR 的能垒图及 CO 毒化的能垒图，(b) PGM-HEA 和所制备的单金属纳米粒子的 EOR $j_{specific}$ 的比较及在 0.45 和 0.6V 的正向扫描中 PGM-HEA 的 $j_{specific}$ 与单金属催化剂的 j 比值的比较[95-96]

Fig.7 AOR mechanism and performance of high-entropy alloy electrocatalysis: (a) the PDOS for the key intermediates of MOR, the energetic pathway of the alkaline MOR and the energetic pathway of CO poisoning, (b) comparison of the EOR $j_{specific}$ values of PGM-HEA with the as-prepared monometallic NPs and comparison of the $j_{specific}$ values of PGM-HEA at 0.45 and 0.6 V in the forward scan with those of the monometallic catalysts[95-96]

效稳定的 AOR。

4.5 二氧化碳还原反应

将二氧化碳转化为有价值的化学燃料，不仅为可再生能源的生产提供了一种可持续的方法，而且可缓减二氧化碳带来的温室效应。尽管通过电化学方式将 CO_2 还原为化学品和燃料为 CO_2 的转化提供了一条可持续途径，但二氧化碳还原反应(CO_2 reduction reaction, CO_2RR)高度依赖于高效且具有选择性的催化剂[98-100]。因此，制备高效的 CO_2RR 电催化剂已成为当前的研究热点。大量研究结果表明，在众多的金属元素催化剂中，Cu 基催化剂能够将 CO_2 还原并实现 C-C 耦合形成 C_{2+} 碳氢化合物，且 Cu对 *CO 具有负吸附能但对 *H 具有正吸附能，在还原过程中能够有效抑制副反应 H_2 的生成[98](图 8a)。

Nellaiappan 等[99]首次用 AuAgPtPdCu HEA NPs 作为 CO_2RR 催化剂，将 CO_2 转化为气态烃，并在低电位下获得约 100%的法拉第效率。DFT 计算结果表明，该催化剂具有降低的理论极限电势，这归因于 $*OCH_3$ 中间体的不稳定和 *O 中间体在催化剂表面的稳定。此外，CO 很难从催化剂表面解吸，导致 CO 法拉第效率远低于烃类产物，有助于提高催化剂的选择性 (图 8b)。为了获得高稳定性和高选择性的 CO_2RR 催化剂，Pedersen 等[100]将 DFT 与机器学习相结合，预测了无序 CoCuGaNiZn 和 AgAuCuPdPt HEA 表面上所有表面位点的 *CO 和 *H 吸附能。通过优化 HEA 中的组成元素及相应含量，有望获得高选择性和高稳定性的 CO_2RR 电催化剂。

4.6 氮还原反应

氨气是最有价值的化学原料之一，在工业和农业生产中发挥着至关重要的作用[101-102]。与传统热催化方法相比[103-104]，氮的电催化还原反应(nitrogen reduction reaction, NRR)可以在温和的条件下进行，并且 N_2 原料来源广泛，是一种实现氨气绿色合成的新工艺[105]。但由于 N_2 的高稳定性以及催化剂表面对氮的缓慢吸附，电催化 NRR 反应在热力学和动力学方面都面临着巨大的挑战；而且 HER 作为主要的竞争反应，大大降低了 NRR 的选择性和氨的生产速率，因此合成高效且具有选择性的电催化剂是 NRR 反应面临的挑战[106]。Zhang 等[107]在常压和低温条件下在油相中制备出具有小尺寸(~16 nm)和均匀性的新型 RuFeCoNiCu HEA NPs 并将其应用于 NRR。实验表明，在低过电势 0.05 V(相比可逆氢电极)下达到了 11.4 $\mu g \cdot h^{-1} \cdot cm^{-2}$ 的高 NH_3 产率，是目前报道的在 0.05 V 条件下 NH_3 产率最高的电催化剂，法拉第效率达 38.5%，并在长期稳定性测试中表现优异。理论计算表明相邻金属包围的 Fe 是 N_2 吸附和活化的最佳位点，Co-Cu 和 Ni-Ru 金属对在低过电位下都表现出优异的表面加氢能力(图 8c)。

电催化 NRR 反应的首要条件是 N_2 的吸附/活化，因此有效的电催化剂首先应该具有吸附氮分子的活性位点。氮分子在 Ru、Au、Fe、Rh、Mo 等金属上具有中等键合强度[108]，贵金属 Pt 和 Ir 虽然具有适当的氮结合能，但它们与氢的结合强度高于与氮的结合强度，这将导致竞争反应的进行[109]。因此在设计 NRR 用 HEA 基电催化剂时，需选择合适的组分，优化合金化后催化剂的电子结构和性能，促进反应物在其表面的吸附和活化。此外，还需考虑反应过程中催化剂表面的加氢、析氢反应的抑制等。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

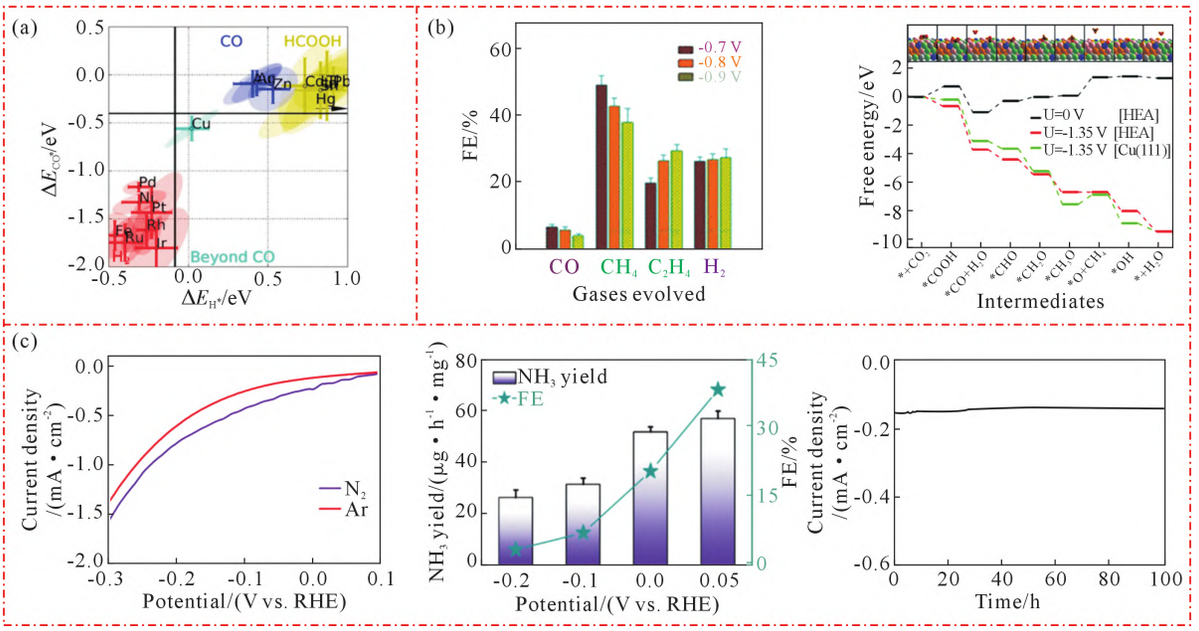

图 8 高熵合金电催化 CO_2RR、NRR 机理及性能：(a) CO_2 还原金属分类，(b) 含碳物质和氢气产物的法拉第效率的条形图及 AuAgPtPdCu HEA 表面上 CO_2RR 的自由能图，插图为 HEA 表面上所有中间体的优化结构，(c) RuFeCoNiCu/CP 在 N_2 和 Ar 饱和 0.1 M KOH 中的 LSV 曲线，RuFeCoNiCu HEA 的 NH_3 产率和法拉第效率及稳定性时间–电流曲线[98-99,107]

Fig.8 CO_2RR and NRR mechanism and performance of high-entropy alloy electrocatalysis: (a) CO_2 reduction metal classification, (b) bar diagram for the faradic efficiencies of their respective carbonaceous species and hydrogen gaseous products, and free-energy diagram of CO_2RR on the AuAgPtPdCu HEA surface with optimized structures of all of the intermediates on the HEA surface shown in the inset, (c) LSV curves of RuFeCoNiCu/CP in N_2- and Ar-saturated 0.1 M KOH, NH_3 yields and FEs at each given potential in 0.1 M KOH and time-dependent current density curve for RuFeCoNiCu HEA[98-99,107]

5 结论与展望

本综述系统地总结了近几年 HEA 在催化领域的研究进展。通过实验验证以及理论预测方法，HEA 已被证实在催化领域具有较大的应用潜力，在一些重要的电化学反应中表现出媲美商用贵金属催化剂的活性及稳定性。本综述总结了高熵合金用于电催化过程的优势，并提出了电催化用高熵合金的设计策略，同时对电催化用高熵合金的制备方法进行了总结，最后重点论述了高熵合金在不同电催化反应方面的应用。然而基于 HEA 的电催化研究才刚刚起步，在合成方法、催化反应、机理认识等方面还缺乏深入系统的研究，存在许多需要突破的难点。下面我们将对电催化用 HEA 面临的挑战及发展前景进行展望：

(1)就 HEA 的元素选择而言，尽管 HEA 的可调组成为高性能电催化剂的设计提供了广阔的空间，但基于现有的试错理论，仅通过实验方法获得高活性 HEA 电催化剂过程繁琐复杂，需耗费大量的时间和人力成本，效率较低。近年来，计算机辅助(DFT 计算、高通量、机器学习及其组合)的催化剂搜索及合理设计策略迅猛发展，在材料科学领域已获得了一定的进展，并逐步发展成为一种相对成熟的方法。进一步探索先进的计算机辅助预测方法，将有助于具有复杂组成的 HEA 电催化剂在催化性能提升方面的进展；同时通过第一性原理计算，系统地揭示不同元素在催化反应中的作用及其协同效应，将有助于理解 HEA 电催化剂的催化活性起源和工作机理。

(2)就 HEA 的合成方法而言，尽管目前已经报道了多种非热力学平衡态制备方法，并获得了纳米尺度的 HEA NPs，但合成过程通常需要严苛的条件，如高压、高温、惰性气氛保护等，且很难实现对所制备 HEA 在原子尺度的元素排列进行精确控制。因此，现阶段仍需开发新的合成路线来构建具有可控组成、晶型、尺寸、排列和原子尺度均匀性的 HEA。此外，在温和的条件下，大批量、高产率地可控制备出一系列高性能 HEA 仍是一项巨大的挑战，这对 HEA 作为多相催化剂在化工生产和环境保护中的实际应用将具有重要意义。

(3)就 HEA 催化机理的剖析而言，随着组份数量的增加，HEA 催化体系比单金属双金属催化剂复杂得多。因此，对 HEA 催化反应的理解还需借助更详尽的原位表征结果。利用原位表征技术可实时了解工况条件下的材料结构与组成、表面活性位点变化等信息，进而解析反应机理。例如，利用原位透射电镜和扫描电镜可观测 HEA 的生长过程或电化学反应过程中催化剂形貌、组成与晶体结构的变化；利用原位 X 射线光电子能谱和 X 射线吸收谱可提供

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

电催化过程中被测元素的组成、化学价态和电子结构等演变信息；利用原位拉曼光谱可提供与分子振动(如 C-C、C=C、N-O、C-H 等)相关的真实催化活性位点相关信息,进而有助于理解反应的具体路径。

参考文献:

[1] CHU S, CUI Y, LIU N. The path towards sustainable energy[J]. Nature Materials, 2017, 16: 16-22.

[2] YOU B, SUN Y J. Innovative strategies for electrocatalytic water splitting[J]. Accounts of Chemical Research, 2018, 51(7): 1571-1580.

[3] ZHENG Y, WANG J C, YU B, et al. A review of high temperature co-electrolysis of H_2O and CO_2 to produce sustainable fuels using solid oxide electrolysis cells (SOECs): Advanced materials and technology[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(5): 1427-1463.

[4] WANG J, GAO Y, KONG H, et al. Non-precious-metal catalysts for alkaline water electrolysis: Operando characterizations, theoretical calculations, and recent advances[J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(24): 9154-9196.

[5] ZAMAN S, HUANG L, DOUKA A I, et al. Oxygen reduction electrocatalysts toward practical fuel cells: Progress and perspectives [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60 (33): 17832-17852.

[6] DUBALE A A, ZHENG Y Y, WANG H L, et al. High-performance bismuth-doped nickel aerogel electrocatalyst for the methanol oxidation reaction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(33): 13891-13899.

[7] LI Y, WANG H H, PRIEST C, et al. Advanced electrocatalysis for energy and environmental sustainability via water and nitrogen reactions[J]. Advanced Materials, 2021, 33(6): 2000381.

[8] PAN J, XU Y Y, YANG H, et al. Advanced architectures and relatives of air electrodes in Zn-Air batteries[J]. Advanced Science, 2018, 5(4): 1700691.

[9] YANG D J, ZHANG L J, YAN X C, et al. Recent progress in oxygen electrocatalysts for zinc-air batteries[J]. Small Methods, 2017, 1 (12): 1700209.

[10] ZHANG J, WANG T, LIU P, et al. Efficient hydrogen production on $MoNi_4$ electrocatalysts with fast water dissociation kinetics[J]. Nature Communication, 2017, 8: 15437.

[11] SAXENA S, KHAN T S, JALID F, et al. *In silico* high throughput screening of bimetallic and single atom alloys using machine learning and ab *initio* microkinetic modelling [J]. Journal of Material Chemistry A, 2020, 8(1): 107-123.

[12] LI Z, WANG S W, CHIN W S, et al. High-throughput screening of bimetallic catalysts enabled by machine learning[J]. Journal of Material Chemistry A, 2017, 5(46): 24131-24138.

[13] LU Z L, CHEN Z W, SINGH C V. Neural network-assisted development of high-entropy alloy catalysts: Decoupling ligand and coordination effects[J]. Matter, 2020, 3(4): 1318-1333.

[14] 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.

[15] WANG Z T, SONG Y G, ZOU J H, et al. The cooperation effect in the Au-Pd/LDH for promoting photocatalytic selective oxidation of benzyl alcohol[J]. Catalysis Science & Technology, 2018, 8(1): 268-275.

[16] JIN Z, WANG L, ZUIDEMA E, et al. Hydrophobic zeolite modification for in situ peroxide formation in methane oxidation to methanol[J]. Science, 2020, 367(6474): 193-197.

[17] YANG Y, LUO M C, ZHANG W Y, et al. Metal surface and interface energy electrocatalysis: Fundamentals, performance engineering, and opportunities[J]. Chem, 2018, 4(9): 2054-2083.

[18] SHAO Q, WANG P T, HUANG X Q. Opportunities and challenges of interface engineering in bimetallic nanostructure for enhanced electrocatalysis[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(3): 1806419.

[19] 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.

[20] XIE P F, YAO Y G, HUANG Z N, et al. Highly efficient decomposition of ammonia using high-entropy alloy catalysts[J]. Nature Communications, 2019, 10: 4011.

[21] YAO Y G, LIU Z Y, XIE P F, et al. Computationally aided, entropy-driven synthesis of highly efficient and durable multi-elemental alloy catalysts[J]. Science Advances, 2020, 6(11): eaaz0510.

[22] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts[J]. Acta Materialia, 2017, 122: 448-511.

[23] GEORGE E P, RAABE D, RITCHIE R O. High-entropy alloys[J]. Nature Reviews Materials, 2019, 4: 515-534.

[24] LIU P, NØRSKOV J K. Ligand and ensemble effects in adsorption on alloy surfaces[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2001, 3(17): 3814-3818.

[25] LV Z Y, LIU X J, JIA B, et al. Development of a novel high-entropy alloy with eminent efficiency of degrading azo dye solutions [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 34213.

[26] CHATENET M, POLLET B G, DEKEL D R, et al. Water electrolysis: From textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments[J]. Chemical Society Reviews, 2022, 51(11): 4583-4762.

[27] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. Progress in Materials Science, 2014, 61: 1-93.

[28] YEH J W. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys[J]. JOM, 2013, 65: 1759-1771.

[29] TSAI M H, YEH J W. High-entropy alloys: A critical review[J]. Materials Research Letters, 2014, 2(3): 107-123.

[30] CHAN K, NØRSKOV J K. Potential dependence of electrochemical barriers from ab initio calculations[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2016, 7(9): 1686-1690.

[31] GREELEY J, NØRSKOV J K. Combinatorial density functional theory-based screening of surface alloys for the oxygen reduction reaction[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(12): 4932-4939.

[32] DICKENS C F, NØRSKOV J K. A theoretical investigation into the role of surface defects for oxygen evolution on RuO_2[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(34): 18516-18524.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[33] HANSEN H A, VISWANATHAN V, NØRSKOV J K. Unifying kinetic and thermodynamic analysis of $2e^-$ and $4e^-$ reduction of oxygen on metal surfaces[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(13): 6706-6718.

[34] ZHAO Z L, WANG Q, HUANG X, et al. Boosting the oxygen evolution reaction using defect-rich ultra-thin ruthenium oxide nanosheets in acidic media[J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(12): 5143-5151.

[35] LUO M C, GUO S J. Strain-controlled electrocatalysis on multimetallic nanomaterials [J]. Nature Reviews Materials, 2017, 2: 17059.

[36] CHEN C, TAO L, DU S Q, et al. Advanced exfoliation strategies for layered double hydroxides and applications in energy conversion and storage[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(14): 1909832.

[37] WANG Y Y, YAN D F, EL HANKARI S, et al. Recent progress on layered double hydroxides and their derivatives for electrocatalytic water splitting[J]. Advanced Sciences, 2018, 5(8): 1800064.

[38] MEI Y J, FENG Y B, ZHANG C X, et al. High-entropy alloy with Mo-coordination as efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction[J]. ACS Catalysis, 2022, 12(17): 10808-10817.

[39] YAO R Q, ZHOU Y T, SHI H, et al. Nanoporous surface high-entropy alloys as highly efficient multisite electrocatalysts for nonacidic hydrogen evolution reaction [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(10): 2009613.

[40] WANG D D, CHEN Z W, HUANG Y C, et al. Tailoring lattice strain in ultra-fine high-entropy alloys for active and stable methanol oxidation[J]. Science China Material, 2021, 64: 2454-2466.

[41] XIE C, YAN D F, LI H, et al. Defect chemistry in heterogeneous catalysis: recognition, understanding, and utilization[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(19): 11082-11098.

[42] JIAO S L, FU X W, WANG S Y, et al. Perfecting electrocatalysts via imperfections: Towards the large-scale deployment of water electrolysis technology[J]. Energy & Environmental Science, 2021, 14(4): 1722-1770.

[43] JIAO S L, FU X W, ZHANG L, et al. Point-defect-optimized electron distribution for enhanced electrocatalysis: Towards the perfection of the imperfections[J]. Nano Today, 2020, 31: 100833.

[44] WEI R, ZHANG K S, ZHAO P J, et al. Defect-rich FeCoNiPB/$(FeCoNi)_3O_{4-x}$ high-entropy composite nanoparticles for oxygen evolution reaction: Impact of surface activation[J]. Applied Surface Science, 2021, 549: 149327.

[45] SHEN Q K, KONG X D, CHEN X Z. Fabrication of bulk Al-Co-Cr-Fe-Ni high-entropy alloy using combined cable wire arc additive manufacturing(CCW-AAM): Microstructure and mechanical properties[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 74: 136-142.

[46] QIN G, CHEN R R, MAO H H, et al. Experimental and theoretical investigations on the phase stability and mechanical properties of $Cr_7Mn_{25}Co_9Ni_{23}Cu_{36}$ high-entropy alloy [J]. Acta Materialia, 2021, 208: 116763.

[47] ZHANG G L, MING K S, KANG J L, et al. High entropy alloy as a highly active and stable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction[J]. Electrochimica Acta, 2018, 279: 19-23.

[48] UEMOTO Y, KONDO K, NIWA T. Cryo-milling with spherical crystalline cellulose beads: A contamination-free and safety conscious technology [J]. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 2020, 143: 105175.

[49] AL BACHA S, PIGHIN S A, URRETAVIZCAYA G, et al. Effect of ball milling strategy (milling device for scaling-up) on the hydrolysis performance of Mg alloy waste[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(41): 20883-20893.

[50] MA P Y, ZHAO M M, ZHANG L, et al. Self-supported high-entropy alloy electrocatalyst for highly efficient H_2 evolution in acid condition[J]. Journal of Materiomics, 2020, 6(4): 736-742.

[51] JUAREZ T, BIENER J, WEISSMÜLLER J, et al. Nanoporous metals with structural hierarchy: A review[J]. Advanced Engineering Materials, 2017, 19(12): 1700389.

[52] 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.

[53] 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.

[54] CHEN X T, SI C H, GAO Y L, et al. Multi-component nanoporous platinum-ruthenium-copper-osmium-iridium alloy with enhanced electrocatalytic activity towards methanol oxidation and oxygen reduction[J]. Journal of Power Sources, 2015, 273: 324-332.

[55] XU X, FU G W, WANG Y X, et al. Highly efficient all-3D-printed electrolyzer toward ultrastable water electrolysis[J]. Nano Letters, 2023, 23(2): 629-636.

[56] QIU H J, FANG G, GAO J J, et al. Noble metal-free nanoporous high-entropy alloys as highly efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction[J]. ACS Materials Letters, 2019, 1(5): 526-533.

[57] QIU H J, FANG G, WEN Y R, et al. Nanoporous high-entropy alloys for highly stable and efficient catalysts[J]. Journal of Material Chemistry A, 2019, 7(11): 6499-6506.

[58] JIN Z Y, LV J, JIA H L, et al. Nanoporous Al-Ni-Co-Ir-Mo high-entropy alloy for record high water splitting activity in acidic environments[J]. Small, 2019, 15(47): 1904180.

[59] JIN Z Y, LYU J, ZHAO Y L, et al. Rugged high-entropy alloy nanowires with in situ formed surface spinel oxide as highly stable electrocatalyst in Zn-air batteries [J]. ACS Materials Letters, 2020, 2(12): 1698-1706.

[60] YANG L Z, LI Y Y, WANG Z F, et al. Nanoporous quasi-high-entropy alloy microspheres[J]. Metals, 2019, 9(3): 345.

[61] WU Q F, HE F, LI J J, et al. Phase-selective recrystallization makes eutectic high-entropy alloys ultra-ductile[J]. Nature Communications, 2022, 13: 4697.

[62] HAN X, CHEN Q, CHEN Q X, et al. Eutectic dual-phase microstructure modulated porous high-entropy alloys as high-performance bifunctional electrocatalysts for water splitting[J]. Journal of Material Chemistry A, 2022, 10(20): 11110-11120.

[63] CHEN Q, HAN X, XU Z Y, et al. Atomic phosphorus induces tunable lattice strain in high entropy alloys and boosts alkaline water splitting[J]. Nano Energy, 2023, 110: 108380.

[64] YAO Y G, HUANG Z N, XIE P F, et al. Carbothermal shock syn-

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

thesis of high-entropy-alloy nanoparticles[J]. Science, 2018, 359 (6383): 1489-1494.

[65] TSAI C F, WU P W, LIN P, et al. Sputter deposition of multi-element nanoparticles as electrocatalysts for methanol oxidation[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2008, 47(7R): 5755-5761.

[66] 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.

[67] 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.

[68] 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.

[69] DING K L, CULLEN DA, ZHANG L B, et al. A general synthesis approach for supported bimetallic nanoparticles via surface inorganometallic chemistry[J]. Science, 2018, 362(6414): 560-564.

[70] REKHA M Y, MALLIK N, SRIVASTAVA C. First report on high entropy alloy nanoparticle decorated graphene[J]. Scientific Reports, 2018, 8: 8737.

[71] 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.

[72] ZHOU S, JACKSON G S, EICHHORN B. AuPt alloy nanoparticles for co-tolerant hydrogen activation: architectural effects in Au-Pt bimetallic nanocatalysts[J]. Advanced Functional Materials, 2007, 17(16): 3099-3104.

[73] MOURDIKOUDIS S, LIZ-MARZÁN L M. Oleylamine in nanoparticle synthesis[J]. Chemistry of Materials, 2013, 25(9): 1465-1476.

[74] LU D B, ZHANG Y, LIN S X, et al. Synthesis of PtAu bimetallic nanoparticles on graphene-carbon nanotube hybrid nanomaterials for nonenzymatic hydrogen peroxide sensor[J]. Talanta, 2013, 112: 111-116.

[75] PATEL K, KAPOOR S, DAVE D P, et al. Synthesis of Pt, Pd, Pt/Ag and Pd/Ag nanoparticles by microwave-polyol method[J]. Journal of Chemical Sciences, 2005, 117: 311-316.

[76] 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 Material Interfaces, 2019, 6(7): 1900015.

[77] RAO B G, MUKHERJEE D, REDDY B M. Novel approaches for preparation of nanoparticles[M]// FICAI D, GRUMEZESCU A M. Nanostructures for Novel Therapy. Amsterdam: Elsevier, 2017: 1-36.

[78] BONDESGAARD M, BROGE N L N, MA MAKHEL 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.

[79] FENG G, NING F H, SONG J, et al. Sub-2 nm ultrasmall high-entropy alloy nanoparticles for extremely superior electrocatalytic hydrogen evolution[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(41): 17117-17127.

[80] SUBBARAMAN R, TRIPKOVIC D, CHANG K C, et al. Trends in activity for the water electrolyser reactions on 3*d* M(Ni,Co,Fe,Mn) hydr(oxy)oxide catalysts[J]. Nature Materials, 2012, 11: 550-557.

[81] WANG X S, ZHENG Y, SHENG W C, et al. Strategies for design of electrocatalysts for hydrogen evolution under alkaline conditions[J]. Materials Today, 2020, 36: 125-138.

[82] LI L G, WANG P T, SHAO Q, et al. Recent progress in advanced electrocatalyst design for acidic oxygen evolution reaction[J]. Advanced Materials, 2021, 33(50): 2004243.

[83] LEE J S, KUMAR A, YANG T H, et al. Stabilizing the OOH* intermediate via pre-adsorbed surface oxygen of a single Ru atom-bimetallic alloy for ultralow overpotential oxygen generation [J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(12): 5152-5164.

[84] ZHANG B, ZHENG X L, VOZNYY O, et al. Homogeneously dispersed multimetal oxygen-evolving catalysts[J]. Science, 2016,352 (6283): 333-337.

[85] HALCK N B, PETRYKIN V, KRTIL P, et al. Beyond the volcano limitations in electrocatalysis-oxygen evolution reaction[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(27): 13682-13688.

[86] WANG B L, ZHAO K N, YU Z, et al. *In situ* structural evolution of the multi-site alloy electrocatalyst to manipulate the intermediate for enhanced water oxidation reaction[J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(7): 2200-2208.

[87] LIM D H, WILCOX J. Mechanisms of the oxygen reduction reaction on defective graphene-supported Pt nanoparticles from first-principles[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116 (5): 3653-3660.

[88] NØRSKOV J K, ROSSMEISL J, LOGADOTTIR A, et al. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(46): 17886-17892.

[89] 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, 2020, 117(12): 6316-6322.

[90] LACEY S D, DONG Q, HUANG Z N, et al. Stable multimetallic nanoparticles for oxygen electrocatalysis[J]. Nano Letters, 2019, 19(8): 5149-5158.

[91] YU Y N, XIA F J, WANG C J, et al. High-entropy alloy nanoparticles as a promising electrocatalyst to enhance activity and durability for oxygen reduction[J]. Nano Research, 2022, 15: 7868-7876.

[92] LI J R, JILANI S Z, LIN H H, et al. Ternary CoPtAu nanoparticles as a general catalyst for highly efficient electro-oxidation of liquid fuels[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58 (33):11527-11533.

[93] TONG Y Y, YAN X, LIANG J, et al. Metal-based electrocatalysts for methanol electro-oxidation: Progress, opportunities, and challenges[J]. Small, 2021, 17(9): 1904126.

[94] HUANG J, LIU Y, XU M J, et al. PtCuNi tetrahedra catalysts with tailored surfaces for efficient alcohol oxidation[J]. Nano Letters, 2019, 19(8): 5431-5436.

[95] LI H D, HAN Y, ZHAO H, et al. Fast site-to-site electron transfer of high-entropy alloy nanocatalyst driving redox electrocatalysis [J]. Nature Communications, 2020, 11: 5437.

[96] WU D S, KUSADA K, YAMAMOTO T, et al. Platinum-Group-Metal high-entropy-alloy nanoparticles[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(32): 13833-13838.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[97] LIANG Z X, SONG L, DENG S Q, et al. Direct 12-electron oxidation of ethanol on a ternary au(core)-PtIr(shell) electrocatalyst[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(24): 9629-9636.

[98] NITOPI S, BERTHEUSSEN E, SCOTT S B, et al. Progress and perspectives of electrochemical CO_2 reduction on copper in aqueous electrolyte[J]. Chemical Reviews, 2019, 119(12): 7610-7672.

[99] NELLAIAPPAN S, KATIYAR N K, KUMAR R, et al. High-entropy alloys as catalysts for the CO_2 and CO reduction reactions: experimental realization[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(6): 3658-3663.

[100] PEDERSEN J K, BATCHELOR T A A, BAGGER A, et al. High-entropy alloys as catalysts for the CO_2 and CO reduction reactions[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(3): 2169-2176.

[101] LUO Y R, CHEN G F, DING L, et al. Efficient electrocatalytic N_2 fixation with MXene under ambient conditions[J]. Joule, 2019, 3(1): 279-289.

[102] HAN G F, LI F, CHEN Z W, et al. Mechanochemistry for ammonia synthesis under mild conditions[J]. Nature Nanotechnology, 2021, 16: 325-330.

[103] TAO H C, CHOI C, DING L X, et al. Nitrogen fixation by Ru single-atom electrocatalytic reduction[J]. Chem, 2019, 5(1): 204-214.

[104] CHEN C, YAN D F, WANG Y, et al. B-N pairs enriched defective carbon nanosheets for ammonia synthesis with high efficiency[J]. Small, 2019, 15(7): 1805029.

[105] CHEN G F, REN S Y, ZHANG L L, et al. Advances in electrocatalytic N_2 reduction-strategies to tackle the selectivity challenge [J]. Small Methods, 2019, 3(6): 1800337.

[106] YAN D F, LI H, CHEN C, et al. Defect engineering strategies for nitrogen reduction reactions under ambient conditions[J]. Small Methods, 2019, 3(6): 1800331.

[107] ZHANG D, ZHAO H, WU X K, et al. Multi-site electrocatalysts boost pH-universal nitrogen reduction by high-entropy alloys[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(9): 2006939.

[108] LIU D, CHEN M P, DU X Y, et al. Development of electrocatalysts for efficient nitrogen reduction reaction under ambient condition[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(11): 2008983.

[109] GREELEY J, JARAMILLO T F, BONDE J, et al. Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution[J]. Nature Materials, 2006, 5: 909-913.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net