

高熵材料及其催化应用的研究进展

熊亚琳, 张煜华, 李金林, 王立*

(中南民族大学 催化转化与能源材料化学教育部重点实验室暨催化材料科学湖北省重点实验室, 武汉 430074)

摘要 近年来,高熵材料作为一种新型多组分合金体系,因其结构多变、化学成分可调、功能特性丰富,已成为催化材料领域的研究热点.其独特的组成结构和性能优势,为催化材料设计提供了新的发展机遇.高熵催化剂凭借其独有的多元素组成空间,能够精准调控催化剂活性和选择性,并通过随机多元素混合形成多样化的活性位点,特别适用于涉及多中心活化的催化反应.此外,高熵催化剂的高度结构稳定性使其在高温、高压及腐蚀性气氛等苛刻的反应条件下,仍能保持优异的催化活性与长寿命.基于这些优势,高熵催化剂在费-托合成(FTS)、电催化析氢反应(HER)、析氧反应(OER)及CO₂加氢等重要催化反应中表现出优异的催化性能,具有广泛的应用前景.结合在高熵材料应用于费-托合成反应的研究进展,简要综述了高熵材料的制备方法(如机械化学法)及其在不同催化体系中的应用研究进展.

关键词 高熵材料;费-托合成反应;机械化学法;析氢反应;析氧反应;CO₂加氢反应

中图分类号 O643;O646;TG132 **文献标志码** A **文章编号** 1672-4321(2026)02-0255-12

doi:10.20056/j.cnki.ZNMDZK.20250808

Recent advances in high-entropy materials and their catalytic performance

XIONG Yalin, ZHANG Yuhua, LI Jinlin, WANG Li*

(Key Laboratory of Catalysis Conversion and Energy Materials Chemistry of Ministry of Education & Hubei Key Laboratory of Catalysis and Materials Science, South-Central Minzu University, Wuhan 430074, China)

Abstract In recent years, high-entropy materials as a novel multi-component alloy system have become a research hotspot in the field of catalytic materials due to their adaptable structures, tunable chemical compositions, and diverse functional properties. These unique compositional structures and performance advantages have provided new opportunities for the design of catalytic materials. The unique multi-element compositional space in high-entropy catalysts facilitates the precise modulation of catalytic activity and selectivity. Moreover, the heterogeneous active sites generated through the random mixing of multiple elements render them particularly well-suited for multi-center catalytic processes. In addition, the high structural stability of high-entropy catalysts enables them to maintain excellent catalytic activity and long service life under harsh reaction conditions such as high temperature, high pressure, and corrosive atmospheres. Based on these advantages, high-entropy catalysts have demonstrated excellent catalytic performance in important catalytic reactions such as Fischer-Tropsch synthesis (FTS), electrocatalytic hydrogen evolution reaction (HER), oxygen evolution reaction (OER), and CO₂ hydrogenation. Based on the investigation of the application of high-entropy materials in the Fischer-Tropsch synthesis reaction, a comprehensive overview of the preparation methods for high-entropy materials, including mechanochemical techniques, and research progress of applications in different catalytic systems was briefly provided.

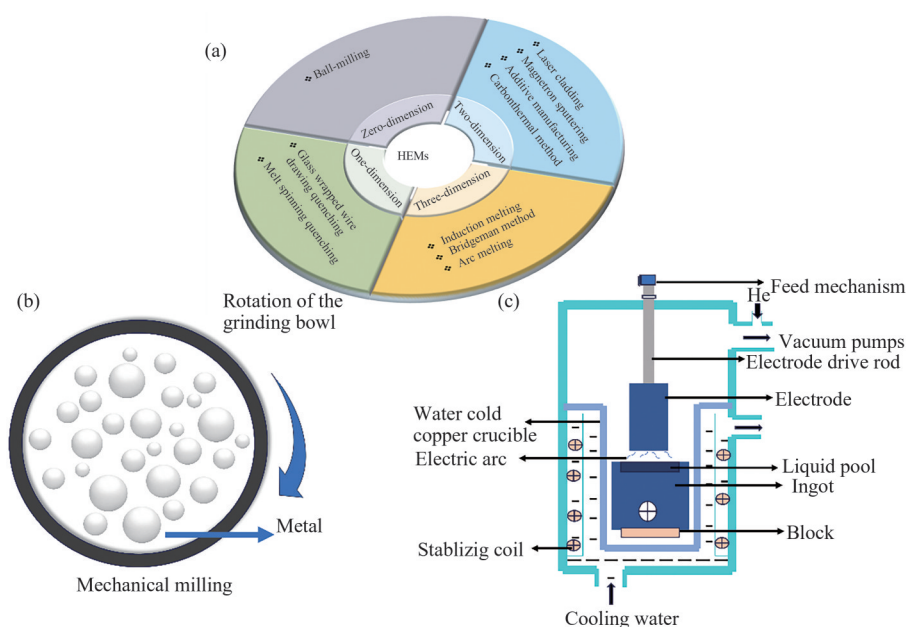
Keywords high-entropy materials; Fischer-Tropsch synthesis; mechanochemical method; hydrogen evolution reaction; oxygen evolution reaction; CO₂ hydrogenation reaction

高熵材料(high-entropy materials, HEM)是当前 材料领域的研究热点,可分为高熵合金(high-entropy

收稿日期 2025-01-22

* 通信作者 王立(1983-),男,教授,博士,研究方向:先进材料与应用催化;E-mail: li.wang@scuec.edu.cn

基金项目 国家重点研发计划资助项目(2022YFB4101201);国家自然科学基金资助项目(22372199,22072184)



(a) 高熵合金的制备方法; (b) 机械化学法; (c) 真空熔炼法

图2 高熵合金不同维度的制备方法及其示意图

Fig. 2 Preparation methods of HEA in different dimensions and schematic diagrams

法,在低温下进行球磨,实现了高熵合金纳米颗粒的大规模合成.这种冷磨方法具有低污染、弱氧化和再结晶等优势.此外,该方法转换率高、产量大,适合批量生产.PRŮŠA等^[10]添加正庚烷作为过程控制剂以抑制有害的冷焊,经过8 h的高能球磨和等离子烧结压实,成功制备出等原子CoCrFeNiNb合金,显示出更高的硬度和超高强度,具有优异的热稳定性,在600 °C退火后也能保持或轻微降低.YOUSSEF等^[11]在室温下进行球磨,在研磨14 h后制备了 $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$ 合金粉末.该高熵合金粉末的结构为FCC结构,硬度为5.9 GPa.

机械化学法通过高能球磨过程将各成分均匀混合,在室温下即可实现各元素的合金化,能够实现元素在原子尺度上的均匀分布,减少成分偏析.但在此过程中可能会引入一定的杂质和污染物,影响合金纯度和性能.

1.2 真空熔炼法

真空熔炼法主要包括真空电弧熔炼和真空感应熔炼.真空电弧熔炼法是目前高熵合金(HEA)的主要制备方法,该法能熔炼大多数金属.将熔炼炉内抽至真空后充入保护气,利用炉内铜坩埚与电极之间的电弧为热源,使电弧间产生高温.真空感应熔炼基于感应加热和真空环境的应用,感应加热是通过感应线圈产生交变磁场,使放置在其中的金属坩埚内的金属材料产生感应电流.根据材料的电阻加热原理,感应电流在金属材料中产生剧烈电阻加

热,使金属材料迅速升温,直至达到熔点(图2(c)).

WANG等^[12]报道了一种FeCoNiMnRuLa/CNT催化剂,可有效催化 H_2O 分解.DFT结果表明,La引入导致的晶格畸变改变了FeCoNiMnRu的d轨道电子构型,使得Fe和Ni在电催化析氧反应(OER)中对 OH^- 、在HER中对 H_2O 的临界吸附中起重要作用,而Ru、Co和Mn为含氧中间体的解吸提供了有力保障,水分解过程中保持了优异的活性和稳定性.HUA等^[13]研究了通过真空电弧熔炼工艺合成的具有不同Ti含量的TiZrNbTaMo HEA的硬度,结果表明,随着Ti含量的增加,HEA的枝晶结构明显变粗.随着Ti含量的降低,合金的耐磨性增强,降低Ti含量可以提高其硬度和屈服强度.ZHANG等^[14]通过真空电弧熔炼法制备了具有高耐腐蚀性的 $\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mo}_{10}\text{Co}_{35}\text{Cr}_{15}$,该合金在酸性和碱性电解质中都可以作为高活性和高稳定性的HER催化剂,性能远优于双相合金催化剂,在酸性和碱性溶液中都可以进行析氢反应.LI等^[15]通过真空感应熔炼法制备了单相 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金,该合金通过固溶硬化等方式实现了高应变硬化能力.

在真空熔炼铸造的过程中,热膨胀和冷凝不可避免,易出现合金的成分偏析与孔隙,从而导致合成的高熵材料性能有一定缺陷.真空熔炼法要保证铸锭组织良好,有效去除气体、减少非金属物的干扰,控制熔炼温度,减小冷却速度,从而提高合金纯度.

1.3 增材制造法

增材制造以高能激光束作为热源,可以快速熔化难熔的金属,随后又经过快速冷却,可以控制合成的合金达到晶粒细小、无宏观偏析现象的效果(图3(a)).同时,在合成过程中通过调控扫描速率、扫描功率等参数能够控制合金成分分布均匀.

HEM具有优异耐腐蚀性.其耐腐蚀性能取决于增材制造过程中产生的微观结构和固有缺陷.NIU等^[16]通过增材制造工艺成功制备了AlCrFeCoNi合金,显微硬度最大值达到632.8 Hv,远高于其他方法制备的样品.他们认为高熵合金的耐腐蚀性随着体积能量密度(VED)的增加而提高,其主要原因是更高的VED导致更快的冷却速度和更多B2相(CsCl型有序体心立方结构)的形成.在高VED下,合金组织细化,产生大量B2相,提高了耐腐蚀性.YAMANAKA等^[17]发现AlCrFeCoNi HEA底部(富含FCC相)的耐腐蚀性优于顶部(不含FCC相).为探索增材制造材料在恶劣环境下的应用, QIU等^[18]首次报道了HEA在低温下的变形机理.观察到具有典型枝晶结构的FCC单晶结构,晶格常数为3.598 Å.由于快速定向凝固,枝晶的生长方向与激光扫描方向垂直,同时具有优异的低温拉伸性能.

激光增材制造作为近年来新兴技术,可以提高HEM的性能、保证化学成分的均匀性和改善微观结构.但制备和处理存在局限性,且对粉末的粒度、形状、流动性有严格要求,由于成本与工艺复杂性,大批量生产中应用尚有限.

1.4 磁控溅射法

磁控溅射是一种在真空环境中进行的气相沉积方法,通过在阴极(靶材)和阳极(涂层腔壁)之间施加电压来实现.在涂层腔内产生磁控型辉光放电,高能电子与氩气分子碰撞,从而电离Ar. Ar离子在阴极的加速下轰击阴极靶材的表面,将靶材原子溅射出来,随后这些原子被转移到基板上形成薄膜(图3(b)).

MEDONA等^[19]采用磁控溅射技术,制备了CrMnFeCoNi薄膜,并研究了沉积过程中衬底温度变化的影响,同时对其结构、形貌和元素分布进行了详细研究.在较高和较低温度下,相形成遵循两种不同机制:在较高温度下,通过表面和晶界的快速扩散形成热力学相;在较低温度下,相形成受动力学的影响较大.LO等^[20]使用磁控溅射法制备并研究了(AlCrNbSiTiMo)N薄膜在室温及700 °C加热后的摩擦性能,结果表明薄膜在700 °C时的摩擦系数比

室温时的摩擦系数有所降低.这是由于退火后形成的MoO₃起到润滑作用,从而提高了耐磨性.LI等^[21]采用大功率脉冲磁控溅射法制备了CuNiTiNbCr薄膜,呈现FCC与富Cu BCC纳米双相结构,在0.4 Pa下沉积的双相结构具有高达11.35 GPa的硬度.与FCC相相比,双相结构具有更高的硬度.随着沉积压力的增大,膜的结构变得更加松散,由于结构的影响,膜的硬度、韧性和耐蚀性均下降.结果表明,大功率脉冲磁控溅射是调节HEA薄膜相结构和提高薄膜性能的可行方法.

磁控溅射法在制备高性能薄膜材料中应用广泛,具有可控性强,适合对热敏感的基底的特点.但该方法使用门槛高,工艺复杂,需要反复优化才能实现理想薄膜性能.

1.5 电化学法

电化学法利用电化学原理,在电解液中通电,使电解液中的电子定向移动到所需电极附近吸附沉积,根据电解液中不同的金属元素可以调控元素组成.在电化学方法中,电解质中的离子在电位差的作用下定向移动,发生氧化还原反应以生成合金(图3(c)).

YOUSEFAN等^[22]使用脉冲电沉积法制备了CoCrFeMnNi高熵合金镀层,并研究了脉冲电沉积因素对镀层疏水、亲水行为及耐腐蚀性的影响,结果表明,该合金体系完全亲水,具有良好的耐腐蚀性能.ALIYU等^[23]在3.5% NaCl溶液中,研究了不同氧化石墨烯(GO)含量下合金的电化学性能和显微组织变化,结果表明,HEA-GO涂层(31.25 mg/100 mL)具有最高的AlCrFeCoNiCu耐腐蚀性和最低的腐蚀电流密度,防腐效率达86.92%.GO对涂层结构的改性提高了涂层的防护效率,消除了由于元素偏析引起的局部腐蚀,提高了复合涂层的耐腐蚀性.SURE等^[24]展示了通过熔盐电化学还原法直接从金属氧化物合成TiNbTaZr和TiNbTaZrHf难熔高熵合金的可行性,尽管这些合金中有大量孔隙,但它们具有BCC结构和较高的硬度.

电化学法可精确控制高熵合金的成分,且无需高温熔炼,避免了材料的热损伤和能耗高的问题.但该方法受到所选材料和电解质的限制,由于不同金属离子在溶液中的电化学性质不同,某些元素可能沉积效率低或沉积不完全,导致成分偏析或不均匀.

1.6 碳热冲击法

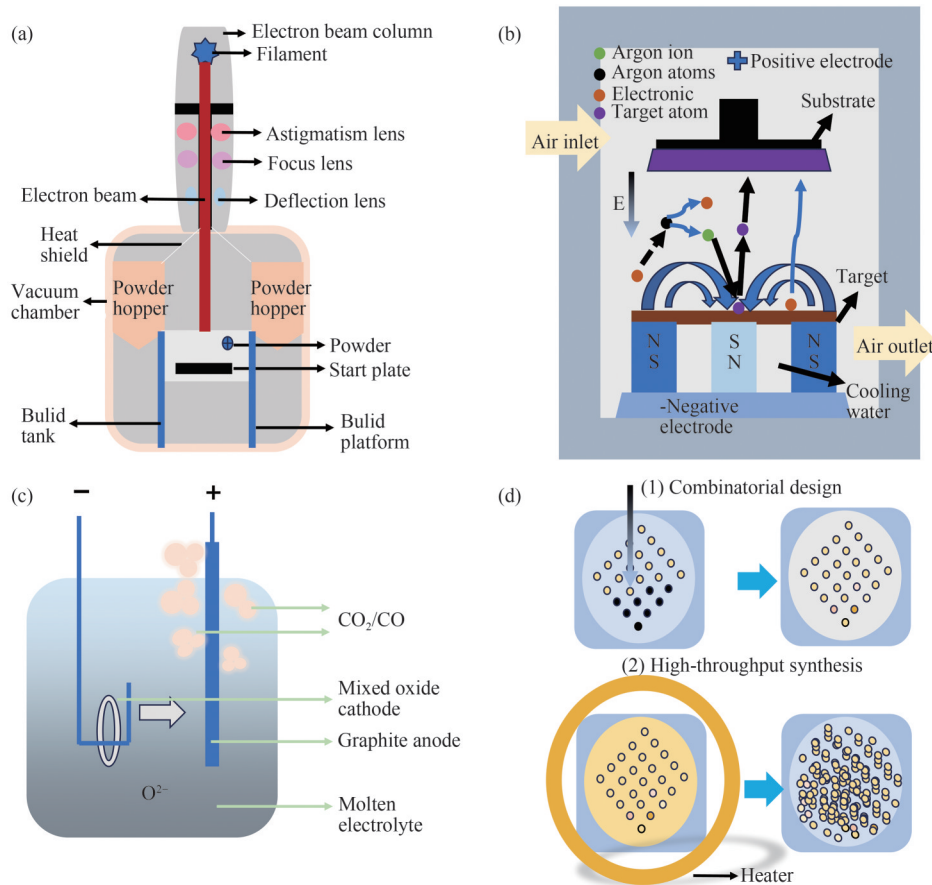
碳热冲击法是一种在材料科学和工程领域中

广泛使用的技术. 它通过快速加热和冷却含碳材料来诱导新化合物和结构的形成. 在这一过程中, 材料首先被迅速加热到高温, 然后立即快速冷却. 这种快速的温度变化引起的热应力, 促使碳材料在极短的时间内发生结构相变, 从而实现材料形貌和性能特性的精确控制(图 3(d)).

YAO 等^[25]提出了一种利用碳热冲击技术在碳纳米纤维载体上将多达八种不同元素合金化成 HEA 纳米颗粒的一般路线, 通过碳热冲击法合成的 HEA 具有窄尺寸分布, 并且均匀地分散在碳载体上. 为证明其实用性, 合成了 PtPdRhRuCe 作为氨氧化催化剂, 其转化率约为 100%, 氮氧化物选择性大于 99%. ABDELHAFIZ 等^[26]使用碳热冲击法合成了 FeNiCoCrMnV, 与贵金属 IrO₂ 催化剂相比, HEA 催化剂对析氧反应(OER)的催化活性更高. 这种非贵

属 HEA 催化剂稳定性极好, 表现出比贵金属催化剂高两个数量级的稳定性, 且在较高的电流密度下, 其性能基本保持不变. XIE 等^[27]开发了先进的 HEA 氨分解催化剂, CoMoFeNiCu 纳米颗粒实现了 Co/Mo 比的调节, 打破了传统双金属 Co-Mo 催化剂的混相限制. 这种新型催化剂的催化活性和稳定性显著提高, 与贵金属 Ru 相比, 改善系数超过 20 倍, 与传统的 Co-Mo 催化剂相比, 改善系数更高.

碳热冲击法反应时间通常在毫秒(ms)到秒(s)级, 可在极短时间内完成高熵材料的合成, 大幅提高生产效率. 而且, 通过调整温度变化和冲击条件, 可以精确控制材料的微观结构和性能特征. 但由于需要快速加热和冷却, 该方法需要消耗大量能量, 成本较高. 此外, 碳热反应可能导致部分碳残留在合金中, 影响材料的纯度和性能.



(a) 增材制造法; (b) 磁控溅射法; (c) 电化学法; (d) 碳热冲击法

图 3 高熵合金制备方法的示意图

Fig. 3 Schematic diagrams of the preparation methods of HEA

2 高熵催化剂的催化应用

开发高效稳定的催化剂对清洁能源的转化具

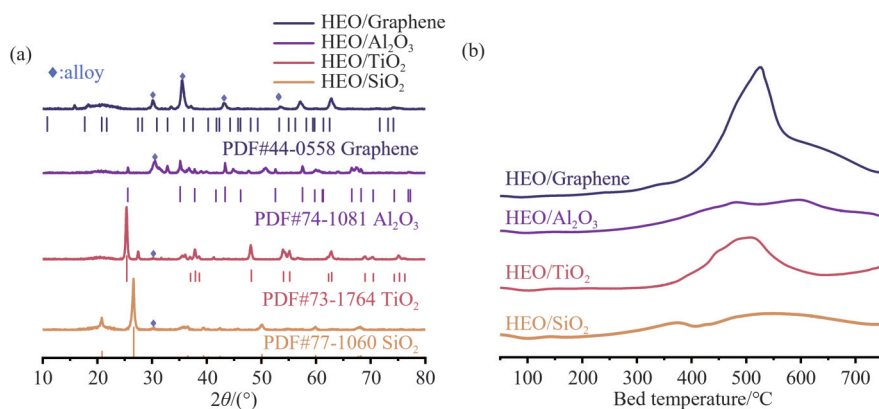
有重要意义. 传统催化剂, 如贵金属催化剂和过渡金属催化剂, 已被广泛应用于催化反应中. 然而, 由于它们高成本和低活性, 迫切需要寻求高效、低成

本、稳定的替代材料.与传统催化材料相比,高熵合金催化剂凭借其多元合金组成、良好的耐腐蚀性、高催化活性和优异稳定性,在 HER、OER 以及 CO_2 加氢等催化反应中展现出独特的优势,成为创新型催化剂的理想选择.已有研究指出,高熵效应在不同催化反应的活性和选择性等方面具有重要性^[4].催化的本质是化学反应在外来物质的作用下,反应活化能降低、反应速度加快的现象.加快反应速率主要通过降低反应能垒或调节反应中间体吸附实现.根据 Sabatier 原理(反应物分子吸附强度与活性的关系),中间产物的吸附能不宜太高或太低,以避免产物从催化剂表面脱附困难和反应物与中间产物转化过慢的问题.中间产物的吸附能与催化反应速率存在最优吸附能,一般呈“火山形”曲线.对于具有多种中间体的催化反应,相对单金属催化剂的低活性,高熵合金由于其表面物种丰富,提供了大量的活性位点,极大优化了中间产物的结合能,使催化性能优于单个元素叠加的性能^[28-30].

2.1 费-托合成反应(Fischer-Tropsch synthesis, FTS)

HEA 与 HEO 在催化反应中已经有一些应用,但在费-托合成中尚属潜在应用领域.本课题组通过机械化学法制备了负载在 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 及石墨烯(Graphene)上的四种 CoFeNiZnMn HEO 催化剂,其具体制备过程为将乙酸盐前驱体与各载体放入高能球磨罐中直接进行球磨,经过洗涤、干燥、煅烧步骤得到目标催化剂,将这四种催化剂分别命名为:HEO/Graphene, HEO/ Al_2O_3 , HEO/ TiO_2 和 HEO/ SiO_2 .

对催化剂的 XRD 分析结果如图 4(a) 所示,在四种负载型催化剂中,除了载体的特征峰外,还有 FCC 合金相,其中,载体 SiO_2 与 TiO_2 衍射峰较为尖锐,表明载体颗粒较大.采用 H_2 -TPR 对系列催化剂的还原行为进行了测试,还原温度从 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 程序升温至 $800\text{ }^\circ\text{C}$,结果如图 4(b) 所示,还原峰温度在 $350\text{ }^\circ\text{C}\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$,对应于 $\text{Fe}_3\text{O}_4\rightarrow\text{FeO}\rightarrow\text{Fe}$ 的还原过程,进一步说明新鲜催化剂为尖晶石型.



(a) XRD 图谱; (b) H_2 -TPR 图

图 4 HEO 催化剂的 XRD 图与 H_2 -TPR 图

Fig. 4 XRD patterns and H_2 -TPR profiles of HEO catalysts

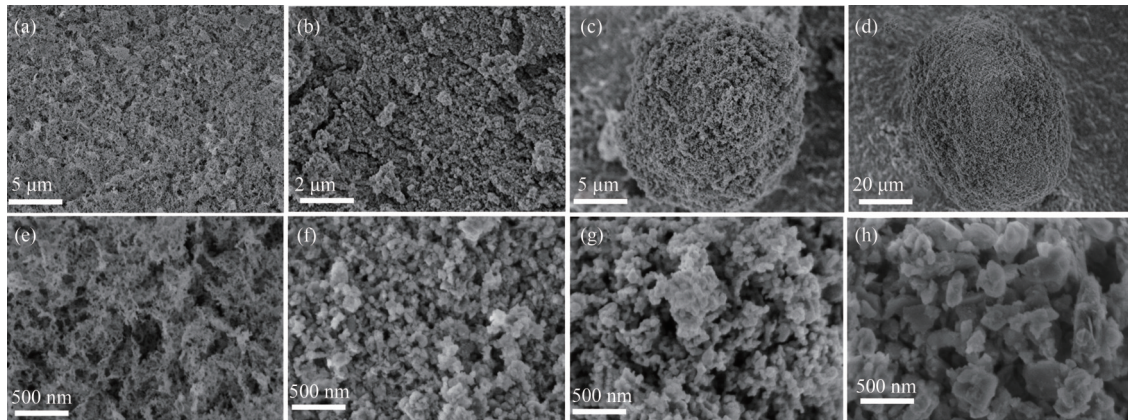
为了探究催化剂的形貌,对系列催化剂进行了 SEM 表征,结果如图 5 所示,四种新鲜催化剂形貌存在一定的差异,均表现出一定的颗粒团聚,使用 SiO_2 负载的催化剂颗粒相对大,呈现出一定的不规则块状结构, Al_2O_3 与 TiO_2 负载的催化剂的形貌为不规则的堆积小球状,且存在一定程度的团聚,石墨烯负载的催化剂具有明显的絮状结构.推测四种催化剂的团聚可能是由于四种载体在球磨过程中发生的.

在固定床反应器上对系列催化剂进行了费-托合成反应性能测试,评价了不同载体对催化剂反应性能的影响,结果如图 6 和表 1 所示,四种催化剂 CO 转化率随着温度升高而变大,在 $290\text{ }^\circ\text{C}$ 时活性

从大到小依次为 HEO/Graphene, HEO/ Al_2O_3 , HEO/ SiO_2 , HEO/ TiO_2 . Graphene 负载催化剂时催化活性更高,这可能与催化剂的渗碳有关,但 CO_2 选择性高达 49.3%,而在相同条件下 HEO/ SiO_2 催化剂的活性稍低,其 CO_2 选择性则明显低于其他三种催化剂. CO_2 选择性从小到大依次为 HEO/ SiO_2 , HEO/ TiO_2 , HEO/ Al_2O_3 , HEO/Graphene, 分别为 18.1%, 21.7%, 32.7%, 49.3%.

2.2 CO_2 加氢反应

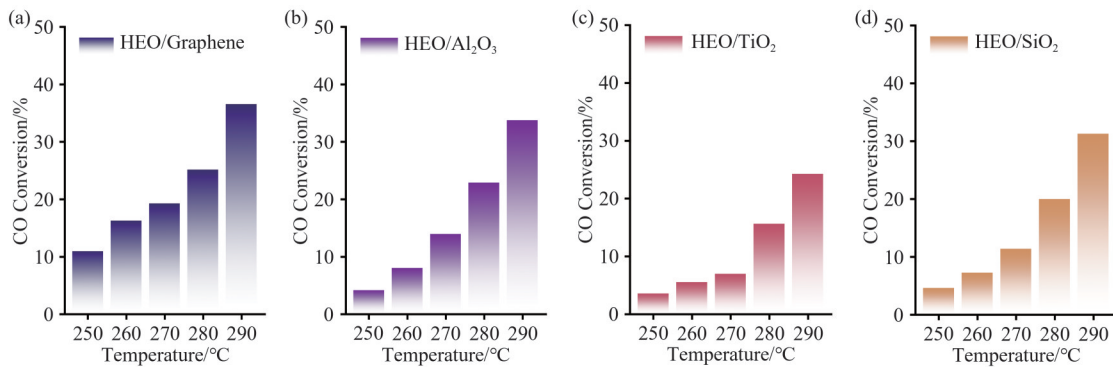
利用 CO_2 催化加氢成为可持续生产 CH_4 、醇类、低碳烯烃、酸类及 CO 等产物的有效途径.通过 Sabatier 反应(甲烷化反应)生成 CH_4 .在高温反应条件下受热力学平衡的限制.同时,利用 CO_2 加氢直接



(a)、(e) HEO/Graphene; (b)、(f) HEO/Al₂O₃; (c)、(g) HEO/TiO₂; (d)、(h) HEO/SiO₂

图5 HEO 催化剂的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of the HEO catalysts



(a) HEO/Graphene; (b) HEO/Al₂O₃; (c) HEO/TiO₂; (d) HEO/SiO₂

图6 HEO 催化剂的费-托合成催化性能

Fig. 6 FTS catalytic performance of HEO catalysts

(反应条件: $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})=2.0, 1\text{MPa}, 3\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)

表1 HEO 催化剂的费-托合成催化性能

Tab. 1 FTS catalytic performance of HEO catalysts

催化剂	CO 转化率/%	CO ₂ 选择性/%	烃类产物选择性/%			
			C ₂	C ₃	C ₄	C ₅₊
HEO/Graphene	36.5	49.3	16.2	16.1	8.9	28.6
HEO/Al ₂ O ₃	33.7	32.7	11.4	13.7	8.8	31.1
HEO/TiO ₂	24.2	21.7	15.2	15.4	8.8	24.8
HEO/SiO ₂	31.2	18.1	9.9	12.1	7.8	27.9

注: 反应条件为 290 °C, $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})=2.0, 1\text{MPa}, 3\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

制备 CH₃OH 和 C₂₊ 化学品时也会受到热力学平衡限制, 难以实现目标产物的高选择性. RWGS 为 CO₂ 加氢催化转化过程中的关键中间步骤, 是吸热反应, 在热力学上利于将 CO₂ 转换为 CO^[31].

在实现高活性和高选择性的同时, 还需考虑催化剂的高热稳定性和低能耗. 因此, 开发具有高催化活性、高 CO 选择性和优异热稳定性的催化剂体系是一项巨大的挑战. 目前, 催化剂主要分为贵金属催化剂, 如 Pt 基、Pd 基、Ru 基以及非贵金属催化

剂, 如 Fe 基、Ni 基、Cu 基. 贵金属基催化剂表现出良好的催化性能和优异的抗积碳性能, 但难以实现工业化应用, 而非贵金属催化剂表现出的催化性能相对较弱. 因此, 高熵材料有望成为一种有前景的催化剂. 表 2 总结了 HEM 在 CO₂ 加氢中的一些应用.

2.3 电催化析氢反应 (Hydrogen Evolution Reaction, HER)

HER 是电解水过程中阴极产氢的关键反应, 涉及到双电子转移过程. HER 的反应机制过度依赖于

表2 CO₂加氢反应中HEM催化剂的性能Tab. 2 Catalytic performance of CO₂ hydrogenation reaction over different HEM catalysts

催化剂	制备方法	温度(°C)/压力(MPa)	CO ₂ 转化率/%	CO产率/($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	产物选择性/%			参考文献
					CO	CH ₄	CH ₃ OH	
CoNiCuRuPd/TiO ₂	浸渍法	400 °C/常压	—	—	15.0	32.0	—	[32]
Co ₃ MnNiCuZnO _x	球磨法	500 °C/常压	48.0	—	95.0	—	—	[7]
Rh/(MgCoNiCuZn)O	燃烧法	500 °C/常压	—	100.2	—	—	—	[33]
Ru/(NiMgCuZnCo)O	球磨法	500 °C/常压	48.0	—	98.0	—	—	[34]
Pt/(NiMgCuZnCo)O			50.0	—	98.0	—	—	
PtPdIrRhRu/TiO ₂	火焰喷雾热解法	450 °C/常压	62.0	—	—	—	—	[35]
Cu ₁ Zn ₁ Al _{0.5} Ce ₃ Zr _{0.5} O _x	共沉淀法	250 °C/3 MPa	3.0	—	40.0	—	58.0	[36]

环境条件,表面吸附的水分子在HER的起始阶段就开始解离^[37].将过渡金属合金调整为结构简单、化学性质简单的HEA状态,可以显著提高合金在恶劣的电化学和化学环境中的耐腐蚀性,且其稳定的化学性能不会降低过渡金属对HER的催化活性^[38].

Pt和Pd催化剂在HER中表现出优异活性,但这些金属的高成本限制了更大规模的H₂可持续生产.因此,在有少量贵金属的情况下合成HEA电催化剂可以降低成本,同时也能保持催化活性.表3总结了HEM在HER中的一些应用.

表3 HER中HEM催化剂的性能

Tab. 3 Catalytic performance of HER over HEM catalysts

催化剂	制备方法	Tafel斜率/($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	过电位/ $\text{mV}^{\text{①}}$	电解质	参考文献
Cr ₁₅ Fe ₂₀ Co ₃₅ Ni ₂₀ Mo ₁₀	真空电弧熔炼法	41.0	95.0	0.5 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[14]
		66.0	70.0	1.0 mol·L ⁻¹ KOH	
CoCrFeNiAl	高能机械化学法	39.7	73.0	0.5 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[39]
CuAlNiMoFe	真空电弧熔炼	60.0	—	1.0 mol·L ⁻¹ KOH	[40]
		50.0	25.0	中性	
NiCoFeMnCrP	溶胶凝胶法	94.5	220.0	1.0 mol·L ⁻¹ KOH	[41]
V _{0.5} CuCoNiFeMn	高能机械化学法	148.0	—	1.0 mol·L ⁻¹ KOH	[42]
AlNiCoIrMo	脱合金法	33.2	18.5	0.5 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[43]
AlNiCuMoCoFe	脱合金法	28.0	—	0.1 mol·L ⁻¹ KOH	[44]
FeCoNiWMo	高能机械化学法	31.0	35.0	1.0 mol·L ⁻¹ KOH	[45]
NiFeCoCuTi	真空电弧熔炼	43.0	—	1.0 mol·L ⁻¹ KOH	[46]
FeCoNiCuAl ₂ Mn	脱合金法	56.9	9.7	1.0 mol·L ⁻¹ KOH	[47]
		37.4	32.0	1.0 mol·L ⁻¹ KOH	
PdPtCuNiP	熔体纺丝法	44.6	62.0	0.5 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[48]
IrPdPtRhRu	液相还原法	—	6.0	1.0 mol·L ⁻¹ HClO ₄	[49]
NiCoFeMoMn	脱合金法	29.0	—	1.0 mol·L ⁻¹ KOH	[50]
PtRhNiFeCu	水热法	29.6	13.0	1.0 mol·L ⁻¹ KOH	[51]

① 测试的电流条件为 10 mA·cm⁻².

2.4 电催化析氧反应(Oxygen Evolution Reaction, OER)

OER是一种通过一系列质子-电子耦合步骤产生氧分子的电化学过程.OER过程涉及四个质子和电子转移步骤以及O—O键形成,动力学较为迟缓,需要极大的过电位来加快这一反应^[37].由于电解质中含有丰

富的—OH基团,碱性OER具有更有利的反应动力学.而在酸性介质中,水分子的O—H键的断裂需要极高的能量,从而导致酸性OER的动力学反应缓慢.

促进OER的高效催化剂,如IrO₂和RuO₂,由于受到贵金属高成本的限制,HEM有望成为一种有前景的催化剂.表4总结了HEM在OER中的一些应用.

表 4 OER 中 HEMs 催化剂的性能
Tab. 4 Catalytic performance of OER over HEM catalysts

催化剂	制备方法	Tafel 斜率/(mV·dec ⁻¹)	过电位/mV ^①	电解质	参考文献
AlNiCoIrMo	脱合金法	55.2	233.0	0.5 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[43]
AlNiCoRuMo	熔体纺丝法	54.5	245.0	1 mol·L ⁻¹ KOH	[43]
NiCoFeMnCrP	溶胶凝胶法	52.5	270.0	1 mol·L ⁻¹ KOH	[52]
CuNiFeCoZnMnMgF	高能机械化学法	45.2	292.0	1 mol·L ⁻¹ KOH	[53]
MnFeCoNiCu	溶剂热法	43.0	263.0	1 mol·L ⁻¹ KOH	[54]
AlFeCoNiCr	脱合金法	52.0	240.0	1 mol·L ⁻¹ KOH	[55]
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.2} Mn _{0.2} Ni _{0.2} Mg _{0.2} O ₃	溶胶凝胶法	45.0	320.0	1 mol·L ⁻¹ KOH	[56]
FeCoNiIrRu/CNF	热处理法	153.0	241.0	0.5 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[57]
CoCrFeNiMo	微波法	59.0	220.0	1 mol·L ⁻¹ KOH	[58]
NiCoFeMoMn	脱合金法	37.0	—	1 mol·L ⁻¹ KOH	[50]
CoFeGaNiZn	真空电弧熔炼	71.0	370.0	1 mol·L ⁻¹ KOH	[59]
Al _{0.6} CrFe ₂ Ni ₂	真空电弧熔炼	47.9	259.5	1 mol·L ⁻¹ KOH	[60]
FeCoNiMoW	水热法	36.7	233.0	1 mol·L ⁻¹ KOH	[61]

① 测试的电流条件为 10 mA·cm⁻².

3 结语与展望

高熵材料的制备方法各具优势与局限性, 根据所选元素体系的物理化学特性以及目标应用方向对材料性能的具体需求, 相比较于传统制备方法在成分均匀性和冷却速度控制方面的不足, 新兴制备方法更适用于复杂形状的合金的制备, 并能实现成分和结构的精确调控. 合理选择适宜的制备工艺是推动高熵材料进一步发展的核心方向.

与传统过渡金属基催化剂相比, HEM 催化剂通过调节电子结构和几何结构, 优化反应物和中间体的吸附能, 从而显著提升催化活性与稳定性, 展现出更优异的催化性能. 高熵材料由多种元素组成, 可形成丰富的活性位点, 适用于复杂催化反应. 其高熵效应和晶格畸变效应赋予其优异的热稳定性和抗腐蚀能力, 在苛刻环境下仍能保持优异的催化性能. 通过调控元素组成和比例, 可以优化其电子结构和表面性质, 从而实现催化活性和选择性的精细调控. 此外, 多元素特性使其具有较强的抗毒化能力, 显著延长使用寿命. 凭借独特的物理化学特性, 高熵材料在电催化、光催化、热催化及环境催化等众多领域展现出广阔的应用前景.

近年来, 高熵复合材料的研究取得了重要进展, 通过将高熵材料与碳基材料、分子筛、氮化物等功能材料复合, 实现了界面调控与组分优化, 有效提升了催化活性、稳定性及选择性. 例如, 高熵合金与碳纳米管、石墨烯的结合可增强电子传输能力和催化稳定性, 而与分子筛的复合则有助于改善分子扩散及反应选择性. 此外, 高熵材料与氮化物的结

合可优化电子结构, 提升耐高温及抗腐蚀性能. 然而, 目前高熵复合材料仍面临界面稳定性较差及可控制备技术不成熟等挑战, 因此, 需要结合机器学习与高通量实验, 加速高性能复合材料的理性设计与开发, 从而推动其在多相催化、电催化及光催化等领域的广泛应用. 高熵效应通过调控电子结构、优化表面活性位点、增强热稳定性和抗烧结能力, 显著提升了催化性能. 深入研究高熵效应与催化性能之间的构效关系, 不仅有助于揭示催化机制, 还能为理性设计高性能催化剂提供理论支撑. 构效关系的深度探索需要结合多尺度模拟与高通量实验验证, 系统解析高熵效应在催化反应中的微观机制. 未来研究应进一步探究高熵材料在不同催化反应中的应用, 并利用实验结合理论计算优化其电子结构、表面化学特性和活性位点, 进一步提升催化性能. 此外, 催化剂的设计方法需充分发挥高熵效应的独特优势, 实现催化活性、选择性和稳定性的精确调控, 推动新一代高性能催化剂的理性开发.

总体而言, HEM 催化剂的研究仍面临诸多挑战, 仍需在以下方面取得突破: 进一步提升其在不同反应条件下及多种催化反应中的活性和选择性; 深入探究催化过程中反应路径及活性位点调控机制, 优化催化性能; 合理设计材料表面结构和界面特性, 增强反应物的吸附能力、加速产物脱附, 从而提高催化效率; 探索多功能高熵复合材料的构建策略, 充分发挥多组分协调效应; 开发适用于工业化大规模生产的制备技术和方法, 确保催化剂的经济性和稳定性.

参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] GEORGE E P, RAABE D, RITCHIE R O. High-entropy alloys [J]. *Nature Reviews Materials*, 2019, 4(8): 515-534.
- [3] NAGINI M, MURTY B S. Advanced high-entropy alloys: A next generation materials [J]. *Transactions of the Indian National Academy of Engineering*, 2024, 9(3): 541-557.
- [4] SHI W, LIU H, LI Z, et al. High-entropy alloy stabilized and activated Pt clusters for highly efficient electrocatalysis [J]. *SusMat*, 2022, 2(2): 186-196.
- [5] FRIEND C M, XU B. Heterogeneous catalysis: A central science for a sustainable future [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2017, 50(3): 517-521.
- [6] JIAO F, XU B. Electrochemical ammonia synthesis and ammonia fuel cells [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(31): e1805173.
- [7] ZHAO J, BAO J, YANG S, et al. Exsolution-dissolution of supported metals on high-entropy $\text{Co}_3\text{MnNiCuZnO}_x$: Toward sintering-resistant catalysis [J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(19): 12247-12257.
- [8] SIVANANTHAM A, LEE H, HWANG S W, et al. Preparation, electrical and electrochemical characterizations of CuCoNiFeMn high-entropy-alloy for overall water splitting at neutral-pH [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(31): 16841-16851.
- [9] KUMAR N, TIWARY C S, BISWAS K. Preparation of nanocrystalline high-entropy alloys *via* cryomilling of cast ingots [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(19): 13411-13423.
- [10] PRŮŠA F, CABIBBO M, ŠENKOVÁ A, et al. High-strength ultrafine-grained CoCrFeNiNb high-entropy alloy prepared by mechanical alloying: Properties and strengthening mechanism [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 835: 155308.
- [11] YOUSSEF K M, ZADDACH A J, NIU C, et al. A novel low-density, high-hardness, high-entropy alloy with close-packed single-phase nanocrystalline structures [J]. *Materials Research Letters*, 2015, 3(2): 95-99.
- [12] WANG Z L, HUANG G Y, ZHU G R, et al. La-exacerbated lattice distortion of high entropy alloys for enhanced electrocatalytic water splitting [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, 361: 124585.
- [13] HUA N, WANG W, WANG Q, et al. Mechanical, corrosion, and wear properties of biomedical Ti-Zr-Nb-Ta-Mo high entropy alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 861: 157997.
- [14] ZHANG G, MING K, KANG J, et al. High entropy alloy as a highly active and stable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 279: 19-23.
- [15] LI Z, ZHAO S, DIAO H, et al. High-velocity deformation of $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloy: Remarkable resistance to shear failure [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 42742.
- [16] NIU P D, LI R D, YUAN T C, et al. Microstructures and properties of an equimolar AlCoCrFeNi high entropy alloy printed by selective laser melting [J]. *Intermetallics*, 2019, 104: 24-32.
- [17] YAMANAKA K, SHIRATORI H, MORI M, et al. Corrosion mechanism of an equimolar AlCoCrFeNi high-entropy alloy additively manufactured by electron beam melting [J]. *NPJ Materials Degradation*, 2020, 4: 24.
- [18] QIU Z, YAO C, FENG K, et al. Cryogenic deformation mechanism of CrMnFeCoNi high-entropy alloy fabricated by laser additive manufacturing process [J]. *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*, 2018, 1: 33-39.
- [19] ZENDEJAS MEDINA L, RIEKEHR L, JANSSON U. Phase formation in magnetron sputtered CrMnFeCoNi high entropy alloy [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 403: 126323.
- [20] LO W L, HSU S Y, LIN Y C, et al. Improvement of high entropy alloy nitride coatings (AlCrNbSiTiMo)N on mechanical and high temperature tribological properties by tuning substrate bias [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 401: 126247.
- [21] LI Y, WANG C, MA D, et al. Nano dual-phase CuNiTiNbCr high entropy alloy films produced by high-power pulsed magnetron sputtering [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 420: 127325.
- [22] YOUSSEFAN F, ASHRAFI A, MONIR VAGHEFI S M. Characterization of Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloy thin films synthesized by pulse electrodeposition: Part 2: Effect of pulse electrodeposition parameters on the wettability and corrosion resistance [J]. *Metals and Materials International*, 2021, 27(1): 106-117.
- [23] ALIYU A, SRIVASTAVA C. Microstructure-corrosion property correlation in electrodeposited AlCrFeCoNiCu high entropy alloys-graphene oxide composite coatings [J]. *Thin Solid Films*, 2019, 686: 137434.

- [24] SURE J, VISHNU D S M, SCHWANDT C. Direct electrochemical synthesis of high-entropy alloys from metal oxides [J]. *Applied Materials Today*, 2017, 9: 111-121.
- [25] YAO Y, HUANG Z, LI T, 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.
- [26] ABDELHAFIZ A, WANG B, HARUTYUNYAN A R, et al. Carbothermal shock synthesis of high entropy oxide catalysts: Dynamic structural and chemical reconstruction boosting the catalytic activity and stability toward oxygen evolution reaction [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(35): 2200742.
- [27] XIE P, YAO Y, HUANG Z, et al. Highly efficient decomposition of ammonia using high-entropy alloy catalysts [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 4011.
- [28] ZHANG C H, YANG Y, TENG B T, et al. Study of an iron-manganese Fischer-Tropsch synthesis catalyst promoted with copper [J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 237(2): 405-415.
- [29] 李金林, 黄思源, 陈耀, 等. 铁助剂对纳米 ZSM-5 负载钴催化剂的费-托合成催化性能的影响 [J]. *中南民族大学学报(自然科学版)*, 2019, 38(3): 321-326.
- [30] DENG D, CHEN X, YU L, et al. A single iron site confined in a graphene matrix for the catalytic oxidation of benzene at room temperature [J]. *Science Advances*, 2015, 1(11): e1500462.
- [31] YE R P, DING J, GONG W, et al. CO₂ hydrogenation to high-value products *via* heterogeneous catalysis [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 5698.
- [32] MORI K, HASHIMOTO N, KAMIUCHI N, et al. Hydrogen spillover-driven synthesis of high-entropy alloy nanoparticles as a robust catalyst for CO₂ hydrogenation [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 3884.
- [33] ZHU S, CHEN Y, SOMAYAJI V, et al. One-step synthesis of a high entropy oxide-supported rhodium catalyst for highly selective CO production in CO₂ hydrogenation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(26): 31384-31392.
- [34] CHEN H, LIN W, ZHANG Z, et al. Mechanochemical synthesis of high entropy oxide materials under ambient conditions: Dispersion of catalysts via entropy maximization [J]. *ACS Materials Letters*, 2019, 1(1): 83-88.
- [35] DAI Y, JU J, LUO L, et al. Flame spray pyrolysis synthesis of ultra-small high-entropy alloy-supported oxide nanoparticles for CO₂ hydrogenation catalysts [J]. *Small Methods*, 2024, 8(10): e2301768.
- [36] LI J, YUAN X, TIAN F, et al. Role of oxygen vacancy in high-entropy Cu₁Zn₁Al_{0.5}Ce₃Zr_{0.5}O_x for CO₂ hydrogenation reaction [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2024, 681: 119781.
- [37] LIU H, SYAMA L, ZHANG L, et al. High-entropy alloys and compounds for electrocatalytic energy conversion applications [J]. *SusMat*, 2021, 1(4): 482-505.
- [38] LI H, LAI J, LI Z, et al. Multi-sites electrocatalysis in high-entropy alloys [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(47): 2106715.
- [39] MA P, ZHAO M, ZHANG L, et al. Self-supported high-entropy alloy electrocatalyst for highly efficient H₂ evolution in acid condition [J]. *Journal of Materiomics*, 2020, 6(4): 736-742.
- [40] 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.
- [41] LAI D, KANG Q, GAO F, et al. High-entropy effect of a metal phosphide on enhanced overall water splitting performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(33): 17913-17922.
- [42] SIVANANTHAM A, LEE H, HWANG S W, et al. Complementary functions of vanadium in boosting electrocatalytic activity of CuCoNiFeMn high-entropy alloy for water splitting [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(34): 2301153.
- [43] JIN Z, 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.
- [44] 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(11): 6499-6506.
- [45] HE Y, ZHU X, ZHANG C, et al. Self-circulating adsorption-desorption structure of non-noble high-entropy alloy electrocatalyst facilitates efficient water splitting [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(13): 5055-5064.
- [46] SHI H, SUN X Y, ZENG S P, et al. Nanoporous nonprecious high-entropy alloys as multisite electrocatalysts for ampere-level current-density hydrogen evolution [J]. *Small Structures*, 2023, 4(9): 2300042.
- [47] WANG C, ZHAO S, HAN G, et al. Hierarchical porous nonprecious high-entropy alloys for ultralow overpotential

- in hydrogen evolution reaction [J]. *Small Methods*, 2024, 8(10): e2301691.
- [48] JIA Z, NOMOTO K, WANG Q, et al. A self-supported high-entropy metallic glass with a nanosponge architecture for efficient hydrogen evolution under alkaline and acidic conditions [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(38): 2101586.
- [49] MINAMIHARA H, KUSADA K, WU D, et al. Continuous-flow reactor synthesis for homogeneous 1 nm-sized extremely small high-entropy alloy nanoparticles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(26): 11525-11529.
- [50] LIU H, QIN H, KANG J, et al. A freestanding nanoporous NiCoFeMoMn high-entropy alloy as an efficient electrocatalyst for rapid water splitting [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435: 134898.
- [51] HU Z, CHEN K, ZHU Y, et al. Synergistic effects of PtRhNiFeCu high entropy alloy nanocatalyst for hydrogen evolution and oxygen reduction reactions [J]. *Small*, 2024, 20(26): e2309819.
- [52] WANG D W, SU D. Heterogeneous nanocarbon materials for oxygen reduction reaction [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(2): 576-591.
- [53] SUKKURJI P A, CUI Y, LEE S, et al. Mechanochemical synthesis of novel rutile-type high entropy fluorides for electrocatalysis [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(14): 8998-9009.
- [54] HUANG K, ZHANG B, WU J, et al. Exploring the impact of atomic lattice deformation on oxygen evolution reactions based on a sub-5 nm pure face-centred cubic high-entropy alloy electrocatalyst [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(24): 11938-11947.
- [55] FANG G, GAO J, LV 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.
- [56] TANG L, YANG Y, GUO H, et al. High configuration entropy activated lattice oxygen for O₂ formation on perovskite electrocatalyst [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(28): 2112157.
- [57] ZHU H, ZHU Z, HAO J, et al. High-entropy alloy stabilized active Ir for highly efficient acidic oxygen evolution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 133251.
- [58] TANG J, XU J L, YE Z G, et al. Microwave sintered porous CoCrFeNiMo high entropy alloy as an efficient electrocatalyst for alkaline oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 79: 171-177.
- [59] SHARMA L, KATIYAR N K, PARUI A, et al. Low-cost high entropy alloy (HEA) for high-efficiency oxygen evolution reaction (OER)[J]. *Nano Research*, 2022, 15(6): 4799-4806.
- [60] ZHANG T, LI G, LIANG J, et al. Strain-engineering-regulated Al_{0.6}CrFe₂Ni₂ high entropy alloy enhances electrocatalytic water oxidation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 945: 169319.
- [61] HE R, YANG L, ZHANG Y, et al. A 3d-4d-5d high entropy alloy as a bifunctional oxygen catalyst for robust aqueous zinc-air batteries [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(46): e2303719.

(责编&校对 刘钊)