



高熵合金在电解水催化中的应用研究

张 泉, 刘熙俊, 罗 俊

(天津理工大学 材料科学与工程学院, 天津 300384)

摘 要: 高熵合金被认为是最近几十年合金化理论的重大突破之一, 其具有独特的合金设计理念和显著的混合熵效应, 使得该材料在很多领域有着潜在应用价值。本文主要总结了近年来高熵合金催化剂在电解水中应用研究进展, 分别介绍高熵合金的定义和特性、电解水的原理、高熵合金作为催化剂的催化机理以及高熵合金在电解水氢析出和水氧化方面的研究进展, 最后展望了高熵合金未来的发展趋势和应用前景。

关键词: 高熵合金; 电解水; 催化剂; 析氢反应; 析氧反应

文章编号: 1004-0609(2022)-11-3388-18

中图分类号: TG139

文献标志码: A

引文格式: 张 泉, 刘熙俊, 罗 俊. 高熵合金在电解水催化中的应用研究[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(11): 3388–3405. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42425

ZHANG Quan, LIU Xi-jun, LUO Jun. Application of high-entropy alloys in water electrolysis catalysis[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(11): 3388–3405. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42425

随着化石燃料的过度使用导致能源危机加剧, 环境污染严重, 我国经济发展和人口增长, 能源消耗将不断加剧, 能源压力和环境问题日益突出, 为了实现我国碳达峰、碳中和的目标和要求, 减少温室气体的排放量, 实现向着低碳化的方向发展。因此, 迫切需要寻求可再生、环境友好的能源作为替代^[1-3]。氢是工业应用的可再生能源之一, 是世界上最清洁的能源^[4-6]。氢能是一种能够替代化石燃料的绿色可再生能源, 具有广阔的研究前景。氢能的能量密度极高, 具有最高的燃烧热值, 是其他燃料的2~3倍。电解水催化制氢是一种很有前途的清洁化学燃料的生成技术, 电解水制氢由阴极和阳极的析氢反应(HER)和析氧反应(OER)组成, 两者的分离效率对整体水分解具有重要作用。析氢反应的效率在很大程度上取决于催化剂的选择, 只有利用

优良的电催化剂才能获得高效的电解水制氢^[7]。目前, 铂、钌、钯等贵金属是理想的催化剂, 能够有效地降低过电位。然而, 高成本和资源稀缺限制了它们的应用。近年来很多研究学者不断探究高效电解水催化剂以提高制备氢气的效率。

目前, 应用最为广泛的电催化剂是以贵金属(Pt、Pd等)和少量过渡金属(Cu、Fe等)为代表的单组元材料。Pt仍然是析氢性能最好的电催化剂, 但是贵金属基催化剂仍然不能满足大规模应用的需求。因此, 寻找能够有效降低析氢过电位的非贵金属催化剂对于实现电解水技术的大规模应用具有非常重要的意义。近年来提出的高熵合金具备占位无序和晶格有序的结构特点, 以及广泛的成分调制范围和固有的复杂表面为获得一个接近连续分布的吸附能曲线提供了可能。这就意味着, 可以通过多元

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22075211, 21601136, 51971157, 51621003); 天津市杰出青年科学基金资助项目(19JCJQJC61800); 天津市高等教育委员会科技发展基金资助项目(2018KJ126)

收稿日期: 2021-09-28; **修订日期:** 2021-12-09

通信作者: 刘熙俊, 教授, 博士; 电话: 022-60216481; E-mail: xjliu@tjut.edu.cn

合金化来获得最优化的吸附强度, 从而实现活性最大化。因此, 被应用于电催化剂的设计^[8-11]。目前, 一些研究报道纳米结构的高熵合金^[12]在析氢、析氧、CO₂还原和氧还原反应等领域都有很大的应用潜力。HUO 等^[13]研究了电催化水分解的高熵材料的最新进展, 由于高熵材料中多种金属组分的协同作用, 它们表现出优异的催化活性。对活性中心的准确识别是金属催化活性中心研究的关键工作之一。刘咏等^[14]研究了粉末冶金工艺制备高熵合金, 这种工艺对难熔高熵合金及高熵合金复合材料的制备具有显著优势, 所制备的材料具有成分均匀、组织细小和第二相弥散分布等优点, 会表现出比传统铸造合金更佳的显微组织与力学性能。这项研究将直接促进高熵合金催化剂的设计、制造和改性, 并促进新兴催化剂合成方法的发展。本文作者认真总结目前一些学者们发表的研究工作基础上, 针对高熵合金作为电解水催化剂的研究内容进行详细总结, 并对高熵合金在催化剂应用的发展前景进行了展望。

1 高熵合金的定义和特性

1.1 高熵合金的定义

目前已知的高熵合金的概念是在 2004 年首次提出的, 台湾研究学者叶均蔚教授定义的高熵合金是满足如下两个条件: 合金含有五种以上的主要元素; 每种主要元素的含量在 5%~35%(摩尔分数)之间^[15]。这个定义只是从合金的成分组成上定义了高熵合金, 但是没有考虑合金形成的相结构。另一种高熵合金定义在于高熵合金需要形成单相的固溶体, 而且是等摩尔比或者接近等摩尔比合金。

熵是表示体系混乱程度的物理量, 它的大小能够影响体系的热力学稳定性。根据玻尔兹曼假设可以知道, N 种元素以等摩尔比形成固溶体时, 形成的摩尔熵变 ΔS_{conf} 可以通过以下的公式表示:

$$\Delta S_{\text{conf}} = k \ln W =$$

$$R \left(\frac{1}{N} \ln N + \frac{1}{N} \ln N + \cdots + \frac{1}{N} \ln N \right) = R \ln N \quad (1)$$

式中: k 代表玻尔兹曼常数; N 为元素数目; W 代表混乱程度; R 为摩尔气体常数, $R=8.3144 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

通过表 1 可知, 三元等摩尔分数合金的混合熵已经超过 $1R$ 。对于结合力非常强的金属间化合物, 例如 NiAl、TiAl 合金, 其形成焓分别为 $1.38R$ 和 $2.06R$ 。通常会把 $\Delta S_{\text{conf}}=1.50R$ 成为划分高熵和中熵合金的界限, 且认为 5 个主元是必要的。 $\Delta S_{\text{conf}}=1R$ 被认为是划分中熵和低熵的判据, 由于当混合熵低于 $1R$ 时, 合金的键能很难与键合能竞争。据此将合金材料分为以下三类:

① 以一种或者两种元素为主要组成元素的低熵合金, 即传统合金 ($\Delta S_{\text{conf}} < 1R$);

② 包含两种到四种主要元素的中熵合金 ($1R \leq \Delta S_{\text{conf}} \leq 1.5R$);

③ 包含至少五种主要组成元素的高熵合金 ($\Delta S_{\text{conf}} \geq 1.5R$)。

1.2 高熵合金的特性

高熵合金总结有五大效应, 也是高熵合金的五大特点: 热力学上的高熵效应; 动力学上的缓慢扩散效应; 结构上的晶格畸变效应; 性能上的鸡尾酒效应; 组织上的高稳定性。由于近年来对高熵合金的广泛研究, 这五个主要效应是主要的研究内容。

1.2.1 高熵效应

传统的合金熵值一般在 $1R$ 以下, 远远小于高熵合金的熵值界限 $1.5R$, 属于低熵合金。高熵合金倾向于形成相结构简单的体心立方(BCC)、面心立方(FCC)或者是密排六方(HCP)相的固溶体, 说明高熵合金如此高的混合熵必然影响相的形成规律, 最终其产生相的数目远低于 $P=C+1-F$ 所计算得到的最多相数。对大量的实验数据统计如图 1^[6]所示, 主元素数目为 3 时, 一般形成 1 种相, 当主元

表 1 不同主元素数目的合金在等摩尔时的混合熵

Table 1 Mixing entropy of alloys with different number of main elements at equal mole

Main element number	1	2	3	4	5	6	7	...	25
ΔS_{conf}	$0R$	$0.69R$	$1.1R$	$1.39R$	$1.61R$	$1.79R$	$1.95R$		$3.21R$

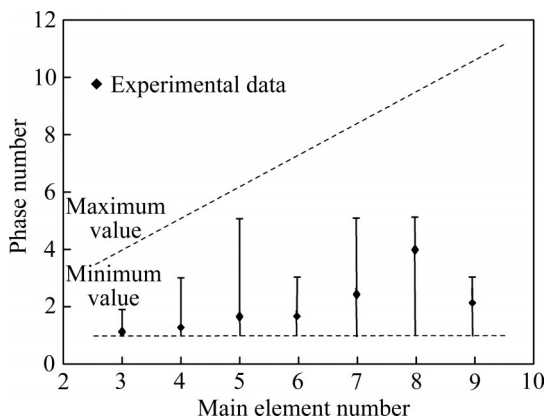


图1 各主元合金形成相数汇总^[16]

Fig. 1 Summary of phase number of each principal component alloy^[16]

素数目达到5时, 相数为2; 当主元素数目为8时, 形成的相数仅为3; 当主元素数目达到9时, 其相数仅为2。可以发现, 随着合金主元素目的增多, 所形成的相的数目缓慢增加, 且都远远小于该合金所形成的相数的最大值。尤其是当合金主元素数目为9时, 其形成相数比主元素数目8的合金相数反而降低, 仅为2, 进一步说明了高熵效应。生成相的数目远远小于由吉布斯相律确定的最大数目, 也就意味着高的混合熵使得主元素间的相容性增大, 可以最大程度避免因为相分离而生成金属间化合物。

根据最大熵产生原理, 较大的熵值能够使得高熵相稳定。较高的混合熵使合金倾向于形成固溶体而不是金属间化合物。由于金属间化合物是有序相, 有连续的化学组成以及特定的晶格结构, 构型熵近似为0。

1.2.2 晶格畸变效应

高熵合金具有由多种主元组成的典型固溶体相, 且一般认为各元素原子等概率随机占据晶体中的点阵位置, 即所有原子无溶质原子与溶剂原子之分, 所以其构型熵较高, 有可能形成原子级别的应力, 因此, 常常具有特殊性能。关于结构上的晶格畸变, 可以用合金所含元素的原子半径差的均方差表示:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\sum c_j r_j} \right)^2} \quad (2)$$

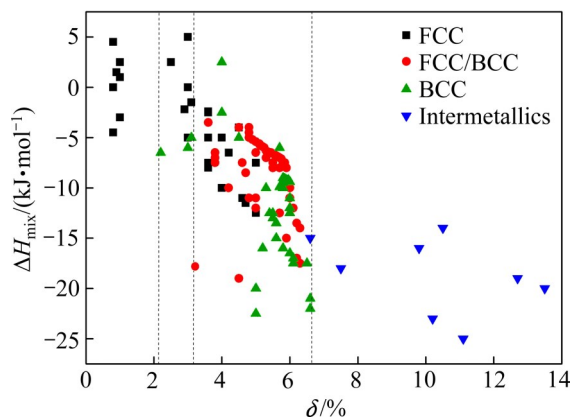


图2 FCC、BCC和金属间化合物相的原子尺寸均方差^[17]

Fig. 2 Atomic size mean square error of FCC, BCC and intermetallic compound phases^[17]

由式(2)中可以看出, δ 的大小和晶格畸变的程度有关联, 图2总结了各种晶体结构值^[17]。从图2中可知, FCC的 δ 值最小, BCC结构次之, 金属间化合物最大。当 $\delta < 6.6\%$ 时, 合金倾向于形成无序固溶体结构; 当 $\delta > 6.6\%$ 时, 合金则倾向形成金属用化合物等复杂结构。也就是说, 为减少晶格畸变, 使其能保持局部原子的应力平衡, 需要调节晶格中原子的相对位置, 以防止晶格畸变的出现。由此, 可以将 $\delta = 6.6\%$ 作为生成固溶体的依据, 必然存在晶格畸变效应, 甚至由于过大的原子尺寸而导致晶格畸变能太高。事实上, 这种包含多种不同尺寸以致无法保持晶体构型, 从而导致晶格变形, 形成过大的原子尺寸而导致晶格畸变能太高, 出现了非晶相结构等。这种畸变效应对材料的力学、电学、光学、热学都会产生显著影响。高熵合金的晶格畸变目前研究很多, 对此也存在不同看法。

同时, 由于高熵合金是有多种元素组成, 不同元素之前结合后发挥不同的作用, 使得高熵合金会出现复合效应, 即“鸡尾酒”效应, 这主要是对合金的宏观性能的影响。Cr和Si等抗氧化元素会提高合金的高温抗氧化能力; 在FeCoNi系高熵合金中增加结合力强的Al元素的含量, 会促进BCC相的形成, 同时电阻率随着相的改变而改变^[18], 如图3所示。总之, 高熵合金的主元素在原子尺度上的作用会最终体现在合金的宏观综合性能上。

1.2.3 迟滞扩散效应

目前, 高熵合金在很多扩散系数的研究有着最

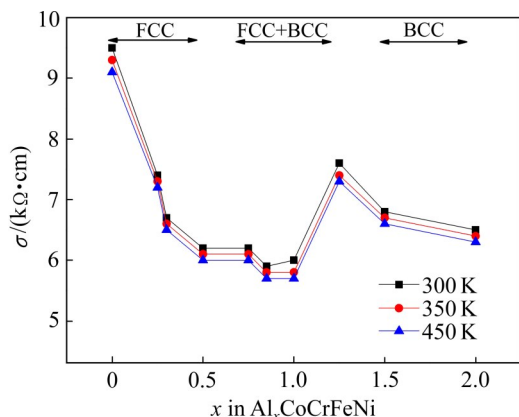


图3 $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ 合金的电阻随 Al 含量变化的演变规律^[18]

Fig. 3 Evolution law of resistance of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloy with change of Al content^[18]

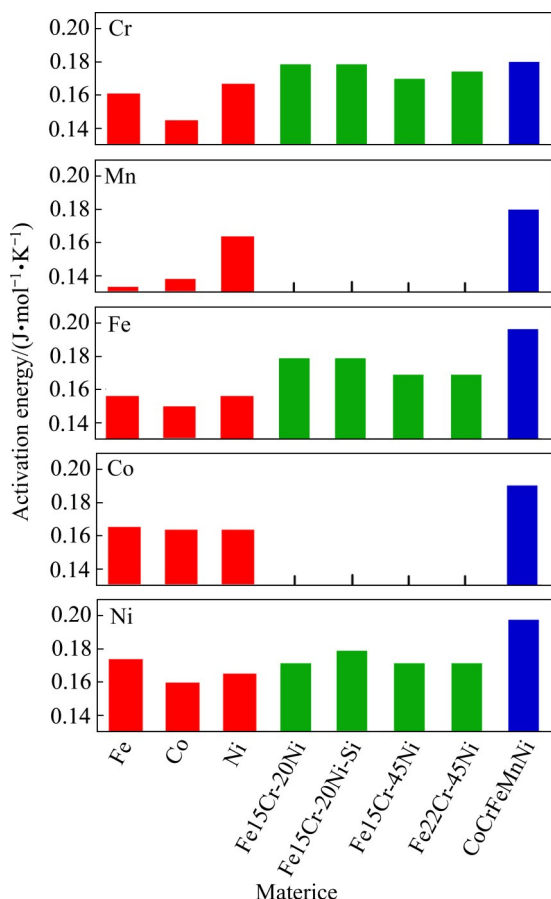


图4 元素 Cr、Mn、Fe、Co、Ni 在不同基体中的扩散活化能^[19]

Fig. 4 Diffusion normalized activation energies of Cr, Mn, Fe, Co and Ni in different matrices^[19]

新的发现, 研究表明, 合金元素的自扩散系数在多主元合金中相比要低一个数量级。叶均蔚教授^[19]通过二元合金设计了 Cr-Mn、FeCo、Fe-Ni 三个扩散

偶对此进行了验证。由图 4 可以发现, 元素 Cr、Mn、Fe、Co、Ni 在 CrMnFeCoNi 高熵合金中的扩散活化能(Q/T)最大, 即扩散系数最小, 说明原子在高熵合金的扩散速率较其他合金慢。这是由于高熵合金中不同的原子之间相互作用及晶格畸变, 严重影响了原子的有效扩散速率, 而通常相变需要主元素之间的协同扩散来达到相分离平衡, 因此迟滞扩散效应将影响高熵合金新相的形成。高熵合金之中的原子也主要是通过空缺机制进行扩散。由于不同原子的熔点大小与键结合力的强弱不同, 活性更强的原子会更加容易扩散到空位和间隙之中, 但元素之间的键结合却有着很大的不同。

1.2.4 “鸡尾酒”效应

高熵合金具备多组元的特点, 因而各种元素就会有多种影响, 由于多种元素具有不同的特性, 各组元相互作用也会使得高熵合金性能上出现复合效应。最早由印度学者 RANGANATHA 提出的“鸡尾酒”效应, 该效应是强调一些元素的性质最终体现在合金宏观性能上。对于一种或两种元素为主元的传统合金来说, 如钢中添加的少量碳元素导致其强度远大于 Fe 的强度, 铁磁性合金中的少量杂质会使合金的性质发生很大变化, Cr 和 Si 等抗氧化元素会提高合金的高温抗氧化能力。而高熵合金一般含有 5 种及以上的元素, 高熵合金可以设计成等摩尔比或近等摩尔比合金, 每种元素的含量跨度较大, 主要介于 5%~35% 之间(摩尔分数)。这种元素配比很大程度上扩展了高熵合金的种类。在合金中添加微量元素(包括类金属元素如 C、B、Si 等)以改善合金的组织 and 性能。因此, 高熵合金的设计方式也有很多, 可以选择的合金元素种类多, 利用不同性质的元素所构成的高熵合金, 其微观组织和性能也各不相同。无论高熵合金形成的单相 FCC 相还是 BCC 相, 高熵合金的性能总能通过微观晶粒的形状、尺寸分布、晶界或相界的相互作用和影响而表现出来的, 使合金主元在原子尺度上发挥作用, 使得合金在宏观上体现性能的变化。

高熵合金的主元数较多($n \geq 5$), 各主元特性以及原子之间的相互作用使得合金呈现一种复杂的“鸡尾酒”效应。多种元素以特定的原子比合金化形成的高熵合金一般具有高硬度(强度)、高耐蚀

性、高温热稳定性等性能,在很多领域被广泛应用,例如航空发动机叶片材料、化学工程及轮船上耐腐蚀材料(涂层)、高温模具材料等。由于很多多元合金的设计思路还在探索阶段,没有完善的理论体系来进行成分的确定设计,很多多主元高熵合金设计方面的研究仍然还处于基础研究阶段,故目前只是通过所谓“鸡尾酒”效应的研究思路,通过改变合金元素的种类和含量来实现对合金微观结构和性能的要求,对于高熵合金的设计还没有形成较为科学的理论指导。

1.2.5 热稳定性

从热力学公式 $G=H-TS$ 可知,高熵可以大幅度降低吉布斯自由能。ZOU 等^[20]也证明了单质的纯金属钨的抗高温性能不如高熵合金 NbMoTaW 的。由于高熵合金所特有的设计方式,使得高熵合金具有以上五点特征,在性能方面表现出不同于传统合金的特异性,如耐热性、抗氧化性、耐腐蚀性、磁学性能等,尤其是力学性能方面。GLUDOVATZ 等^[21]探索发现五元高熵合金 CoCrFeNiMn 的强度和室温拉伸塑性随温度的降低而升高,直到 77 K 液氮温度,屈服强度可达 700 MPa,抗拉强度是 1000 MPa,断裂伸长率为 70%,断裂韧性达到 $200 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,如图 5 所示。这个特性与传统合金相去甚远,传统金属合金的强度会随温度降低而升高,而塑性随温度降低而降低的。对于目前研究的材料的断裂韧性相对于高熵合金 CoCrFeNiMn 都要低很多,这是高熵合金研究的一个新的方向。出现这种性质的原因可能要归结为在低温变形过程中,相邻晶格原子

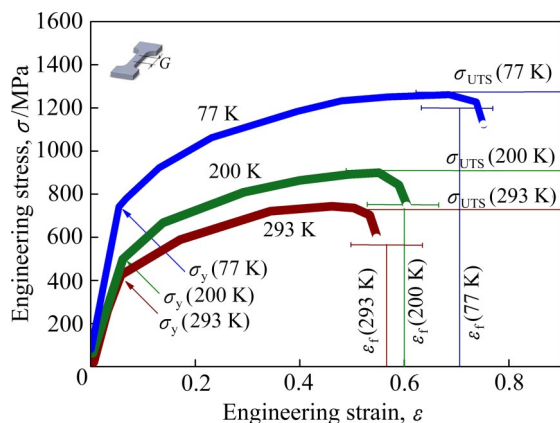


图5 CoCrFeNiMn在不同温度下的应力-应变曲线^[21]

Fig. 5 Stress-strain curves of CoCrFeNiMn at different temperatures^[21]

形成纳米孪晶从而出现了连续的机械硬化。

2 水电解的原理

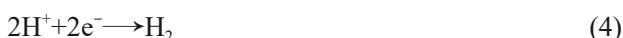
电解水技术已经发展了两百多年,研究者们于1800年通过伏打电堆成功实现电解水,并确定其气状产物为 H_2 和 O_2 。随着电解水技术的不断进步,演变出各种电解池装置。电解水制氢是一种高效的绿色制氢技术,在氢燃料电池以及氢能体系中发挥着重要作用,是实现“碳中和”发展战略的重要手段之一。电解水制备氢气的技术在逐渐提升,未来在新能源领域的发展会有很好的前景。

水的电解分为两个过程主要是析氢反应和析氧反应^[22-23]。电解水析氢的原理主要是通过施加电压形成通电回路,通过电子传输改变水分子内部的平衡,加速水分子解离,使得氢原子和氧原子重新组合,分别形成氢气和氧气并析出。电解水的基本反应过程主要用以下的表达式来表示:



该反应由两个半反应组成:电解水分为阴极析氢反应(HER)和阳极析氧反应(OER)。整个反应主要方面可以分为外部电源、电解质和阴阳两极。阴极反应生成 H_2 , 阳极反应产生 O_2 。由于电极所在溶液是不同的,阴阳两极发生的具体反应过程也是有所不同的。在酸性的溶液环境中,阴阳两极的具体反应如下:

阴极反应,



阳极反应,



在碱性或者中性溶液环境中,阴阳两极的具体反应如下:

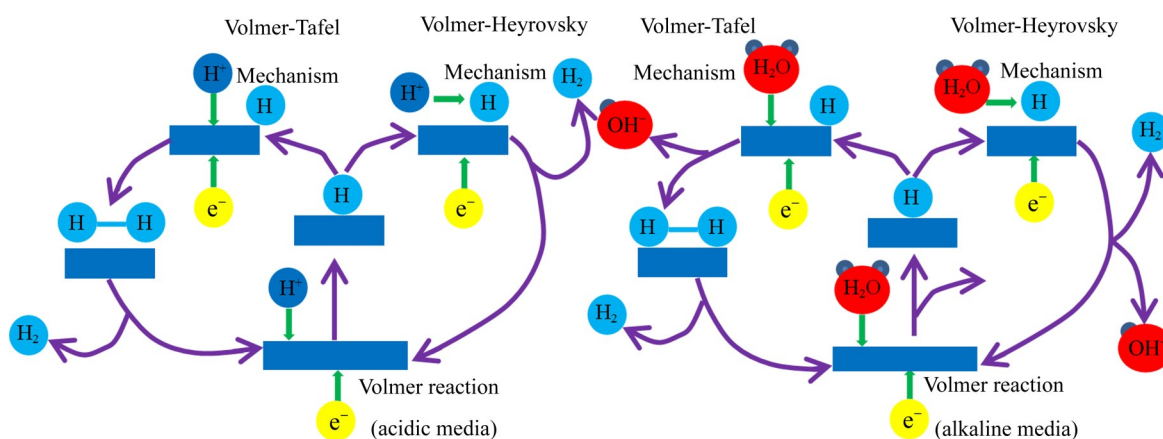
阴极反应,



阳极反应,

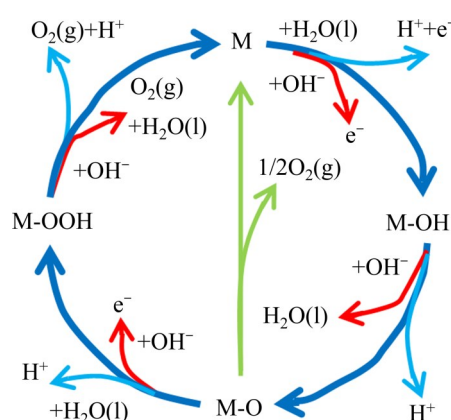


析氢反应过程是一个双电子转移的过程^[24](见图6),这个过程涉及包括氢原子的吸附以及脱附过程^[25-26]。析氢反应过程主要是涉及三个步骤:沃尔

图 6 析氢反应过程机理^[24]Fig. 6 Mechanism of hydrogen evolution reaction process^[24]

墨过程 (Volmer step)、塔菲尔过程(Tafel step)和海洛夫斯基过程(Heyrovsky step)。电解液酸碱性质的不同, 反应过程也会有所区别。在酸性的电解质溶液环境中, 游离的氢原子丰富, 单个的游离质子(H^+)迁移到电极表面的催化活性位点发生沃尔墨反应, 与单个电子反应生成吸附氢原子, 即氢原子的电化学吸附过程。当电极表面吸附氢原子增多, 两个相邻的吸附氢原子将会发生反应, 结合生成 H_2 , 这是一个化学脱附过程(Tafel反应); 吸附氢原子与电解质溶液中游离的氢原子以及电极中的电子发生反应释放 H_2 的过程则为电化学脱附过程(Heyrovsky反应)。在碱性或中性电解溶液中, 游离态氢原子主要是来自水的分解, 所以水分子经过分解形成 H^+ 和 OH^- , 随后发生沃尔墨反应, 塔菲尔反应和海洛夫斯基过程生成氢气。从以上析氢反应的机理能看出, 氢原子在电极表面吸附和脱附的性能决定阴极析出 H_2 的速率。因此, 氢吸附自由能(ΔG_{H})是析氢反应性能优劣的重要参数。当 $\Delta G_{\text{H}} > 0$ 时, 沃尔墨反应速率快, 电极表面生成吸附氢原子的能力强, 但氢原子脱附生成 H_2 的能力变弱; $\Delta G_{\text{H}} < 0$ 时, 沃尔墨反应速率慢, 吸附的氢原子生成速率降低, 制约了整个 H_2 析出过程的速率; $\Delta G_{\text{H}} = 0$ 时, 氢原子的吸附和脱附能力都处于较高的水平, 析出氢气的性能是最好的。

析氧反应过程是一个四电子的转移过程^[27](见图 7), 整个过程的反应机理比析氢反应更加复杂。OER 过程涉及三个活化中间产物(OH^* 、 O^* 和

图 7 析氧反应过程机理^[27]Fig. 7 Mechanism of oxygen evolution reaction process^[27]

OOH^*)的吸附过程以及 O_2 的脱附过程。在酸性和中性溶液环境下, OH^- 较少, 需由水分子电解生成, 所以 OH^- 的生成速率对整个过程的影响非常大。电解质溶液为碱性时, OH^- 丰富, 制约析氧反应的是电极表面活性位点对活化中间产物的吸附能力以及氧气的脱附能力。析氧反应的机理相对比较复杂, 过电势高, 会导致析氧反应的速率缓慢, 很大程度上限制整个电解水制氧的过程。

水的分解过程需要消耗电能, 在外部施加电压的情况下达到分解条件。在常温常压的环境条件下, 水分解的理论热力学电压为1.23 V。而在电解水的反应过程中, 水分解所需要的实际电压要大于其理论电压。这是因为除了水分解所需的理论电压以外, 电极极化、浓差极化以及各组件之间的接触电阻等一系列因素都会增大分解过程的反应能垒,

会导致电解过程中消耗更大的电压来克服能垒(E_{op}):

$$E_{op} = 1.23 + \eta_c + \eta_a + \eta_o \quad (8)$$

式中: η_c 、 η_a 分别是阴极和阳极反应过电势; η_o 为其他因素导致的过电势。

综上所述, 为了增加电解水制氢的效率, 需要尽可能地减少理论电压以外的过电势。要降低阴阳两极由于极化产生的过电位, 需要采用具备良好催化性能的材料来降低反应能垒, 从而降低电能消耗。反应过程中主要由于其他因素导致的过电势, 可以通过优化电解系统的设计来降低^[28]。

3 高熵合金催化理论

高熵合金的多主元特征使其表现出变形机制的协同作用, 因而具有优异的性能。牛利冲等^[29]以 FeCoNiCrMn 系高熵合金变形机制为研究对象, 引入多变形机制并调控其激活顺序, 提高合金的综合性能。高熵合金作催化剂是当前的热门研究内容, 其应用的本质是对不同中间物种的吸附与脱附的过程, 由火山图可知, 催化剂具有合理适中的吸附能时(对应火山图顶点), 催化剂的催化活性较高^[30]。对于一些常见的金属催化剂, 催化活性与原子吸收能^[31]的火山图(见图 8)表明, 中等结合强度会使得催化剂具备较高的催化活性。以电解水析氧反应为

例, 反应物与电催化剂表面的结合力较弱会导致中间体难以稳定, 强烈的结合力则会阻碍 O_2 的释放。反应物与电催化剂表面的结合强度主要有多个因素的影响。首先, 反应主要是受到催化剂电子结构的影响。过渡金属中 d 带空位的存在可能会使中间产物形成, 降低反应的激活能, 适当的 d 空位数对析氧反应是有利的。其次, 在多相反应过程中, 电催化剂的晶格间距与反应物种是相互匹配。较大的原子间距离会阻碍双原子反应物的吸附和氧原子间键的形成, 而过密的原子间距离会导致中间体之间的强烈排斥, 抑制产物的形成^[32]。最后, 催化剂中本身的结构缺陷有助于提高催化性能^[33]。因此, 可以根据各类元素的优点, 设计出成分更加合理、成本更为低廉、催化效果更好的高熵合金以提高电催化的效率。

很多研究学者通过理论计算的方式来预测高熵合金的催化效果。BATCHELOR 等^[34]研究了高熵合金作为电催化发展平台, 通过密度泛函理论(DFT)计算 *OH 和 *O 吸附能量在高熵合金 IrPdPtRhRu 表面。通过计算可以预测剩余的吸附能量, 在计算和预测值之间发现结果的一致性。使用合适的用于预测催化活性来优化高熵合金的组合物。高熵合金通过促进具有特殊催化活性的位点来成为对新合金的无偏见的发展设计平台。设置不同的优化条件会模拟出新的高熵合金组成和二元合金 IrPt, 其催化性能对于纯铂有着显著的增强。

WANG 等^[35]设计了一个线性回归模型, 将特征向量链接到吸附能量, 普通最小二乘算法, 使用 DFT 计算 *OH 吸附能量在随机挑选的 IrPdPtRhRu 高熵合金的表面位点上训练和测试模型, 结果如图 9 所示。该实验中仅限于 800 个数据点, 由图 9 可知, 该模型显示了在训练阶段未使用的表面位点上的 0.06 eV 的根均方误差, 展示了模型的稳定性。

YAO 等^[36]研究了晶粒尺寸为 5 nm 的五元 $Ru_{0.25}Rh_{0.25}Co_{0.2}Ni_{0.2}Ir_{0.1}$ (约 4033 个原子)高熵合金纳米颗粒的动力学稳定性。在 1500 K 高温下, 经过二百万次 MC 扩散, 起始均匀混合的合金结构仍然保持, 随后再进行高温淬火至 298 K, 经过二千万次 MD 步骤, 并没有破坏高温下均匀混合的合金结构(见图 10(a)), 表明该高熵合金具有动力学稳定性。同时, 本文作者还用相同方法研究了四元

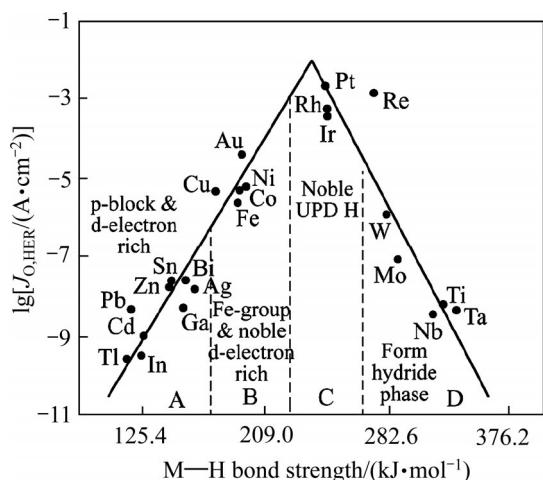


图 8 HER 交换电流密度与 M—H 键强之间的火山关系^[31]

Fig. 8 Volcano relationship between exchange current density in HER and strength M—H bond^[31]

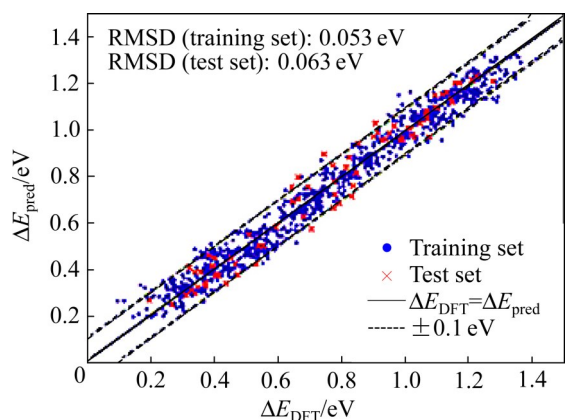


图9 利用*OH吸附模型对871个样品(蓝点)进行训练和对76个样品(红叉)进行测试的结果^[35]

Fig. 9 Results of 871 samples (blue dots) trained by *OH adsorption model and 76 samples (red crosses) tested by *OH adsorption model^[35]

$\text{Ru}_{0.44}\text{Rh}_{0.30}\text{Co}_{0.12}\text{Ni}_{0.14}$ 合金纳米颗粒的动力学稳定性, 得到了相似的结果。利用 MD 方法研究了 $\text{Ru}_{0.25}\text{Rh}_{0.25}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Ir}_{0.1}$ 高熵合金纳米颗粒中 Ru 元

素的扩散, 结果显示其自扩散系数相比于 $\text{Ru}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$ 降低了两个数量级(见图 10(b))^[37], 意味着多种元素均匀混合造成的晶格扭曲会使得迟滞扩散效应出现, 有利于保持高熵合金的动力学稳定性。利用杂化 MC-MD 方法研究了 773 K 退火条件下 Ru-5 高熵合金纳米颗粒的元素分布, 发现各元素的统计最近邻元素组成与其总元素组成非常接近(见图 10(b)), 仅出现了小的短程扰动, 证明其具有动力学稳定性。

4 高熵合金催化电解水的应用

催化反应^[38]的本质是对不同中间物种的吸附与脱附的过程, 通过火山图得出催化剂具有适用的吸附能时(对应火山图顶点), 其催化活性较高的高熵合金(HEAs)由不同元素形成的广泛可调的吸附能区间从理论上可以满足催化剂的本质需求, 并且其伴随的高度混合熵带来的稳定性也是催化剂所必须的

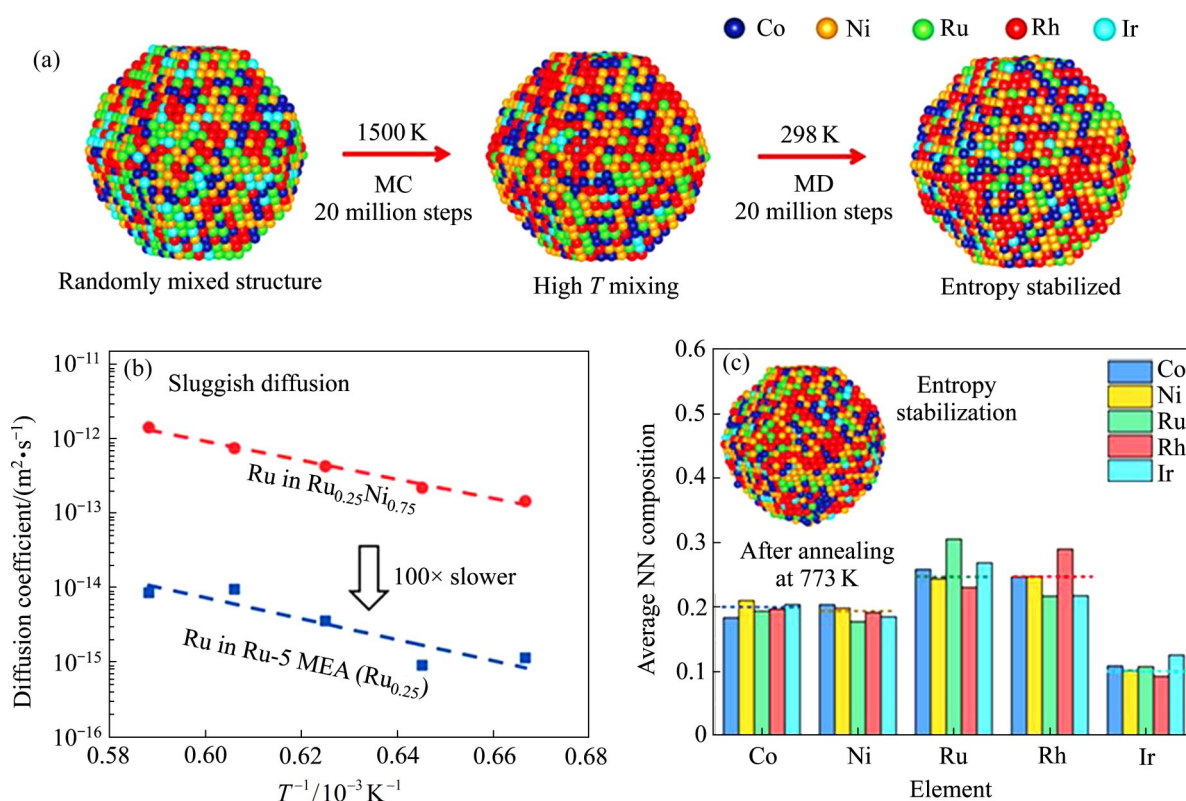


图10 Ru-5 高熵合金($\text{Ru}_{0.25}\text{Rh}_{0.25}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Ir}_{0.1}$)纳米颗粒的高温扩散和退火的杂化蒙特卡罗-分子动力学模拟和 Ru 元素的扩散系数的分子动力学模拟以及 773 K 退火后各元素最近邻组分的杂化蒙特卡罗-分子动力学模拟^[36-37]

Fig.10 Hybrid MC-MD simulation of Ru-5 HEA nanoparticle after diffusion at 1500 K and quenching at 298 K(a) and MD simulated diffusion coefficient of Ru(b) and hybrid MC-MD simulated compositional partitions after annealing at 773 K(c)^[36-37]

性能,正是由于上述提到的效应,使得 HEAs 在电催化析氢(HER)^[39-42]、析氧(OER)^[43-45]以及氧还原(ORR)^[46-48]等反应中发挥了其巨大的潜能。

目前拓宽高熵合金的研究范围,扩大高熵合金的催化性能的研究是一个前沿领域。赵康宁等^[49]通过实验方法反复测试了不同元素组成的高熵合金的电催化性能,总结了高熵合金纳米结构电催化的性能如表 2 所示。从表征的高熵合金电催化参数来看,高熵合金有着优异的催化效果。最先进的 OER 催化剂为二氧化钌(RuO₂)和二氧化铱(IrO₂),其在 10 mA/cm² 的电流密度下的过电位大约为 300 mV^[50]。MAHMOOD 等^[51]研究了一种新型钌基催化剂(Ru@C₂N),其是由钌纳米颗粒分散在氮化多孔二维碳结构中制成,该催化剂在酸性和碱性介质中都有良好的催化稳定性。从表 2 可知高熵合金 AlNiCoFeMo 在 OER 反应中在电流密度为 10.0 mA/cm² 条件下,过电位约为 240 mV,高熵合

金 MnFeCoNiCu 在 OER 反应中在电流密度为 10 mA/cm² 条件下,过电位约为 263 mV,这两种高熵合金从参数表征来看催化性能较为理想。表 2 中的高熵合金在电催化中的应用研究很具有代表性,针对高熵合金的多元合金的特性来研究电催化领域的应用仍有很大发展空间,未来随着高熵合金的开发以及后续的工业化生产在电催化领域应用将更具潜力。

为了进一步探究高熵合金在电解水中作为催化剂的应用,本文总结了一些研究学者的成果并进行探究,总结了目前的电解水析氢(HER)和析氧(OER)研究现状。LIU 等^[52]研究利用超声波辅助湿化学法制备了三元 PtAuPd、四元 PtAuPdRh 和五元 PtAuPdRhRu 高熵合金纳米颗粒,其平均尺寸为 2.6 nm。如图 11 所示,在碱性环境 HER 反应中,三元 PtAuPd 在电流密度 30 mA/cm² 时,过电位为 600 mV, Tafel 斜率为 177 mV/dec,四元 PtAuPdRh

表 2 高熵合金催化剂的电催化性能^[49]

Table 2 Summary of the electrocatalytic performance of high-entropy alloy catalysts^[49]

Reaction	Composition	Structural feature	$\phi_{1/2}$ (RHE)/V	Tafel slope/(mV·dec ⁻¹)	Electrolyte
ORR	PtPdRhNi	Nanoparticles	0.86	32	1.0 mol/L KOH
	PtPdFeCoNi	Nanoparticles	0.85	31	1.0 mol/L KOH
	PtRuCuOsIr	Nanoporous	0.864	—	0.1 mol/L HClO ₄
	CrMnFeCoNi	Nanoparticles	—	82±12	3 mol/L KCl
	AlNiCuPtPdAu	Nanoporous	0.9	—	0.1 mol/L HClO ₄
	AlNiCuPtMn	Nanoporous	0.945	47	0.1 mol/L HClO ₄
Reaction	Composition	Structural feature	Overpotential/mV	Tafel slope/(mV·dec ⁻¹)	Electrolyte
HER	AlNiCuPtPdAu	Nanoporous	—	28	0.1 mol/L KOH
	AlNiCoIrMo	Nanoporous	18.5	32.2	0.5 mol/L KOH
	PtAuPd(RhRu)	Nanoparticles	90	62	1.0 mol/L HClO ₄
	CoFeLaNiPt	Nanoparticles	555	—	0.1 mol·L ⁻¹ KCl
Reaction	Composition	Structural feature	Overpotential/mV	Tafel slope/(mV·dec ⁻¹)	Electrolyte
OER	CoFeLaNiPt	Nanoparticles	377	—	0.1 mol/L KOH
	FeNiMnCrCu	—	342	58	1.0 mol/L NaOH
	MnFeCoNi	Nanoporous	302	83.7	1.0 mol/L KOH
	AlNiCoFeMo	Nanoporous	240	46	1.0 mol/L KOH
	MnFeCoNiCu	Nanoparticles	263	43	1.0 mol/L KOH
Reaction	Composition	Structural feature	Overpotential/mV	Tafel slope/(mV·dec ⁻¹)	Electrolyte
MOR	PtFeCoNiCuAg	Nanoparticles	1.09	0.504	0.5 mol/L H ₂ SO ₄ 1.0 mol/L CH ₃ OH
	IrOsPtRhRu	Nanoporous	1.26	0.86	0.5 mol/L H ₂ SO ₄ 0.5 mol/L CH ₃ OH

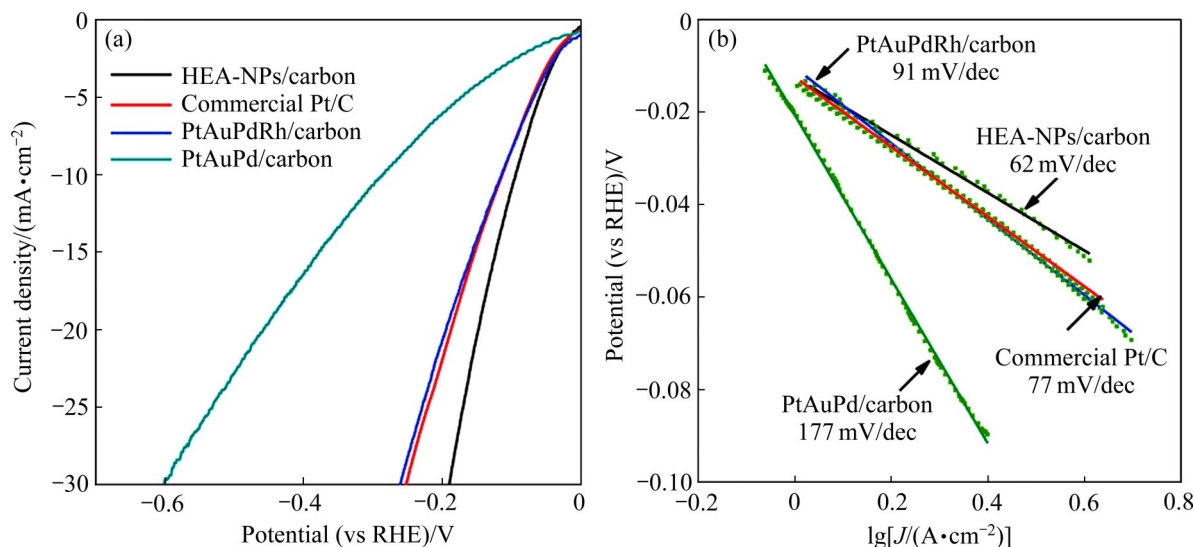


图 11 高熵合金碳纳米颗粒、PtAuPdRh/碳纤维、PtAuPd/碳纤维和商用 Pt/C(w(Pt)=20%)催化剂在 1.0 mol/L KOH 中 700 °C 的极化曲线和 Tafel 斜率^[52]

Fig. 11 Polarization curves(a) and Tafel curves(b) of HEA-NPs/carbon, PtAuPdRh/carbon, PtAuPd/carbon and commercial Pt/C (w(Pt)=20%) catalysts in 1.0 mol/L KOH at 700 °C^[52]

在相同的条件下, 过电位为 250 mV, Tafel 斜率为 91 mV/dec, 五元高熵合金 PtAuPdRhRu 在相同条件下过电位为 190 mV, Tafel 斜率为 62 mV/dec, 而商用 Pt/C 催化剂(过电位 245 mV, Tafel 斜率 77 mV/dec)。五元 PtAuPdRhRu 在 100 mA/cm² 的电流密度下, 催化剂的活性依然能够稳定保持 8 h 以上, 这个现象的出现主要是归因于活性金属原子之间强烈的协同作用。

张泽灵等^[53]采用磁控溅射法在 Ti 基底上沉积了 FeCoNiMoCr 高熵合金薄膜并制成电极, 用 SEM 和 EDS 观察和分析了电极表面和横截面的形貌和元素分布, 用表面轮廓测量仪测量了电极的表面粗糙度, 通过 XRD 分析电极的物相和结构, 利用电化学工作站测得电极的电化学性能。结果表明, 电极的表面粗糙、元素分布均匀, 电极上的膜厚约为 2.40 μm, 薄膜呈非晶态。电极在碱性溶液中表现出了良好的析氧性能和稳定性。如图 12 所示, 在电流密度为 10.0 mA/cm² 条件下, 过电位为 360 mV, Tafel 斜率为 73.45 mV/dec。在过电位为 360 mV 的条件下连续使用 24 h, 电流密度没有明显减小。循环伏安实验和电化学阻抗分析的结果表明, FeCoNiMoCr 高熵合金薄膜本征催化活性的提高使电极的电催化析氧性能优于贵金属 RuO₂ 的(过电位

为 409 mV, Tafel 斜率为 94.18 mV/dec)^[54]。

HUANG 等^[55]等 HEAs 的性能取决于其相结构和成分。传统的电弧熔炼方法难以控制含有高挥发性金属的 HEAs 的成分。采用稳定的 Ni11Fe10Cu 惰性析氧阳极, 在 Na₂CO₃-K₂CO₃ 熔液中电解金属氧化物, 制备了均匀的粉末体心立方(BCC)相高熵合金 Fe_{0.5}CoNiCuZn_x^[56]。利用氧化物前驱体和较低的合成温度有利于高效制备含锌等挥发性元素的高熵合金。此外, 通过调整氧化前驱体的组成, 进而调节其性能, 来改变电解 HEAs 的微观结构和组成。因此, 研究了高熵合金 Fe_{0.5}CoNiCuZn_x 在 1 mol/L KOH 溶液中对析氧反应(OER)的电催化活性, 如图 13 所示。结果表明, Zn 提高了高熵合金 Fe_{0.5}CoNiCuZn_x 的 OER 活性, 其中, HEA(Zn_{0.8})表现出最佳的 OER 活性, 在 10 mA/cm² 下过电位为 340 mV, 24 h 的稳定性较好。熔盐电解不仅为制备高熵合金 Fe_{0.5}CoNiCuZn_x 提供了一种绿色途径, 为调节合金的结构从而优化电解水的电催化活性提供了一种有效的方法。

多金属高熵合金被认为是一种潜在的催化剂, 有可能取代传统的金属氧化物和贵金属进行能量转换和水分解, 如氧析反应(OER)。其较高的催化作用是由于合成具有理想形貌和变形晶格结构的高熵

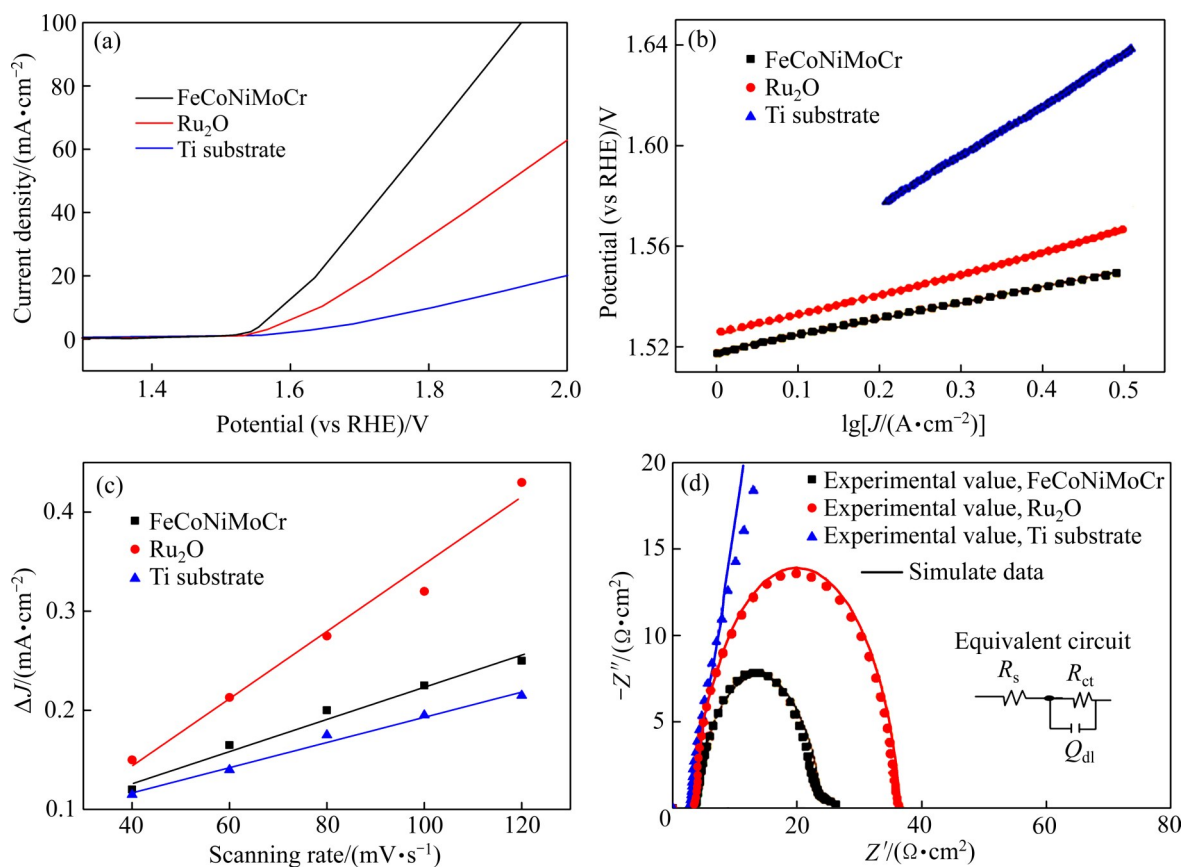


图12 电极的LSV曲线、Tafel斜率曲线、电流密度差与扫描速率的关系以及EIS曲线^[53]

Fig. 12 LSV curves(a), Tafel curves(b), relationship between current density difference and scanning rate(c) and EIS spectra curves(d) of electrode^[53]

合金。HUANG等^[57]运用MOF热解法在碳布表面制备了FeCoNiCuMn纳米颗粒。主要是在碳布表面支持，纳米粒子的特征是单相面心立方(FCC)晶体，具有高度变形的晶格，会产生各种缺陷(如孪生、位错和堆积缺陷)。这些缺陷带来的高表面张力会使过电位大幅降低到263 mV，在电流密度为10 mA/cm²时，Tafel斜率很低，为43 mV/dec，在1.0 mol/L KOH中电荷转移电阻很小，电阻为0.644 Ω，如图14所示。FeCoNiCuMn纳米颗粒比RuO₂和最先进的HEAs要低得多，与大多数金属氧化物相比，很有研究潜力^[58]。通过实验证明了晶格变形控制了原子在纳米粒子表面的位移，从而促进了纳米粒子的催化活性，其催化活性高于目前研究领域高效催化剂的。此次研究的内容对其他纳米结构在能源应用中的性能改进方面提供了一个全新的发展方向。

由于高熵合金(HEA)基材料具有独特的性能而

被作为电解水催化剂进行大力研究。然而，高效且稳定的高熵催化剂的合成仍是一个挑战。WANG等^[59]研究了一种简便且可拓展的方法用于从多金属有机骨架(MOF)中合成HEA(CoNiCuMnAl)/C纳米粒子，这种新型核壳纳米结构具有包裹在超薄碳壳中的面心立方高熵合金。该优化的催化剂(沉积在泡沫镍上)可促进碱性析氧反应(OER)(在1.0 mol/L KOH中)，在10 mA/cm²下具有215 mV的超低过电位(通过35.6 mV/dec的塔菲尔斜率)，如图15所示。通过傅立叶变换交流伏安法(FTACV)和原位拉曼光谱分析以及密度泛函理论(DFT)计算，得知其高电解水析氢性能与催化剂表面重建(即羟基氧化物催化活性物质的形成)及其高熵效应密切相关。此外，该催化剂显示出优异的OER稳定性，在30 h的测试(在200 mA/cm²下)过程中，其性能衰减较少。以上说明该类催化剂的合成具有很大发展潜力，未来有望制造高性能的OER电极用于实际的水电解。

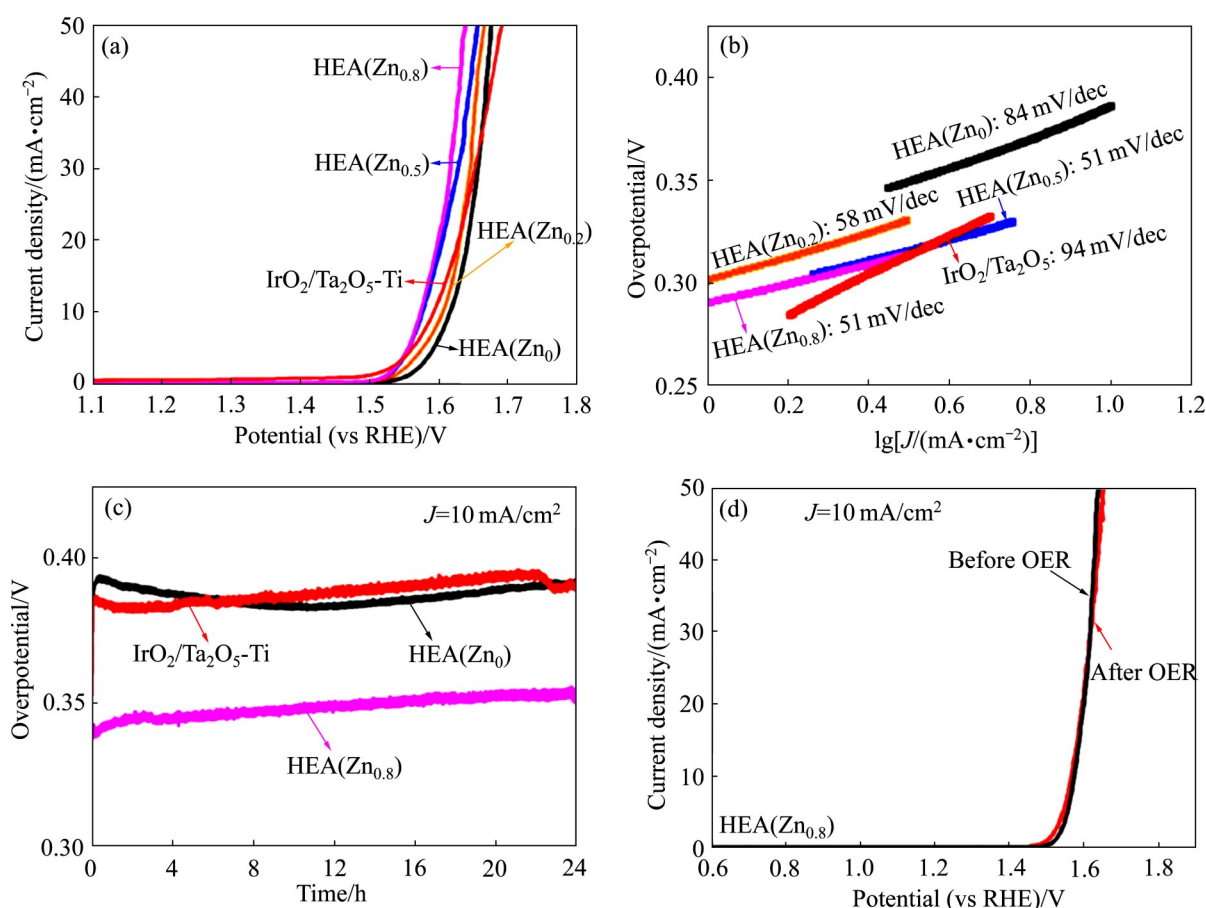


图 13 $\text{Fe}_{0.5}\text{CoNiCuZn}_x$ 体电极在 1 mol/L KOH 中的 LSV 极化曲线、Tafel 斜率曲线以及不同电极在 10 mA/cm² 下的稳定性测试以及 HEA(Zn_{0.8}) 电极进行 24 h 计时电位测试前后的 LSV 极化曲线^[55]

Fig. 13 LSV polarization curves (a) and corresponding Tafel curves (b) of bulk $\text{Fe}_{0.5}\text{CoNiCuZn}_x$ electrodes in 1 mol/L KOH and stability test of different electrodes operated at 10 mA/cm² (c) and LSV polarization curves of HEA(Zn_{0.8}) electrode before and after chronopotentiometry test at 10 mA/cm for 24 h (d)^[55]

高熵合金具有可调控的电子结构、可优化的 d 带中心以及突出的结构稳定性, 因而可成为先进催化剂。通过合理地设计高熵合金催化剂, 使其在电解水中发挥它的价值具有很好的研究意义。FENG 等^[60]研究了具有最佳析氢反应(HER)性能的超小型高熵合金(us-HEA)纳米粒子(NPs)。us-HEA(NiCoFePtRh)NPs 的平均直径为 1.68 nm, 这是报道的高熵合金中最小的尺寸。us-HEA/C 在 0.5 mol/L H_2SO_4 中在 0.05 V(相对于可逆氢电极, RHE)下实现了 28.3 A/mg 的超高质量活性, 分别是商业 Pt/C 和 Rh/C 催化剂的 40.4 和 74.5 倍, 结果如图 16 所示。此外, us-HEA/C 展示了 30.1 s⁻¹ 的超高周转频率(在 50 mV 过电位下比 Pt/C 催化剂高 41.8 倍)和优异的稳定性, 经 10000 次循环后, 其稳定性没有衰减。通过 X 射线吸收光谱和理论计算证明高熵合金具有

优异的 HER 活性。FENG 等^[60]不仅设计了合成 us-HEA NPs 的通用且可扩展的策略, 而且深入阐明了多元素 HEA 系统的复杂结构信息和催化机制, 为高熵合金在能源相关领域的应用研究奠定了良好的基础。

5 总结与展望

1) 世界各国以全球协约的方式减排温室气体, 我国由此提出碳达峰和碳中和目标, 这加快了新能源研究进程。电解水制氢具有原料广泛、原理简单、过程无污染的优势, 具有较大的应用潜力。在电解水制氢系统中, 阴极和阳极分别发生析氢和析氧反应, 这两个电极反应的速率是制约整个电解水制氢效率的最主要因素, 因此, 高活性电极催化材

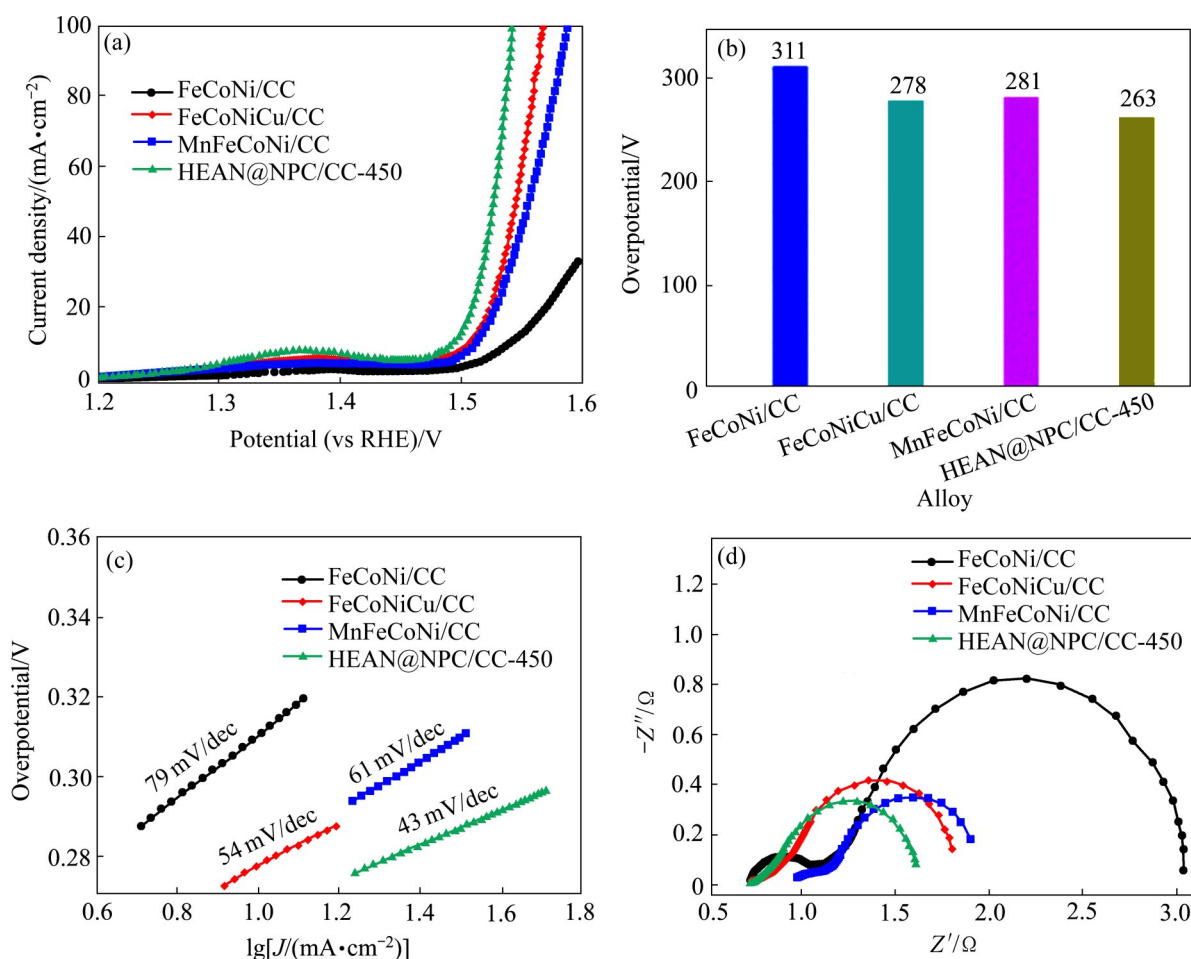


图 14 HEAs 纳米颗粒的极化曲线、电流密度为 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时过电位、Tafel 曲线以及不同电极的 EIS 谱^[57]

Fig. 14 LSV(a), overpotentials curves at current density of $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ and Tafel curves of HEAs nanoparticles(c) and EIS spectra of different electrodes(d)^[57]

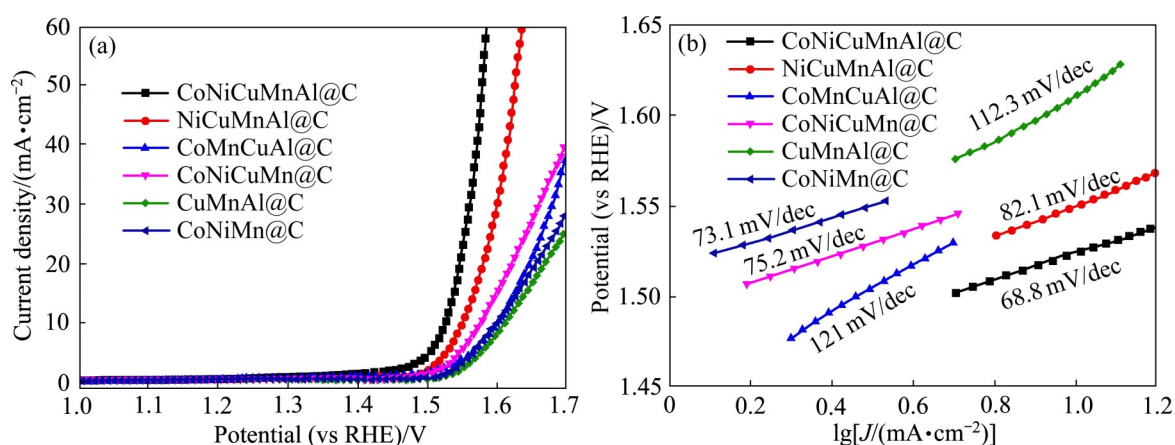


图 15 三元、四元和五元合金/C 纳米颗粒的 LSV 曲线和 Tafel 曲线^[59]

Fig. 15 LSV curves(a) and Tafel plots(b) of ternary, quaternary, and quinary alloy/C nanoparticles^[59]

料的研究至关重要。在电解池中，阴极的析氢反应主要涉及氢原子的吸附和脱附，因此，决定材料催化效率的关键为合适的氢吸附自由能；阳极的析氧

过程涉及多步质子-电子转移过程，因此，降低过电势是研究催化材料的核心。目前，最高效的电解水催化剂依然是 Pt 和 Pb 等贵金属材料，寻找其

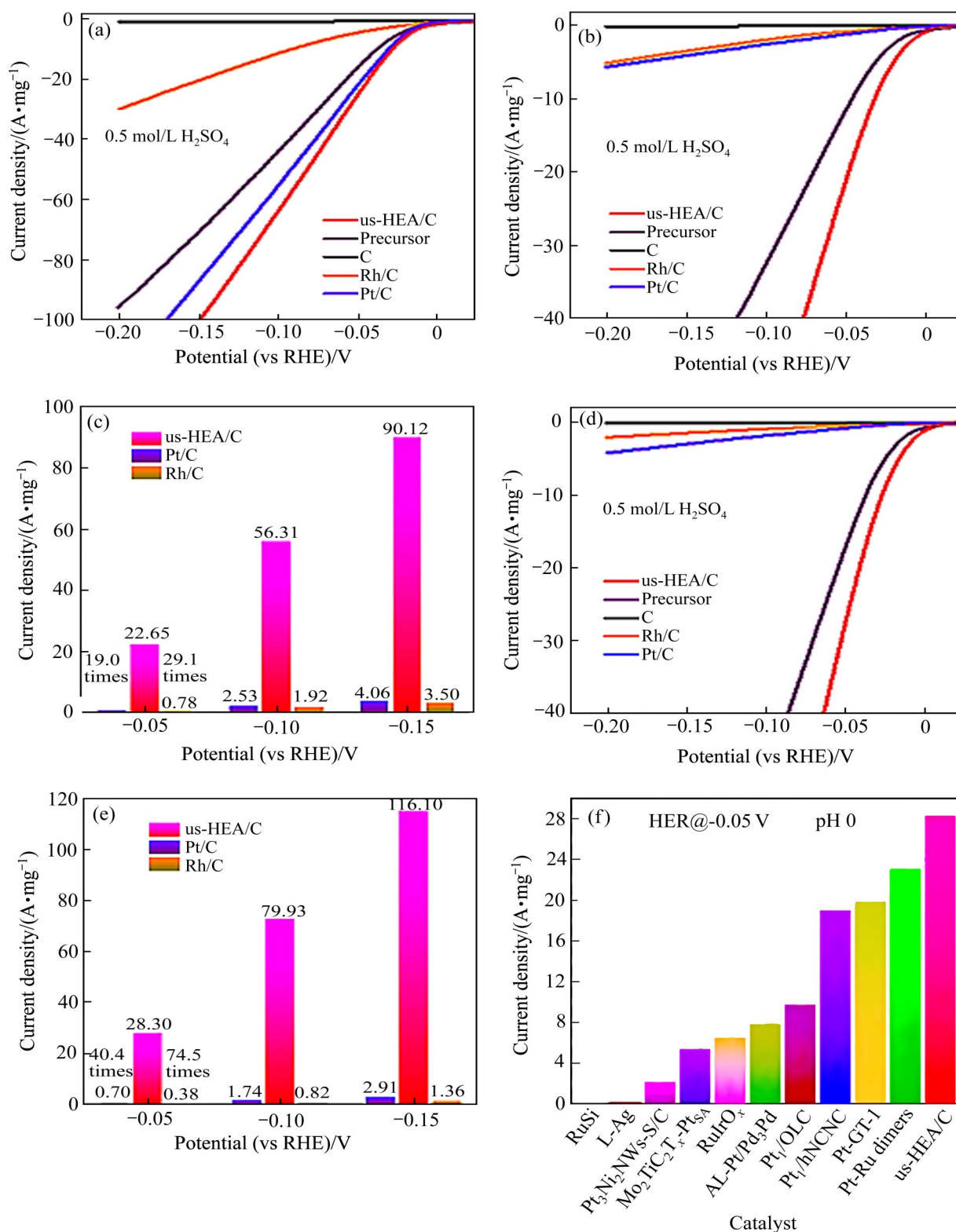


图 16 us-HEA/C 电催化剂在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中 HER 的电催化性能^[60]

Fig. 16 HER electrocatalytic performance of us-HEA/C electrocatalyst in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution (All results were not corrected by IR)^[60]: (a) LSV curve normalized by geometric area; (b) LSV curve normalized by ECSA; (c) Current density of catalyst at different potentials; (d) LSV curve of noble metal mass activation area normalization; (e) Quantitative comparison of mass activities at different potentials; (f) Reported us-HEA/C potential at -0.05 V

他廉价替代材料尤为关键。高熵合金由多种合金组分组成,并可在设计过程中根据多种主元特点进行调配,因此其可发挥多种机制的协同作用,在电催化领域表现出优异的性能。使用过渡金属或非贵金属高熵合金发展高性能电解水催化剂将会是今后的研究重点。

2) 提高电解水析氢的产出效率。未来的阴阳两极催化材料的发展方向主要集中在材料的纳米化,使材料充分发挥本身固有性质以及提高原子利用率。高熵合金由五种及以上元素组成,其本身具有很高的混合熵,因此,通过对元素的适当调节有望获得优异催化性能。由于高熵合金的组分较多,这往往影响其物理冶金的过程。首先,在热力学方面高熵效应促进固溶相的形成,影响其微观结构和组织;其次,缓慢扩散效应降低了扩散速度和相转化率,从而影响其相变动力学;再次,严重的晶格畸变效应不仅影响高熵合金的变形过程,也与其微观组织结构和物化性能之间有密切联系,同时这也影响了热力学和动力学。高熵合金的“鸡尾酒效应”是由于元素组成、结构和微观组织对材料性能整体效果的影响产生的。在制备过程中,可通过传统熔炼、锻造和粉末冶金等方法制备块体、涂层和薄膜等,获得高硬度、耐高温、抗氧化和抗腐蚀等综合性能优异的高熵合金材料。

3) 高熵合金的制备方法在逐渐丰富起来,如应用最为广泛的真空电弧熔炼结合铜模铸造制造法,以及逐渐被应用的真空感应冶炼、激光熔覆法、磁控溅射法和电化学沉积方法等。通过以上方法制备的高熵合金可在空间上呈现三维块状、二维的薄膜状、一维的丝状以及零维的粉末状。在制备方法上可以进一步探索不同的制备工艺,以获得不同的合金形态,如薄膜、块体、丝材和粉末等。然而高温加热会产生大量的能量损耗,这不符合当前碳达峰和碳中和目标要求,探索制备高熵合金的绿色环保方法将成为限制其未来发展应用的关键环节。

4) 高熵合金在电解水方面有很多应用。许多研究学者通过制备不同元素组合的高熵合金作为电解水催化剂,且通过实验探究并持续改进其催化剂效果。目前,很多工业催化剂成本相对较低,催化效果较好,已可以广泛进行生产应用。相比来说,高

熵合金的研发还需要进一步沉淀,寻找更合适的契机来探索出结构更为稳定、成分设计更为容易,催化效果更为高效且稳定的催化材料,使其广泛应用于电解水领域,这还需要广大研究学者进一步探索。

5) 高熵合金的功能性应用研究发展迅速,但是总体上还处于探索阶段,其在热催化、光催化、光热催化以及光电催化等领域还有很多发展潜力。

总之,目前高熵合金电解水催化剂的研究是一个新兴方向,很多制备工艺还需进一步研究。本文作者总结了高熵合金在电催化领域的应用,其应用可进一步拓展至其他催化领域,高熵合金催化剂的研究具有重要的理论和实践意义。

REFERENCES

- [1] CHOW J, KOPP R J, PORTNEY P R. Energy resources and global development[J]. *Science* 2003, 302: 1528–1531.
- [2] ZHANG P, ZHAO Y, ZHANG X. Functional and stability orientation synthesis of materials and structures in aprotic LiO₂ batteries[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(8): 2921–3004.
- [3] CHEN J G, CROOKS R M, SEEFELDT L C, et al. Beyond fossil fuel-driven nitrogen transformations[J]. *Science*, 2018, 360(6391): eaar6611.
- [4] YU L, WU H B, LOU X W D. Self-templated formation of hollow structures for electrochemical energy applications[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2017, 50(2): 293–301.
- [5] SHUAI C, THIND S S, CHEN A. Nanostructured materials for water splitting-state of the art and future needs: A mini-review[J]. *Electrochemistry Communications*, 2016, 63: 10–17.
- [6] XIONG X, YOU C, LIU Z, et al. Co-doped CuO nanoarray: An efficient oxygen evolution reaction electrocatalyst with enhanced activity[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(3): 2883–2887.
- [7] 骆永伟, 朱亮, 王向飞, 等. 电解水制氢催化剂的研究与发展[J]. *金属功能材料*, 2021, 28(3): 58–66.
LUO Yong-wei, ZHU Liang, WANG Xiang-fei, et al. Research and development of electrolytic water hydrogen production catalyst[J]. *Metallic Functional Materials*, 2021, 28(3): 58–66.
- [8] TOMBOC G M, KWON T, JOO J, et al. High entropy alloy electrocatalysts: A critical assessment of fabrication and performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020,

- 8(30): 14844–14862.
- [9] KOO W T, MILLSTONE J E, WEISS P S. The design and science of polyelemental nanoparticles[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(6): 6407–6413.
- [10] XIN Y, LI S, QIAN Y, et al. High-entropy alloys as a platform for catalysis: Progress, challenges, and opportunities[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(19): 11280–11306.
- [11] LI H, ZHU H, ZHANG S, et al. Nano high - entropy materials: Synthesis strategies and catalytic applications[J]. *Small Structures*, 2020, 1(2): 2000033-1–16.
- [12] 姚陈忠, 马会宣, 童叶翔. 非晶纳米高熵合金薄膜 Nd-Fe-Co-Ni-Mn 的电化学制备及磁学性能[J]. *应用化学*, 2011, 28(10): 1189–1194.
- YAO Chen-zhong, MA Hui-xuan. TONG Ye-xiang. Electrochemical preparation and magnetic study of amorphous nanostructured Nd-Fe-Co-Ni-Mn high entropy alloy film[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2011, 28(10): 1189–1194.
- [13] HUO W Y, WANG S Q, ZHU W H, et al. Recent progress on high-entropy materials for electrocatalytic water splitting applications[J]. *Tungsten*, 2021, 3(2): 161–180.
- [14] 刘 咏, 曹远奎, 吴文倩, 等. 粉末冶金高熵合金研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(9): 2155–2184.
- LIU Yong, CAO Yuan-kui, WU Wen-qian, et al. Progress of powder metallurgical high entropy alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(9): 2155–2184.
- [15] 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.
- [16] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts[J]. *Acta Materialia*, 2017, 122: 448–511.
- [17] ZHANG Y, LU Z P, MA S G, et al. Guidelines in predicting phase formation of high-entropy alloys[J]. *MRS Communications*, 2014, 4(2): 57–62.
- [18] CHOU H P, CHANG Y S, CHEN S K, et al. Microstructure, thermophysical and electrical properties in $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ ($0 \leq x \leq 2$) high-entropy alloys[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2009, 163(3): 184–189.
- [19] TSAI K Y, TSAI M H, YEH J W. Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(13): 4887–4897.
- [20] ZOU Y, MA H, SPOLENAK R. Ultrastrong ductile and stable high-entropy alloys at small scales[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7748.
- [21] GLUDOVATZ B, HOHENWARER A, CATOOR D, et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications[J]. *Science*, 2014, 345(6201): 1153–1158.
- [22] ZHANG H, QIU Y, ZHANG S, et al. Nitrogen-incorporated iron phosphosulfide nanosheets as efficient bifunctional electrocatalysts for energy-saving hydrogen evolution[J]. *Ionics*, 2022, 28: 3927–3934.
- [23] 彭学刚, 李晓东, 崔丽萍, 等. 高效析氧反应催化剂 Fe-MIL-101 的制备及性能研究[J]. *燃料化学学报*, 2021, 49(9): 1–8.
- PENG Xue-gang, LI Xiao-dong, CUI Li-ping, et al. Preparation and investigation of Fe-MIL-101 as efficient catalysts for oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2021, 49(9): 1–8.
- [24] ZHU J, HU L, ZHAO P, et al. Recent advances in electrocatalytic hydrogen evolution using nanoparticles[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(2): 851–918.
- [25] SHI Y, ZHANG B. Recent advances in transition metal phosphide nanomaterials: Synthesis and applications in hydrogen evolution reaction[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(6): 1529–1541.
- [26] ZOU X, ZHANG Y, et al. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(15): 5148–5180.
- [27] SUEN N T, HUNG S F, QUAN Q, et al. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: Recent development and future perspectives[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(2): 337–365.
- [28] 杜迎晨, 雷 浩, 钱余海. 电解水制氢技术概述及发展现状[J]. *上海节能*, 2021(8): 824–831.
- DU Ying-chen, LEI Hao, QIAN Yu-hai. Technology overview and development status of hydrogen production from water electrolysis[J]. *Shanghai Energy Conservation*, 2021(8): 824–831.
- [29] 牛利冲, 李 杰, 赵思杰, 等. FeCoNiCrMn 系高熵合金变形机制的研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2022, 32(8): 2316–2326.
- NIU Li-chong, LI Jie, ZHAO Si-jie, et al. Research progress of deformation mechanism of FeMnCoCrNi high entropy alloy system[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2022, 32(8): 2316–2326.
- [30] NØRSKOV J K, BLIGAARD T, ROSSMEISL J, et al. Towards the computational design of solid catalysts[J]. *Nature Chemistry*, 2009, 1(1): 37–46.
- [31] 熊 昆, 高 媛, 周桂林. 电解水析氢非铂催化剂的设计与发展[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(6): 1289–1301.
- XIONG Kun, GAO Yuan, ZHOU Gui-lin. Design and development of non-Pt catalysts in water electrolysis for hydrogen production[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous*

- Metals, 2017, 27(6): 1289–1301.
- [32] CHE, MICHEL. Nobel Prize in chemistry 1912 to Sabatier: Organic chemistry or catalysis? [J]. *Catalysis Today*, 2013, 218/219: 162–171.
- [33] MEDFORD A J, VOJVODIC A, HUMMELSHJ J S, et al. From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis[J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 328: 36–42.
- [34] BATCHELOR T, PEDERSEN J K, WINTHER S H, et al. High-entropy alloys as a discovery platform for electrocatalysis[J]. *Joule*, 2019, 3(3): 834–845.
- [35] WANG S, XIN H. Predicting catalytic activity of high-entropy alloys for electrocatalysis[J]. *Chem*, 2019, 5(3): 502–504.
- [36] YAO Y, LIU Z, XIE P, et al. Computationally aided, entropy-driven synthesis of highly efficient and durable multi-elemental alloy catalysts[J]. *Science Advances*, 2020, 6(11): 5–10.
- [37] YAO Y, HUANG Z, LI T, et al. High-throughput, combinatorial synthesis of multimetallic nanoclusters[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2020, 117(12): 6316–6322.
- [38] 李 昕. 高熵合金在电催化领域的研究进展[J]. *广州化工*, 2021, 49(16): 6–7, 35.
- LI XIN. Research progress on high-entropy alloy in electrocatalysis[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2021, 49(16): 6–7, 35.
- [39] CONWAY B E, VTILAK B. Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H_2 , and the role of chemisorbed H[J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(22/23): 3571–3594.
- [40] YU W L, GAO Y X, CHEN Z, et al. Strategies on improving the electrocatalytic hydrogen evolution performances of metal phosphides[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(11): 1876–1902.
- [41] MA P, ZHAO 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.
- [42] ZHOU Y, LUO M, ZHANG W, et al. Topological formation of a Mo-Ni based hollow structure as a highly efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction in alkaline solutions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(24): 21998–22004.
- [43] QI Gao-can, LIU Xi-jun, LI Chao, et al. The origin of superhydrophobicity for intrinsically hydrophilic metal oxides: A preferential O_2 adsorption dominated by oxygen vacancies[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58: 17406–17411.
- [44] YADAV M K, GANGWAR C, SINGH N K. Low temperature synthesis and characterization of $Ni_xFe_{3-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1.5$) electrodes for oxygen evolution reaction in alkaline medium[J]. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2020, 23(2): 78–86.
- [45] TALANTIKITE D, LADJEROUD Z, TAÏBI-BENZIZDA L. Synthesis and characterization of new phases with composition $Sr_{1-x}Na_x(Ti_{1-x}Mgx)O_{3-3x}F_{3x}$ [J]. *Key Engineering Materials*, 2004, 264/265/267/268: 1189–1192.
- [46] 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): 1802269-1–7.
- [47] LI S, 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.
- [48] QIU H J, FANG G, WEN Y, et al. Nanoporous high-entropy alloys for highly stable and efficient catalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(1): 6499–6506.
- [49] 赵康宁, 李 潇, 苏 东. 高熵纳米合金在电催化中的应用[J]. *物理化学学报*, 2021, 37(7): 66–89.
- ZHAO Kang-ning, LI Xiao, SU Dong. High-entropy alloy nanocatalysts for electrocatalysis[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2021, 37(7): 66–89.
- [50] LEE Y, SUNTIVICH J, MAY K J, et al. Synthesis and activities of rutile IrO_2 and RuO_2 nanoparticles for oxygen evolution in acid and alkaline solutions[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(3): 399–404.
- [51] MAHMOOD J, LI F, JUNG S M, et al. An efficient and pH-universal ruthenium-based catalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12: 441–446.
- [52] LIU M, ZHANG Z, 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): 1900015.1–1900015.6.
- [53] 张泽灵, 王世琦, 徐邦利, 等. FeCoNiMoCr 高熵合金薄膜电极的电催化析氧性能[J]. *材料研究学报*, 2021, 35(3): 193–200.
- ZHANG Ze-ling, WANG Shi-qi, XU Bang-li, et al. Electrocatalytic oxygen evolution performance of high entropy FeCoNiMoCr alloy thin film electrode[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2021, 35(3): 193–200.
- [54] OVER H, KIM Y D, SEITSONEN A P, et al. Atomic-scale

- structure and catalytic reactivity of the $\text{RuO}_2(110)$ surface[J]. Science, 2000, 287(5457): 1474–1476.
- [55] HUANG J, WANG P L, LI P, et al. Regulating electrolytic $\text{Fe}_{0.5}\text{CoNiCuZn}$ high entropy alloy electrodes for oxygen evolution reactions in alkaline solution[J]. Journal of Materials Science & Technology-Shenyang, 2021, 93: 110–118.
- [56] SHARMA P, DWIVEDI V K, DWIVEDI S P. Development of high entropy alloys: A review[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 43(11): 502–509.
- [57] HUANG K, ZHANG B, WU J, et al. Exploring the impact of atomic lattice deformation on oxygen evolution reactions based on a sub 5nm pure face-centred Cubic High-entropy Alloy Electrocatalyst[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(24): 11938–11947.
- [58] SATO J, SAITO N, YAMADA Y, et al. RuO_2 -loaded $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$ as a non-oxide photocatalyst for overall water splitting[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(12): 4150–4151.
- [59] WANG S Q, HUO W Y, FANG F, et al. High entropy alloy/C nanoparticles derived from polymetallic MOF as promising electrocatalysts for alkaline oxygen evolution reaction[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132410.
- [60] 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.

Application of high-entropy alloys in water electrolysis catalysis

ZHANG Quan, LIU Xi-jun, LUO Jun

(School of Materials Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

Abstract: The high-entropy alloys are considered as one of the major breakthroughs in alloying theory in recent decades. They have unique alloy design concept and significant mixing entropy effect, and have potential application prospect in many properties. This paper summarized the research progress of high-entropy alloys catalysts in electrolysis of water in recent years, and introduced the definition and features of high-entropy alloys and the principle of electrolysis of water and catalytic mechanism of high entropy alloys during hydrolysis process, respectively. The research progress is on water hydrogen precipitation and water oxidation in electrolysis of high entropy alloys. The development trend and application prospect of the future of the high-entropy alloys are also prospected.

Key words: high-entropy alloys; electrolytic water; catalyst; hydrogen evolution reaction; oxygen evolution reaction

Foundation item: Projects(22075211, 21601136, 51971157, 51621003) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(19JCJQC61800) supported by the Tianjin Science Fund for Distinguished Young Scholars, China; Project(2018KJ126) supported by the Science and Technology Development Fund of Tianjin Education Commission for Higher Education, China

Received date: 2021-09-28; **Accepted date:** 2021-12-09

Corresponding author: LIU Xi-jun; Tel: +86-22-60216481; E-mail: xjliu@tjut.edu.cn

(编辑 李艳红)