

高效高熵合金电催化剂的应用研究及展望

杨 虎, 郑梦婷, 陶小佩, 张爱创, 李 咫, 袁小磊*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2022年8月24日; 录用日期: 2022年10月8日; 发布日期: 2022年10月14日

摘要

高熵合金(High-Entropy Alloys, HEAs)由五种或五种以上主要成分组成, 除了二元或者多元合金本身固有的优势外, 其还具备多功能效应、元素组分与比例灵活调节性、结构高稳定性等优点, 为研究者们提供了一个通过选择和控制元素等关键因素来调节其表面催化位点和催化特性的平台。因此, 高熵合金独特的设计理念和显著混合熵效应有望用于突破当前电化学催化材料综合性能的瓶颈, 为电化学催化剂的设计、合成、应用提供新兴动力。本文首先概述了高熵合金的定义、熵值计算、结构与组分特点。其次, 重点阐述了高熵合金作为催化材料在析氢反应、析氧反应等应用中的研究进展。最后, 本文总结了高熵合金发展所面临的问题, 并展望了高熵合金在各个领域中的发展与挑战。

关键词

高熵合金, 电催化剂, 析氢反应, 析氧反应, 合成方法

Application Research and Prospect of High Efficiency and High-Entropy Alloy Electro Catalysts

Hu Yang, Mengting Zheng, Xiaopei Tao, Aichuang Zhang, Han Li, Xiaolei Yuan*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Aug. 24th, 2022; accepted: Oct. 8th, 2022; published: Oct. 14th, 2022

Abstract

High-Entropy Alloys (HEAs) are made up of five or more major components. In addition to the inherent advantages of binary or multiple alloys, HEAs also have the advantages of multifunctional

*通讯作者。

effect, flexible regulation of element components and proportions, and high structural stability. It provides a platform for researchers to adjust the surface catalytic sites and catalytic characteristics by selecting and controlling the key factors. The unique design concept and significant mixing entropy effect of High-Entropy Alloys are expected to break through the bottleneck of comprehensive performance of current electrochemical catalytic materials, and provide new power for the design, synthesis, and application of electrochemical catalysts. In this paper, the definition, entropy calculation, structure, and composition characteristics of High-Entropy Alloys are summarized. Secondly, the research progress of High-Entropy Alloys as catalytic materials in hydrogen evolution, oxygen evolution, and other applications is emphasized. Finally, this paper summarizes the prospects of High-Entropy Alloys, and the development and challenges of High-Entropy Alloys in various fields.

Keywords

High-Entropy Alloys, Electro Catalysts, Hydrogen Evolution Reaction, Oxygen Evolution Reaction, Synthesis Methods

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着传统化石能源的过度开采和滥用，当今社会面临着能源危机加剧、环境污染加重等问题。我国作为发展中的经济和人口大国，对于能源的消耗与日俱增，从而导致能源压力与社会发展相制约，为了能实现“碳达峰、碳中和”的目标和要求，减少温室气体的排放量，实现低碳化、可持续化的发展方向，因此，迫切需要寻求环境友好、可再生、高效益的新兴技术来实现低碳环保的目标[1] [2] [3] [4]。为此，电催化领域的诸多技术受到了广泛关注，例如：电解水催化制氢技术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[5] [6] [7]。然而，这些反应的效率在很大程度上取决于催化剂的选择，只有发展和利用优良的电催化剂，才能获得高效的电催化反应[8] [9]。

传统的电催化剂主要是以铂(Pt) [10]、钯(Pd) [11]、钌(Ru) [12]、铱(Ir) [13]等贵金属为基础，以单一元素为主的催化剂设计策略，虽然能够有效地降低反应的过电位，提高反应的完成效率，但是贵金属元素的利用率低，导致了大部分贵金属未能充分发挥作用[14] [15]。此外，贵金属高成本和资源稀缺限制了单一元素为主的电催化剂的商业化应用。为此，摆脱传统的合金催化剂设计理念，开发多主元合金的新设计策略吸引了广大学者的关注。

2004 年，叶均蔚教授提出了一种多主元合金设计策略并将命名为 HEAs [16]。HEAs 由 5 种或 5 种以上等摩尔比或近等摩尔比的元素组成，其在热力学上具有高熵效应，在结构上具有晶格畸变效应，在动力学中具有滞后扩散效应，在性能中具有“鸡尾酒”效应，这些多方面的优势促成了 HEAs 硬度好、强度高、耐磨性强的特点[17] [18]。因此，越来越多的研究者把 HEAs 概念应用到电催化领域，既能有效降低催化剂的成本，又能展现优异的催化性能，极大地推动了相关电催化剂的设计、制造和改性，并促进新兴催化剂合成方法的发展。在此，本文简述了 HEAs 材料的基本概念，主要包括高熵的定义与相关的催化机理。并从高熵的视角，总结目前一些学者们发表的研究工作，重点介绍高熵电化学催化材料在 HER、OER 的应用进展，为这些反应中高能催化剂的元素选择和设计，以及调整催化剂组成实现其内在活性的

提高提供依据。最后，展望高熵电化学催化剂在各个领域的发展。

2. 高熵合金的基础理论

2.1. 高熵合金的定义

“高熵”的概念主要起源于合金体系，当前主要采用的定义有两种。一般来讲，满足以下两个条件的合金即为 HEAs：1) 合金含有五种或五种以上金属元素；2) 以相等的摩尔比均匀混合的合金(相等的摩尔比并不是指实际相同的摩尔比)，每种元素的含量在 5%~35% (原子分数)之间。这种定义从合金的成分组成上定义了 HEAs。另一种定义从合金形成的相结构出发，HEAs 需要形成单相的固溶体，而且是等原子比或者接近等原子比合金[19] [20]。

“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。高的混合熵(ΔS_{mix})会降低系统的自由能，最终使合金系统具有更高的稳定性[21]。具体而言，系统熵主要由构型熵(ΔS_{conf})、振动熵(ΔS_{vib})、磁偶极子熵(ΔS_{mag})和电子随机性熵(ΔS_{elec})组成，其中 ΔS_{conf} 起主导作用。研究者们为避免计算困难，将 ΔS_{conf} 近似为理想固溶体的混合熵，可表示为

$$\Delta S_{\text{mix}} = \Delta S_{\text{conf}} + \Delta S_{\text{vib}} + \Delta S_{\text{mag}} + \Delta S_{\text{elec}} \quad (1)$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = \Delta S_{\text{conf}} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i \quad (2)$$

其中， R 是气体的摩尔常数， c_i 是第 i 个组分的摩尔含量。利用多种元素在相同的摩尔比下设计合金，使合金的混合熵达到最大， $c_i = 1/n$ 。

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \left(\frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \cdots + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} \right) = -R \ln \frac{1}{n} = R \ln n \quad (3)$$

对于整个合金体系，混合吉布斯自由能(ΔG_{mix})可以表示为

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} + T \Delta S_{\text{mix}} \quad (4)$$

在混合焓(ΔH_{mix})不变的情况下，增加体系的 ΔS_{mix} 可以使体系更倾向于形成元素混合均匀的高熵合金(固溶体) [22] [23]。

2.2. 高熵合金的特性

HEAs 对于普通单一主元合金有五大优势，主要集中体现在五大特点：1) 热力学上的高熵效应；2) 动力学上的缓慢扩散效应；3) 结构上的晶格畸变效应；4) 性能上的鸡尾酒效应；5) 组织上的高稳定性。高熵效应反映了混合熵对合金相形成的贡献，使体系更倾向于形成固溶体，提高了催化剂的热力学稳定性。当合金的混合熵足以抵消混合焓的影响时，会促进固溶体的形成。晶格畸变是由于高熵合金中不同原子之间的尺寸差异导致晶格点从理想位置偏移所致，晶格畸变不仅会增加高熵合金的硬度，还会改变材料的物理化学性质，优化材料的电子结构。缓慢扩散效应是指晶格畸变使晶格中原子的扩散活化能增大，降低了原子的有效扩散速率，提高了催化剂的动态稳定性。高熵合金中组分的扩散速率低于传统合金或单一组分。“鸡尾酒效应”是指各种要素之间相互作用而产生的一种协同效应。高熵合金具有五种及五种以上的金属，各个组分之间相互促进，因而各种元素就会有很多种影响，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。从热力学公式 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ 可知，高熵效应可以大幅度降低吉布斯自由能。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，确保了在催化反应过程催化剂的长期稳定，为商业化发展提供了稳定的保证。

2.3. HEAs 在电催化应用中的理论基础

电催化反应不是一种简单的单一反应，而是由多步相互依赖的反应来共同实现的。研究者们设计了诸多二元或者二元以上的合金催化剂，例如在析氢电催化领域，研究者将贵金属 Pt 与非贵金属铜(Cu)合金化，Cu 反应位点在反应过程中可以促进水的解离，产生大量的 H* 中间体，Pt 反应位点则将表面的 H* 中间体重新结合产生 H₂ [24] [25]。但是，这些设计出来的二元或者二元以上的催化剂并不能解决反应的相互依赖性，严重制约了催化剂性能的再次飞跃。

电催化剂的作用本质是对不同反应中间物种的吸附与脱附过程的调控。相较于通常的单元或者二元及以上的催化剂而言，HEAs 电催化剂不是单纯的将各组分中金属离子的性能做简单的拼接、叠加等，而是基于不同组分金属离子之间独特的协同作用共同发挥，从而促进性能的提高。催化过程中的协同作用通常被认为是催化剂需要多个反应位点共同参与反应，反应中心的邻近及其与底物分子的连续相互作用提供了催化之间的作用。由于不同元素相邻原子间的独特的相互作用，HEAs 可以提供大量独特的表面结合位点，导致相关吸附能几乎连续分布，为微调结合能以调节反应性质提供了基础。HEAs 中多组分的选择性可以最大限度地发挥多位点之间的协同作用，更有效地优化合金材料的电子结构，进而优化电催化过程中的能量势垒，提高反应性能[26]。

为了展现高熵合金电催化剂的优越性能，我们将对其在 HER、OER 领域的表现、内在机理进行分析，深入了解高熵合金协同作用对性能的优化。

3. HER 中的 HEAs 电催化剂

电解水被认为是缓解能源危机的有效手段之一，将电能通过可再生资源转化为化学能源。电解水主要包括两种反应，HER 和 OER。对于 HER 而言，其主要发生在电解池的阴极，酸性介质或者碱性介质中的水分子被还原为 H₂ [27]。碱性介质中复杂的 HER 反应途径是催化剂活性较弱的原因。此外，Sabatier 原理表明 HER 动力学取决于电催化剂与 H* 的结合强度。由密度泛函理论(DFT)计算得到的 HER 催化剂的氢吸附能(ΔG_H^*)可以直接反映该电催化剂的本征电催化性能[28]。反应多采用贵金属 Pt 作为催化剂，Pt 基催化剂可以有效地加快 HER 的反应动力学，但是贵金属催化剂面临着高成本、低利用率的显著缺陷，大大降低了氢的可持续生产，研究者们提出将贵金属与非贵金属合金化作为一种解决问题的有效策略。这种策略旨在提高贵金属利用率，优化贵金属反应位点的配位环境和电子环境，调节相应反应中间产物的结合能，从而实现催化性能的[29] [30]。HEAs 策略具有上述优点，并且成分可调，可与特定元素按照特定比例混合，进一步优化中间体在反应位点上的吸附能，提高催化活性，降低成本。

Wu 及其团队使用一锅多元醇的方法制备了由五种铂族金属(Pt、Ru、Pd、Ir 和 Rh)组成的 HEAs 纳米颗粒[31]。他们首次通过硬 X 射线光电子能谱(Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy, HAXPES)表征发现这种铂族金属 HEAs NPs 价带谱相对较宽，没有明显的峰，结果表明这种 HEAs NPs 具有随机的原子构型，使得这种材料具有丰富的多种局域电子结构。为了表征这种高熵合金的性能，他们分别在 0.05 M 的硫酸和 1.0 M 的氢氧化钾的电解质中测试，发现在 25 mV 的过电位下，其催化活性是商业 Pt 催化剂的 9.5 倍和 7.8 倍。并且在相应的 3000 圈循环测试中，发现 HEAs NPs 的过电位几乎没有明显的变化与初始基本贴合，而商业 Pt 催化剂在 10 mA·cm⁻² 的测试条件下过电位损失了 35.5 mV。结果表明，HEAs NPs 的催化活性和稳定性远高于商业 Pt 催化剂。

为了进一步探究含 Pt HEAs 在 HER 反应中催化高效性，Feng 及其团队通过化学共还原的方法制备一系列碳负载超微粒 NiCoFePtRh 高熵纳米颗粒催化剂，该催化剂具有迄今为止相对较小的尺寸，达到了 1.68 nm (图 1(a)) [32]。为了测试这种超微粒高熵合金的催化性能，实验者将其放置在 0.5 M H₂SO₄ 的酸性

环境测试发现其在−0.05 V (vs. RHE)的电位下，展现出 $28.3 \text{ A}\cdot\text{mg}^{-1}$ 的高催化活性是商业 Pt/C 和 Ru/C 的 40.4 和 74.5 倍(图 1(b)、图 1(c))。为了进一步验证 NiCoFePtRh 催化剂的高稳定性，在 50 mV 过电位下测试，NiCoFePtRh 催化剂的转换频率(Turn Over Frequency, TOF)可以达到 30.1 s^{-1} ，是普通商业 Pt/C 的 41.8 倍，在这种高频率的转换过程中，循环 10000 次，NiCoFePtRh 过电位几乎没有明显的改变(图 1(d))。结合理论计算，研究者表明卓越的催化活性来自实际活性位点的改变，可协调的电子结构以及 Ni、Co、Fe、Pt、Rh 五种元素之间的协同作用(图 1(e))。这项工作解释了超微粒 HEAs 复杂的结构信息和催化机制，为 HEA 在 HER 领域的相关应用提供了依据。

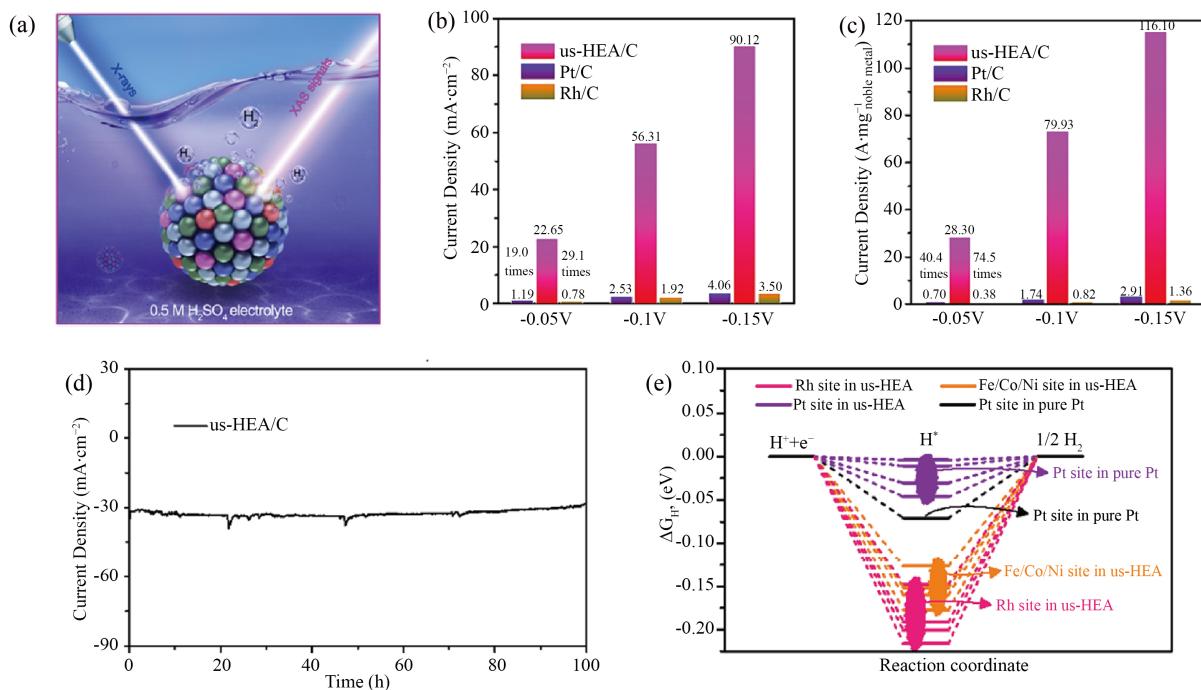


Figure 1. (a) Schematic illustration of the operating electrochemical test of the us-HEA catalyst during HER; (b) Quantitative comparisons of the specific activities normalized by ECSA of us-HEA/C, commercial Rh/C, and commercial Pt/C at different potentials; (c) Quantitative comparisons of the mass activities of us-HEA/C, commercial Rh/C, and commercial Pt/C at different potentials; (d) Stability tests of us-HEA/C constant applied potential for 100 h; (e) Calculated hydrogen-adsorption free energy (ΔG_H^*) profiles for three representative sites on the us-HEA (111) surface and Pt site on pure Pt (111) surface at monolayer hydrogen coverage [32]

图 1. (a) us-HEA 催化剂在 HER 过程中的操作电化学测试示意图；(b) 在不同电位下通过 ECSA 归一化的 us-HEA/C、商业 Rh/c 和商业 Pt/c 的比活性的定量比较；(c) 在不同电势下 us-HEA/C、商业 Rh/C 和商业 Pt/C 的大量活动的定量比较；(d) us-HEA/C 恒定施加电位 100 小时的稳定性测试；(e) us-HEA (111) 表面三个代表性位点的计算氢吸附自由能(ΔG_H^*)剖面，以及纯 Pt (111) 表面上单分子层氢覆盖的 Pt 位点[32]

此外，Jia 及其同事受到高熵合金理念的启发设计了一种以 Pd、Pt、Cu、Ni、P 为基底元素的高熵金属玻璃(High-Entropy Metallic Glasses, HEMGs) [33]。研究者采用可扩展、简单的熔体纺丝工艺制备出了具有纳米海绵结构(图 2(a))，并且在反应过程中通过脱合金反应，将 PdPtCuNiP 中的无功能性的 Co、Ni 元素脱除，创造丰富的纳米孔，提供更多的反应位点，使得催化剂在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下展现出 32 mV 和 62 mV 的过电位，在 1 M KOH 和 0.5 M H_2SO_4 溶液中(图 2(b))。此外，理论计算的结果证明了，P 原子的加入在 Pt-Pd 亚晶格中的间隙固溶体里引起轻微的晶格畸变，这有利于稳定了氢质子(H^+)的吸附/脱附(图 2(c))，显著促进 HER，使得 PdPtCuNiP 催化剂在碱性和酸性介质中均可长期使用。

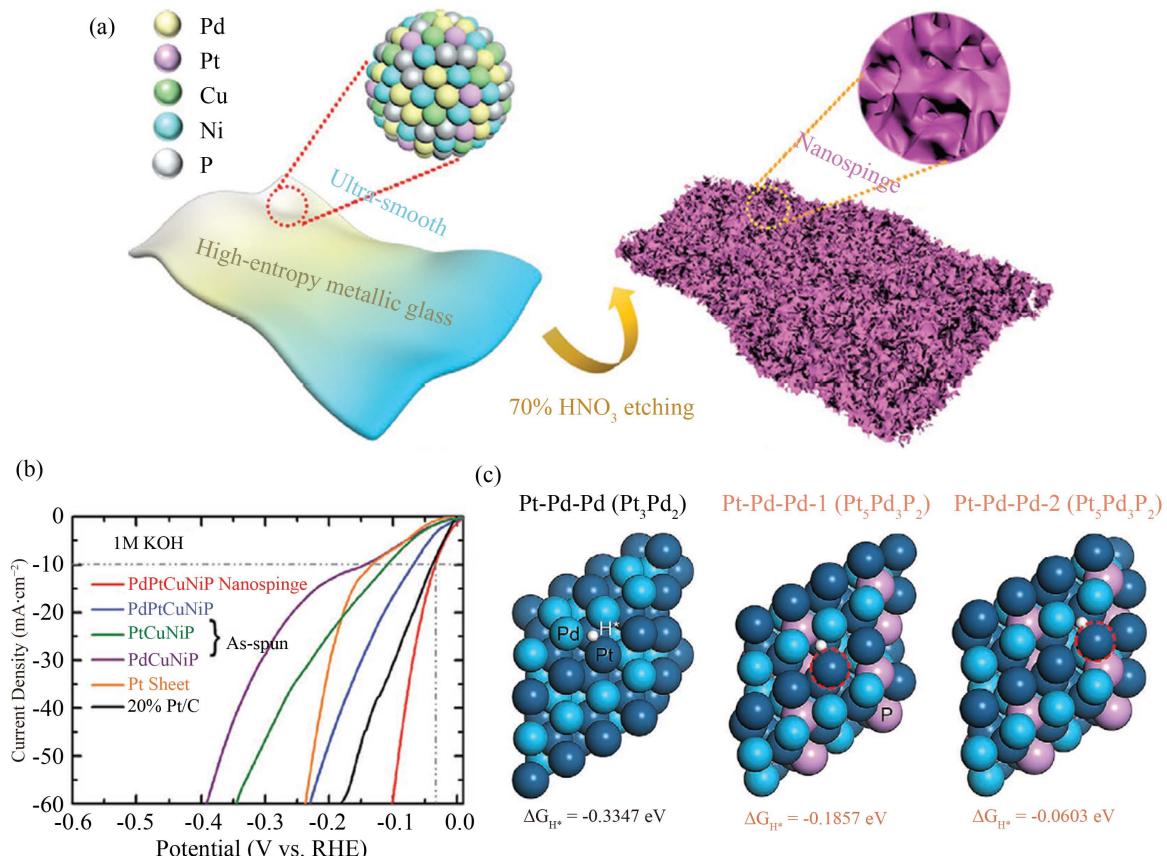


Figure 2. (a) Schematic illustration of the preparation process of the nano-sponge-like HEMG; (b) Polarization curves of the as-spun and dealloyed HEMGs in 1.0 M KOH; (c) Local chemical environment of H* adsorption on Pt-Pd-Pd hollow sites at Pt₃Pd₂ and Pt₅Pd₃P₂ surfaces with corresponding ΔG_H values [33]

图2. (a) 纳米海绵状HEMG的制备过程示意图;(b) 1.0 M KOH中纺丝和合金HEMGs的极化曲线;(c) H*吸附于Pt₃Pd₂和Pt₅Pd₃P₂表面Pt-Pd-Pd空位点的局部化学环境, 对应值为 ΔG_H [33]

为了进一步节约成本,研究者们制备一系列非Pt元素的HEA催化剂。Wang及其团队报道了使用磁控溅射法在碳纤维布(carbon fiber cloth, CFC)上沉积了一种具有单面心立方(Face-Centred Cubic, FCC)结构的FeCoNiCuPd薄膜[34]。这种FeCoNiCuPd薄膜催化剂在碱性介质中具有极佳的HER催化性能,其在10 mA·cm⁻²的电流密度下其过电位为29 mV,这得益于薄膜表面的丰富活性位点。为了进一步验证FeCoNiCuPd薄膜催化剂的实用性,实验者将其制成的双电极电解槽,结果表明只需要1.52 V的低电压就能在1.0 M KOH介质中达到10 mA·cm⁻²的电流密度,远远超过商业催化剂,并且有显著的稳定性,这项工作证明了HEA薄膜在电催化水分解方面的显著潜力。为了进一步探索HER过程中的不同吸附中间体的吸附特性,Zhu及其团队通过静电纺丝和高温煅烧的方法制备出了FeCoNiMnRu HEAs,用来揭示高熵合金材料中不同电负性的元素导致显著的电荷重新分布,并且高熵合金中形成具有能够同时稳定OH*和H*两种中间体的Co、Ru催化位点(图3(a)~(c))[35]。FeCoNiMnRu/CNFs在1.0 M KOH中显示出优异的电催化性能,HER达到100 mA·cm⁻²的电流密度所需的过电位仅为71 mV(图3(d)、图3(e))。此外,在双电极电解槽中测试发现FeCoNiMnRu/CNFs在碱性介质中显示出卓越的稳定性,可在1 A·cm⁻²的电流密度下累计工作至少600 h而不显示出明显的性能衰减,并且稳定性测试后仍然能够保持了HEA均相结构。DFT计算表明随电负性的降低,水分解为H*和OH*的能垒以及H*的吸附自由能大都趋于向有利于HER发生的方向变化。

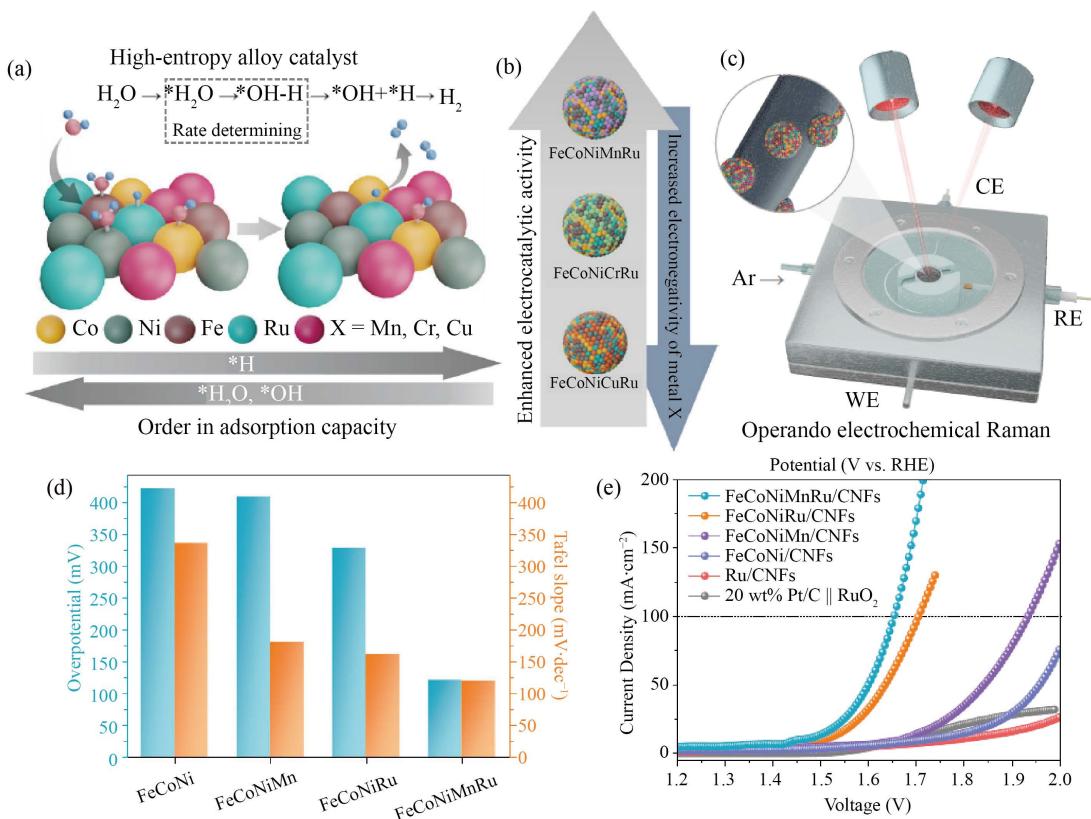


Figure 3. (a) Schematic illustration of HEA electro catalysts with identified electro negativity-dependent preferences for active site adsorption of the intermediates OH* and H* during H₂O dissociation and H₂ production steps; (b) Adjustments of the HER activities of HEA electro catalysts by tailoring the electro negativity of the composition; (c) Identifying active sites of HEA for stabilization of intermediates by operating electrochemical Raman spectra; (d) The corresponding histogram for over potentials at 100 mA·cm⁻² and Tafel slopes obtained for Ru/CNFs, FeCoNi/CNFs, FeCoNiMn/CNFs, FeCoNiRu/CNFs, FeCoNiMnRu/CNFs, and Pt/C in 1.0 M KOH electrolyte; (e) Polarization curves for full water splitting by the asprepared electrocatalysts in a two-electrode configuration at a scan rate of 2 mV·s⁻¹ [34]

图 3. (a) HEA 电催化剂的示意图, 在 H₂O 解离和 H₂ 生成步骤中, 其电负性依赖于中间体 OH* 和 H* 的活性位点吸附; (b) 通过调整组成的电负性来调整 HEA 电催化剂的 HER 活性; (c) 利用电化学拉曼光谱确定 HEA 稳定中间体的活性位点; (d) 1.0 M KOH 电解液中 Ru/CNFs、FeCoNi/CNFs、FeCoNiMn/CNFs、FeCoNiRu/CNFs、FeCoNiMnRu/CNFs 和 Pt/C 在 100 mA·cm⁻² 过电位和 Tafel 斜率对应的直方图; (e) 在 2 mV·s⁻¹ 扫描速率下, 制备的电催化剂在双电极配置下实现全水分裂的极化曲线[34]

除了含有贵金属的 HEAs 催化剂对 HER 有着显著的影响, 非贵金属 HEA 催化剂在 HER 领域也表现出非同寻常的催化效能, 更加有利于节约成本, 推进商业化的发展。Wang 的团队报道了一种二维(2 dimensional, 2D)高熵金属磷三硫代化合物(metal phosphorus trichalcogenides, MPCh3)具有普通 HEAs 的近连续吸附能和二维材料的大比表面积[36]。作为一种典型的二维高熵催化剂, Co_{0.6}(VMnNiZn)_{0.4}PS₃ 纳米片具有高浓度活性位点, 在电流密度为 10 mA cm⁻² 的 1 M KOH 中的过电位为 65.9 mV, Tafel 斜率为 65.5 mV·dec⁻¹, 远高于商业 Pt/C 催化剂和单元素 CoPS₃ 催化剂。结合理论计算, 研究者将其归咎于高熵策略的增强机制, 以及优化后的边缘 S 位和基面 P 位提供了更多的氢吸附活性位点, 引入的 Mn 位促进了水的解离, 这项工作为设计非贵金属催化剂替代贵金属催化剂提供了优质的选择和发展方向。Feng 及其同事设计了另一种非贵金属 HEAs 催化剂, 通过将 CoNiCuMgZn HEAs 均匀嵌入到超薄 2D 多孔石墨烯导电基板上[37]。氧化石墨烯作为直接模板和还原剂参与到 HEAs 的合成过程中, 通过调节金属源的量, 可以将 HEAs 的粒径控制在 40~200 nm 之间, 石墨烯可以提高催化剂的整体导电性, HEA 颗粒提供丰富的催

化位点促进协同作用，保证非贵金属 HEAs 的催化活性和稳定性。在碱性介质中，HEAs@C 在电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的过电位仅有 158 mV 远低于块状 HEAs 和石墨烯单体，表明了独特的嵌套结构有利于电催化性能的提升。此外，将 HEAs@C 催化剂放置在电解槽中测试发现，电解 100 h 后，催化性能依旧能够保证，且初始电流衰减率低于 10% ，佐证了 HEAs 在碱性介质中具有显著的结构稳定性。非贵金属 HEAs 策略不能有效降低成本，也能起到与贵金属 HEAs 类似调节合金结构，优化活性位点的作用，但是与贵金属 HEAs 反应过电位上依旧存有一定的差距，还有很大的提升空间。

HER 过程主要包括水分子吸附解离(碱性)，生成 H^* 中间体， H^* 中间体吸附重组成氢分子，最后氢分子解吸。HEAs 通过催化剂本身的多个反应位点平衡 OH^* 、 H^* 和其他中间体，分别控制反应中间体，为 OH^* 结合提供独立的亲氧位点，大大提高了 H^* 的生成，改善了 Volmer 步骤的动力学。因此，HEAs 催化剂是一种充满远大前途的发展方向。

4. OER 中的 HEAs 电催化剂

OER 作为电解水过程中的另一大重要反应，是一个复杂的四电子/四质子反应过程，其过大的过电位大大抑制了水的分解速率[38] [39]。对于 OER 过程而言，OER 本身是一个多项反应，其中 $\text{M}-\text{OH}$, $\text{M}-\text{O}$, $\text{M}-\text{OOH}$ (M 为金属元素)这些中间体的内部键之间的相互作用是整个电催化反应过程的决策步骤[40] [41]。反应过程中，羟基(OH)在碱性电解质中被氧化成 H_2O 和 O_2 ，即 $\text{MOOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{M} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ 。在酸性介质中则是 H_2O 分子被氧化成四个质子和 O_2 ，即 $\text{MOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M} + \text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$ [15] [42] [43]。酸性 OER 过程中，需要对 H_2O 中的强共价键 $\text{O}-\text{H}$ 键进行破坏，导致反应动力学变慢[15] [44] [45]。对于碱性 OER 过程来说，大多数的催化剂是过渡金属氧化物和氢氧化物，这些催化剂能在碱性环境中有效地保留催化活性。酸性 OER 催化剂主要是以贵金属为主体的二元或三元合金催化剂，但是从催化剂的性价比出发，这些催化剂很难满足商业催化剂的需求。不过，HEAs 由于具有更丰富的反应位点，复杂的内在结构，高的原子利用率以及大的比表面积，为调节合金表面的电子性能和催化活性提供了多种可能性。

酸性介质中的 OER 催化剂主要是以铱(Ir)金属作为主，但是无论是二元还是三元合金，Ir 的含量都高于 50% ，虽然有着比较高的催化活性和稳定性，但是高成本，低原子利用率不能满足进一步发展的要求。在 2019 年，Jin 及其团队，通过在预设计的铝(Al)基前驱体合金上进行脱合金处理，将 Ir 与其它四种金属元素(Al, Ni, Co, X = Mo, Nb, V)可控结合到单一纳米结构相中，使得 Ir 的含量为~20%，并且在 $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 的酸性介质中展现出高的催化活性(图 4(a)~(d)) [46]。实验者在设计 HEAs 时发现，Mo 和 V 元素的加入对 OER 的活性起到了促进作用，而 Nb 的加入起反作用。催化剂的活性增加归因于 Ir-O 之间共价键的提升，实验结果和计算模拟相结合，表明 Mo 元素的加入使得 Ir-O 键的共价性更强，从而促使催化剂展现优越的 OER 性能。由于元素的无限组合，所获得的纳米多孔 HEAs 为调节合金的电子结构和催化活性也提供了无限可能。

之后不久，Zhu 及其同事报道了一种概念和实验上的新发现，他们利用纳米尺度的 HEAs 作为基底，将 Fe、Co、Ni 和 Ru 作为稳定结构元素，并通过超低负载 Ir 来稳定 HEAs 的催化活性[47]。他们在静电纺碳纳米纤维(CNFs)中原位合成了超小的 FeCoNiRuIr NPs (图 5(a))，其在 $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 的酸性介质中，电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的情况下具有 241 mV 的过电位和 $205 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}$ 的高质量活性(图 5(b)、图 5(c))。实验者结合原位拉曼光谱分析发现， FeCoNiRuIr/CNFs 中的 Co、Ni 有利于中间体 OH 的吸附，生成的 OH 和 OOH 超物种分布在 HEAs 纳米粒子的表面，增强了 HEAs 在酸性介质中的反应动力学。此外，计算结果还表明 FeCoNiRuIr 纳米颗粒在低电负性元素(Fe、Co、Ni)向高电负性元素(Ir、Ru)的转移过程中发生了电子密度再分配，并使 Ir 的活性增强，同时促进 $^*\text{OOH}$ 的转化和 O_2 的生成，这使得 OER 活性有了大幅度的提升。

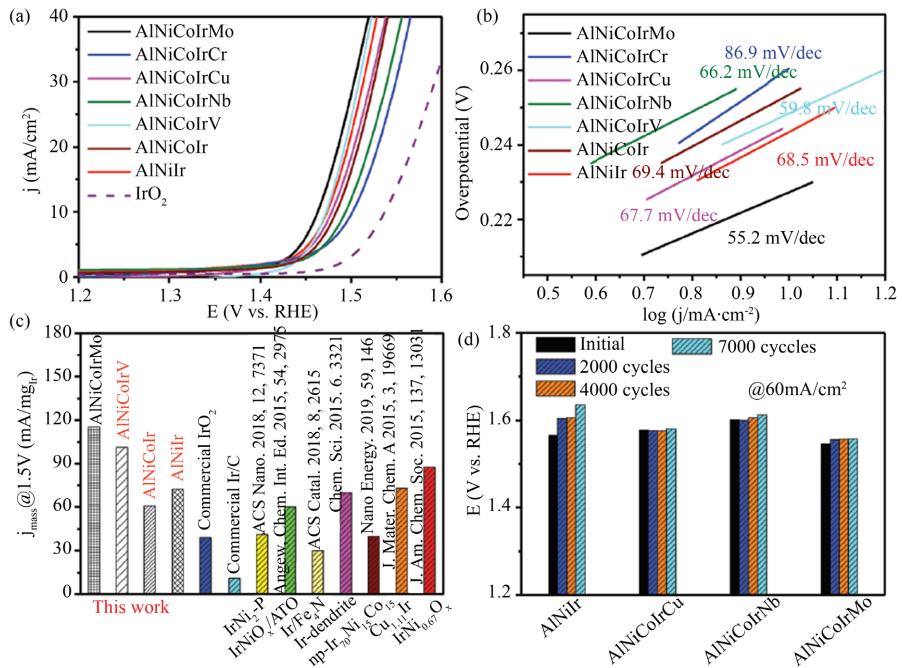


Figure 4. OER polarization (a) and Tafel (b) curves of all these prepared samples and IrO_2 ; (c) Comparison of Ir mass activities at 1.5 V with literature data; (d) Potential changes of these samples after different cycles at a current density of $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ solution [46]

图4. 所得样品与 IrO_2 的 OER 极化曲线(a)和 Tafel 曲线(b);(c) 1.5 V 下红外质量活性与文献数据的比较;(d) 在 $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, 电流密度为 60 mA cm^{-2} 时, 这些样品在循环不同次数后的电位变化[46]

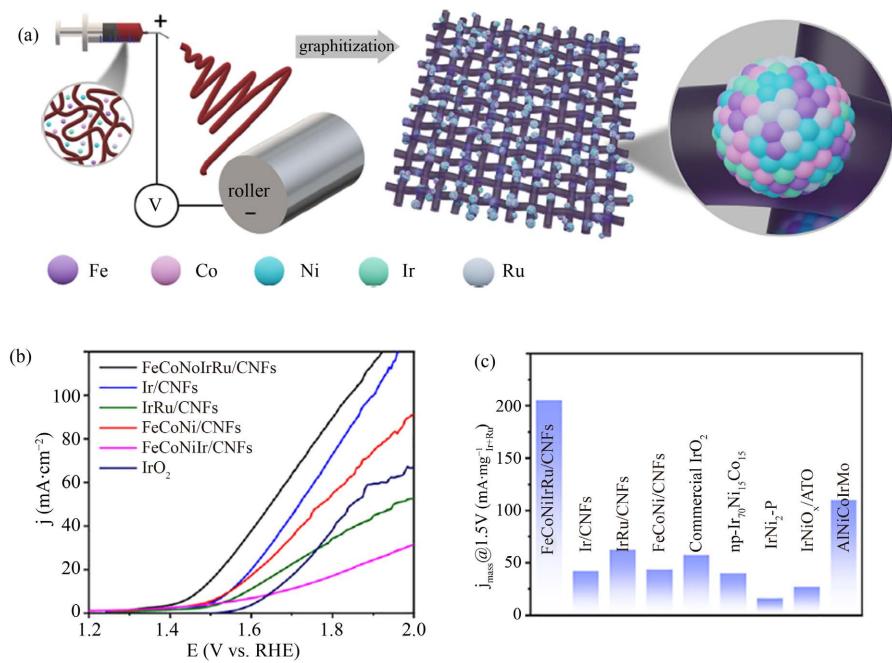


Figure 5. (a) Typical synthesis procedure for the FeCoNiIrRu/CNFs by combining the electro spinning and graphitization process; (b) OER polarization curves of $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ of these prepared electro catalysts obtained in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ solution; (c) Comparison of the mass activity of as-synthesized samples and reported electro catalysts at 1.5 V vs. RHE [47]

图5. (a) 静电纺丝和石墨化相结合的 FeCoNiIrRu/CNFs 的典型合成工艺; (b) 这些电催化剂在 $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 溶液中 $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的 OER 极化曲线; (c) 合成样品和报道的电催化剂在 1.5 V vs. RHE 条件下的质量活性比较[47]

非贵金属 HEAs 催化剂也在 OER 领域也展现出了优秀的催化性能，不同于 Ir 基 HEAs，非贵金属 HEAs 主要应用于碱性介质(1 M KOH)中，主要是因为在酸性介质中，非贵金属不可避免地被酸腐蚀，使得结构和组分的不可逆破坏，无法保证长久的催化活性和稳定性。Chen 等人设计了一系列过渡金属氧化物 HEAs，测试性能发现 $(\text{CrFeCoNi})_{97}\text{O}_3$ (O-HEAs)具有优越的 OER 性能，在 1 M KOH 溶液中，电流密度 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的情况下，块状的 O-HEAs 的过电位低至 196 mV，相应的 Tafel 斜率 $29 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ，远远优于商业材料(图 6(a)~(c)) [48]。并且 O-HEAs 在这种环境下测试稳定性可以坚持 120 h，展现了催化剂的高稳定性。研究者进一步探究高活性和长久稳定性的来源发现，块状 O-HEAs 催化剂表面具有大量的岛状 Cr_2O_3 薄膜，反应过程中伴随着 Cr^{3+} 离子的浸出以及非晶的界面结构，这些关键因素对 OER 起着显著的促进作用。这项工作的发现为集成电极提供了一种技术导向。

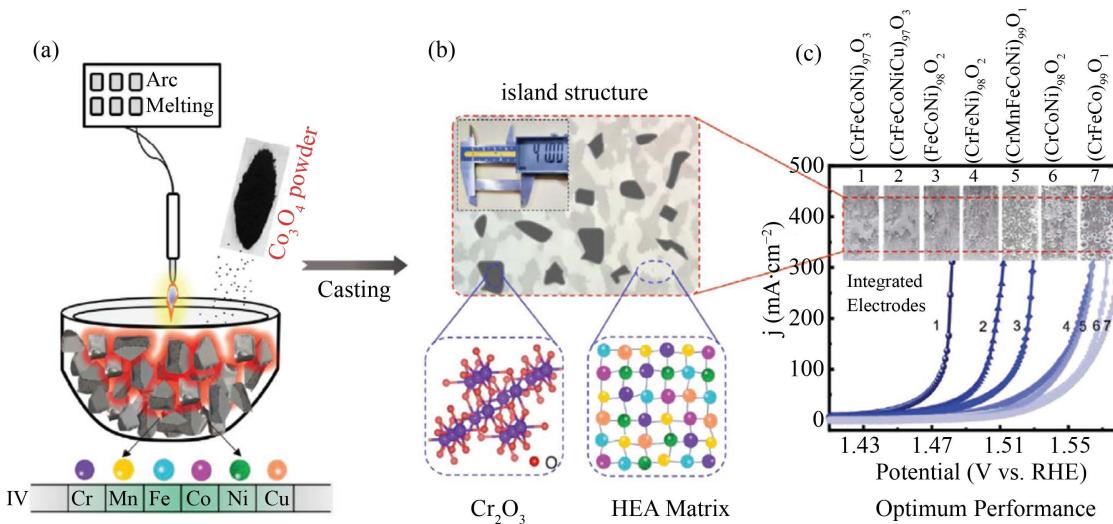


Figure 6. The design strategy of integrated O-HEA electrode: (a) Atomic-level design and the preparation process of O-HEA electrode, Co_3O_4 powders are selected as micro-alloying ingredients; (b) Multilevel structure of O-HEA integrated electrode, the inset is the size of bulk O-HEA electrode, enlarged views are the molecular structure of black island-like particles Cr_2O_3 and HEA matrix, respectively; (c) O-HEAs integrated electrodes electrochemical application [48]

图 6. 集成 O-HEA 电极的设计策略：(a) O-HEA 电极的原子级设计及制备工艺，选用 Co_3O_4 粉末作为微合金化成分；(b) O-HEA 集成电极的多级结构，嵌件是本体 O-HEA 电极的尺寸，放大图分别为黑色岛状颗粒 Cr_2O_3 和 HEAs 基体的分子结构；(c) O-HEAs 集成电极电化学应用[48]

除了高熵氧化物对于 OER 有着促进作用，另外高熵氢氧化物(HEOs)、高熵硫化物(HEMS)以及高熵磷氧化物(HEPi)都有着显著的催化作用。Qiu 等人将前驱体合金设计与化学刻蚀工艺相结合开发出一种简单的脱合金方法，制备了一种表面覆盖有 HEOs 多孔非贵金属 HEAs(图 7(a))，实验结果表明合金成分对 OER 活性的增强起到了主导作用，其中 AlNiCoFeMo 的组合催化表现最为显著，过电位仅为~240 mV，远低于三元 NiFeCo 的~350 mV(图 7(b)、图 7(c)) [49]。这一结果归因于 HEOs 具有更丰富的结构和更高的化学自由度，克服了传统合金的限制。Sharma 等人，通过采用易扩展的铸造 - 粉碎法制备了等原子比例的 CoFeGaNiZn (CFGNZ) HEAs(图 7(d)) [50]。CFGNZ 催化剂在碱性介质中的过电位 340 mV 以及相对小的 Tafel 斜率 $71 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 明显优于商业 RuO_2 催化剂(图 7(e)、图 7(f))，并且在稳定性测试中可以坚持 10 h 不降解，测试过后的样品经过透射电镜观察晶体结构和组分几乎没有变化，再次证明了催化剂的高稳定性。HEOs 的优秀表现为 HEAs 在能源相关领域的应用研究奠定了良好的基础。

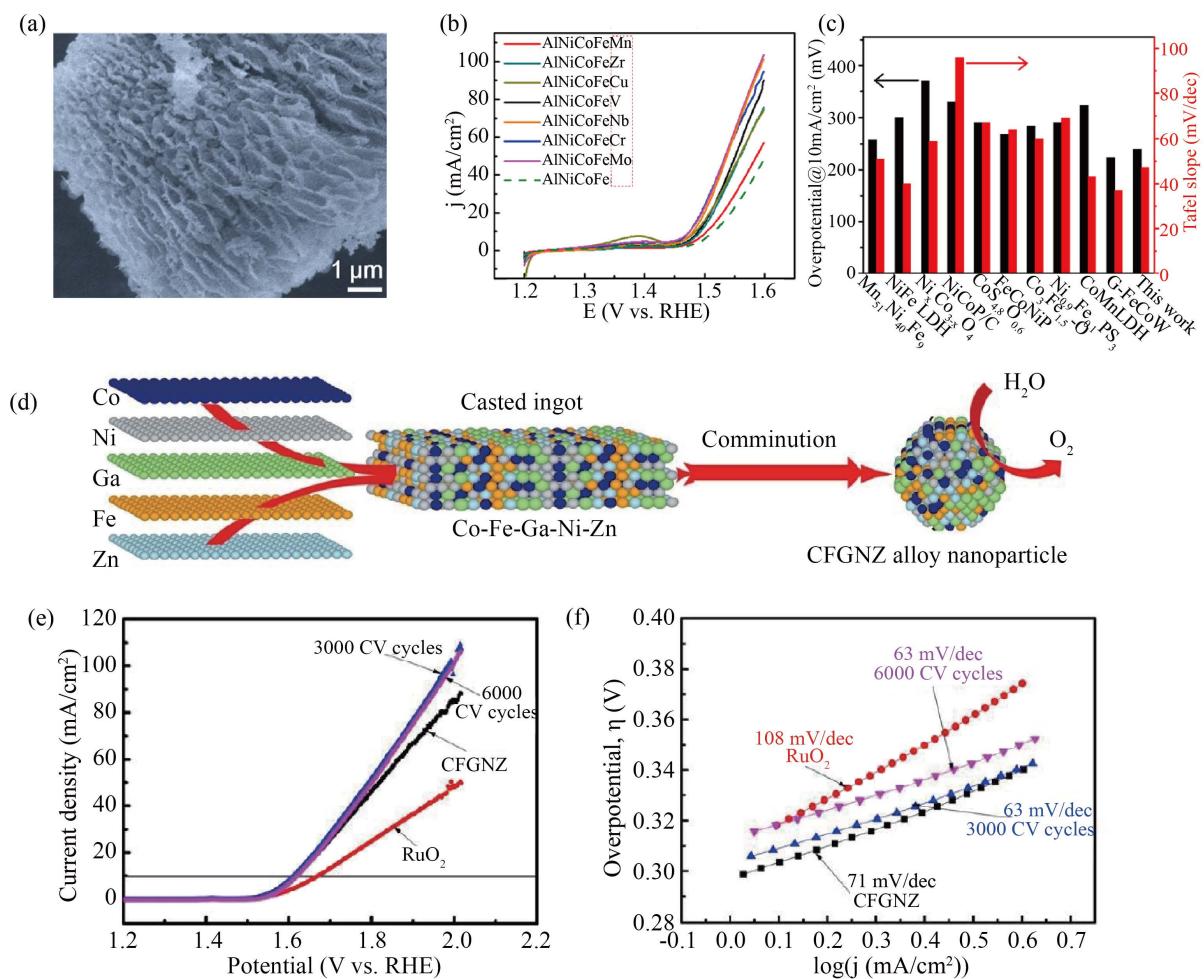


Figure 7. (a) SEM of the np-AlNiCoFeMo; (b) LSV curves showing the oxygen evolutions on the np-HEAs, np-AlNiCoFe, np-AlNiFe, and RuO₂electrodes; (c) Comparing the Tafel slopes and overpotentials at 10 mA·cm⁻² with literature data [49]; (d) Schematic of alloy preparation for nano-crystalline CFGNZ and catalytic reaction over its surface; (e) LSV curves and (f) Tafel plotfor RuO₂, the initial HEA, and the HEA after 3000 and 6000 CV cycles [50]

图 7. (a) np-AlNiCoFeMo 的扫描电镜；(b) np-HEAs、np-AlNiCoFe、np-AlNiFe 和 RuO₂ 电极上氧演化的 LSV 曲线；(c) 将 10 mA·cm⁻² 的 Tafel 斜率和过电位与文献数据进行比较[49]；(d) 纳米晶 CFGNZ 的合金制备及其表面催化反应示意图；(e) RuO₂、初始 HEA 和 3000、6000 CV 循环后 HEAs 的 LSV 曲线和(f) Tafel 曲线[50]

Qiao 等人通过高温穿透的方法，首次合成了高度均匀的球形的 CoFeNiMnMoPi 高熵磷氧化物(HEPi) [51]。高温穿透法可以在一个气溶胶液滴中均匀约束金属和磷的前驱体，在高温下发生原位氧化实现磷酸盐转化过程，最终多金属元素在磷酸盐结构中以毫秒为单位的速度均匀混合。为了满足催化反应环境变化，可以调节飞跃过程中的合成参数来控制粒径，快速合成相应的催化剂，并且通过调节磷源的种类可以实现形貌结构的改变。此外，HEPi 具有比 HEAs 更高的 OER 性能，在碱性介质中的过电位更低为 270 mV，更快的动力学(Tafel 斜率为 74 mV·dec⁻¹)，这项工作不仅证明了 HEPi 可以作为高效催化剂应用于 OER，也为合成高熵聚阴离子化合物提出了一条新的路径，在未来能量和催化领域可以广泛应用。

Cui 及其团队首次合成并报道了将 HEMS 应用于 OER 过程，他们采用脉冲热分解的方法合成 HEMS，克服了多种金属成分的不混溶性[52]。此外，合成的 HEMS 作为 1 M KOH 溶液中 OER 的电催化剂，在 100 mA·cm⁻² 的电流密度下过电位极低，仅为 295 mV，并且 10 h 内的良好操作稳定性，且没有严重的过电位增加。研究者通过总结分析各种一元、二元、三元和四元 M_xS_y 纳米颗粒的过电位发现，金属硫化物

催化剂的过电位与元素数量呈反比，这就表明了金属元素之间存在协同作用，促使其展现出卓越的催化性能(图 8(a)、图 8(b))。这项工作展现了 HEMS 可以作为高效水分解催化剂的良好潜力，也将脉冲热解方法作为多元素硫化物合成通用方法，应用范围更加广泛。

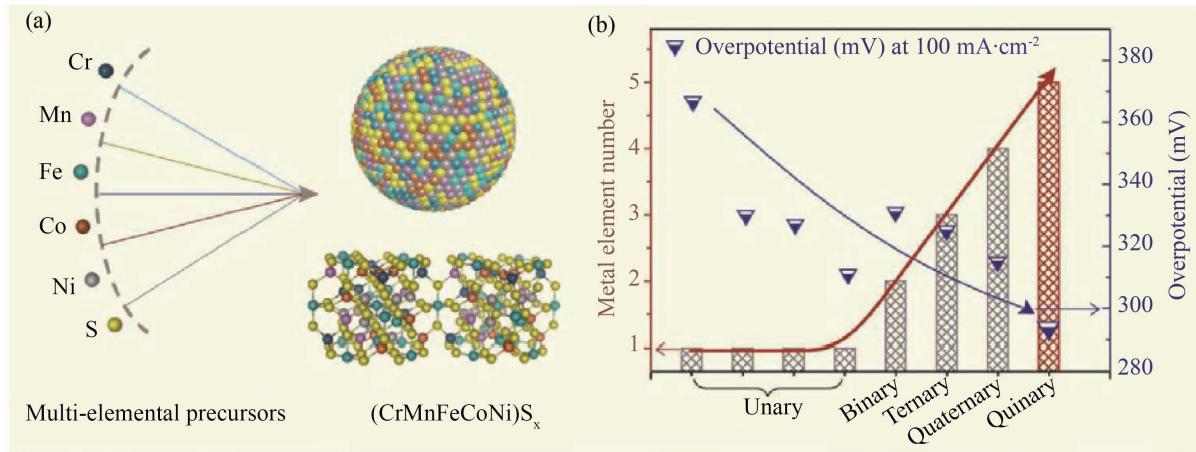


Figure 8. Schematic demonstrating the structure of HEMS (CrMnFeCoNi) S_x nano-particles and their application as the OER catalyst: (a) Mixing immiscible metallic elements (i.e. Cr, Mn, Fe, Co, and Ni) into a homogeneous and high-entropy sulfide nano-particle; (b) Comparison of over potentials and metal element numbers among unary, binary, ternary, quaternary materials, and quinary HEMS [52]

图 8. HEMS (CrMnFeCoNi) S_x 纳米颗粒的结构示意图及其作为 OER 催化剂的应用示意图:(a) 将不相混溶的金属元素(即 Cr、Mn、Fe、Co 和 Ni)混合成均匀的高熵硫化物纳米颗粒；(b) 一元、二元、三元、四元材料和五元 HEMS 的过电位和金属元素数比较[52]

制备高活性、高稳定性 OER 催化剂的本质在于调节反应物在催化部位的吸附和解吸能力，以及提供大量的活性位点。无论是单纯的 HEAs，还是 HEOs、HEPi、HEMS 都能提供大量的活性位点，并且多元素之间的协同作用共同促进反应的进行，探索更加快速简便的方法应用到 HEAs 的合成中，将实现更加广泛的应用。

5. 结论与展望

HEAs 催化剂的催化研究还处于发展的初期，如何选用简单方便的合成方法、催化剂反应过程中的催化机理如何、催化剂的催化活性和稳定性如何保证等开放性的问题依旧需要探索。HEAs 不同于单金属和双金属，它具有五种及五种以上的组分，随着组分的增加，各个组分的协同催化非常复杂多变，各个活性位点的具体作用依旧不明确。在我们看来，HEAs 催化剂的核心是多种催化位点的协同作用，最关键的是准确识别催化剂的活性中心，以活性中心为基点指导催化剂的设计、合成、制备、改性，进一步理解在不同催化领域的适用性，最后结合实际标准，实现催化剂的实用性。在整个过程中，必要的理论计算能够对 HEAs 的催化机理的认识起到更加简明的认识。在此，我们对 HEAs 催化剂有以下几点展望：

- 1) 简便实用的合成方法：HEAs 的合成方法主要有碳热冲击法、静电纺丝法、溅射沉积法、铸造和冷冻铣削法等，这些方法不仅需要高能量，也对实际仪器提出了严苛的要求。因此，需要开发新的合成路线，能够简便快捷的控制 HEAs 的成分、尺寸和均匀性，采用相对温和的方式制备出高性价比的高效电催化，为商业化开发奠定基础。
- 2) 形貌尺寸效应调控 HEAs 催化剂的制备。通过形貌尺寸的调控 HEAs 催化剂表面和内部活性位点的暴露量和暴露面，从而优化催化剂对于反应中间体的吸附强弱和催化活性。
- 3) HEAs 与优越的基底材料结合。HEAs 可以和碳基材料、氧化物、氢氧化物等复合，进一步优化催

化活性。碳材料促进 HEAs 的导电性、降低电解质对于 HEAs 的腐蚀，氧化物限制 HEAs 颗粒使其保持在最优的催化尺寸。HEAs 颗粒与基底之间的界面也能展现出优异的催化能力，更好地发挥 HEAs 的作用。

4) 加强对 HEAs 局部反应的研究。HEAs 本身虽然催化活性优异，但是其局部反应环境对其限制巨大，适宜的局部反应环境可以加快传质过程，保证催化剂能够和反应物更好地结合和作用。

5) HEAs 的稳定性。催化剂的优越性的衡量标准不单单是催化活性，催化剂的寿命和稳定性也是重要指标，HEAs 本身高的构型熵为稳定性提供了保证。贵金属 HEAs 能够有效解决普通单贵金属催化剂反应过程中被中间产物毒化的问题，HEAs 的迟滞效应促进催化剂的热稳定性，有效缓解催化剂聚积和浸出问题。

基于以上论述，本文从 HEAs 的特性和 HEAs 在 HER、OER 中的催化应用综述 HEAs 催化剂的研究进展，并对 HEAs 未来提出了展望。关于 HEAs 的催化研究吸引了广大学者的关注，我们坚信随着研究的不断深入，HEAs 具有广阔的发展和应用前景，并会在不久的将来投入到商业化进程中。

基金项目

本研究由江苏省自然科学基金(资助号：BK20200960)、江苏省高等学校自然科学基金(资助号：20KJB150041)和南通大学高层次人才自然科学基金(资助号：03083033)资助。

参考文献

- [1] 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, 2021, 3x: 1-19.
- [2] Marques, F., Balcerzak, M., Winkelmann, F., Zepon, G. and Felderhoff, M. (2021) Review and Outlook on High-Entropy Alloys for Hydrogen Storage. *Energy & Environmental Science*, **14**, 5191-5227. <https://doi.org/10.1039/D1EE01543E>
- [3] Jena, P. (2011) Materials for Hydrogen Storage: Past, Present, and Future. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2**, 206-211. <https://doi.org/10.1021/jz101537z>
- [4] Yuan, X., Wu, Y., Jiang, B., Wu, Z., Tao, Z., Lu, X. and Zhang, Q. (2020) Interface Engineering of Silver-Based Heterostructures for CO₂ Reduction Reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 56642-56649. <https://doi.org/10.1021/acsmami.0c19031>
- [5] Dai, W., Lu, T. and Pan, Y. (2019) Novel and Promising Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction Based on MnFeCoNi High Entropy Alloy. *Journal of Power Sources*, **430**, 104-111. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.05.030>
- [6] Wang, H. F., Chen, L., Pang, H., Kaskel, S. and Xu, Q. (2020) MOF-Derived Electrocatalysts for Oxygen Reduction, Oxygen Evolution and Hydrogen Evolution Reactions. *Chemical Society Reviews*, **49**, 1414-1448. <https://doi.org/10.1039/C9CS00906J>
- [7] Vij, V., Sultan, S., Harzandi, A.M., Meena, A., Tiwari, J.N., Lee, W.G. and Kim, K.S. (2017) Nickel-Based Electrocatalysts for Energy-Related Applications: Oxygen Reduction, Oxygen Evolution, and Hydrogen Evolution Reactions. *ACS Catalysis*, **7**, 7196-7225. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01800>
- [8] Zhang, L., Xiao, J., Wang, H. and Shao, M. (2017) Carbon-Based Electrocatalysts for Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions. *ACS Catalysis*, **7**, 7855-7865. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02718>
- [9] Jia, Y., Xue, Z., Li, Y. and Li, G. (2021) Recent Progress of Metal Organic Frameworks-Based Electrocatalysts for Hydrogen Evolution, Oxygen Evolution, and Oxygen Reduction Reaction. *Energy & Environmental Materials*, 1-19. <https://doi.org/10.1002/eem2.12290>
- [10] Sung, M. and Kim, J. (2018) Oxygen Evolution Reaction on Pt Sphere and Ir-Modified Pt Sphere Electrodes with Porous Structures. *International Journal of Hydrogen Energy*, **43**, 2130-2138. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.167>
- [11] Bao, M., Amiinu, I.S., Peng, T., Li, W., Liu, S., Wang, Z. and Mu, S. (2018) Surface Evolution of PtCu Alloy Shell over Pd Nanocrystals Leads to Superior Hydrogen Evolution and Oxygen Reduction Reactions. *ACS Energy Letters*, **3**, 940-945. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b00330>
- [12] Lin, Z., Liu, S., Liu, Y., Liu, Z., Zhang, S., Zhang, X. and Tang, Z. (2021) Rational Design of Ru Aerogel and RuCo Aerogels with Abundant Oxygen Vacancies for Hydrogen Evolution Reaction, Oxygen Evolution Reaction, and Over-

- all Water Splitting. *Journal of Power Sources*, **514**, Article ID: 230600.
<https://doi.org/10.1016/j.ipowsour.2021.230600>
- [13] Kim, M., Park, J., Wang, M., Wang, Q., Kim, M.J., Kim, J.Y. and Lee, S.W. (2022) Role of Surface Steps in Activation of Surface Oxygen Sites on Ir Nanocrystals for Oxygen Evolution Reaction in Acidic Media. *Applied Catalysis B: Environmental*, **302**, Article ID: 120834. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120834>
- [14] Zhang, Y., Wang, D. and Wang, S. (2022) High-Entropy Alloys for Electrocatalysis: Design, Characterization, and Applications. *Small*, **18**, Article ID: 2104339. <https://doi.org/10.1002/smll.202104339>
- [15] Li, H., Lai, J., Li, Z. and Wang, L. (2021) Multi-Sites Electrocatalysis in High-Entropy Alloys. *Advanced Functional Materials*, **31**, Article ID: 2106715. <https://doi.org/10.1002/adfm.202106715>
- [16] Yeh, J.W., Chen, S.K., Lin, S.J., Gan, J.Y., Chin, T.S., Shun, T.T. and Chang, S.Y. (2004) Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Advanced Engineering Materials*, **6**, 299-303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
- [17] 兰利娟, 顾莹莹, 潘天姣, 朱和国. 高熵合金性能的研究现状[J]. 冶金工程, 2018, 5(1): 17-24.
- [18] 张祎桦, 杨颜如, 李嘉雯, 张继峰, 武智意, 朱和国. 高熵合金制备与力学性能研究进展[J]. 材料科学, 2021, 11(3): 185-193.
- [19] Cantor, B. (2014) Multicomponent and High Entropy Alloys. *Entropy*, **16**, 4749-4768.
<https://doi.org/10.3390/e16094749>
- [20] Cantor, B., Chang, I.T.H., Knight, P. and Vincent, A.J.B. (2004) Microstructural Development in Equiatomic Multi-component Alloys. *Materials Science and Engineering: A*, **375**, 213-218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
- [21] 张扬, 邹芹, 李艳国, 李园园, 徐江波, 王明智. 高熵氧化物的研究进展与展望[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2022, 42(1): 30-41.
- [22] 何胜豪, 程芳, 夏松钦, 刘薇, 郭冰, 郭驾宇, 沈杭燕. 高熵合金的制备及性能[J]. 热加工工艺, 2022(18): 22-29.
- [23] 梅雨, 陈军, 邓文韬, 邹国强, 侯红帅, 纪效波. 高熵电化学储能材料的研究进展与新机遇[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(1): 174-184.
- [24] Park, J., Lee, S., Kim, H.E., Cho, A., Kim, S., Ye, Y. and Lee, J. (2019) Investigation of the Support Effect in Atomically Dispersed Pt on WO_{3-x} for Utilization of Pt in the Hydrogen Evolution Reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 16038-16042. <https://doi.org/10.1002/anie.201908122>
- [25] Hong, Y.R., Dutta, S., Jang, S.W., Ngome Okello, O.F., Im, H., Choi, S.Y. and Lee, I.S. (2022) Crystal Facet-Manipulated 2D Pt Nanodendrites to Achieve an Intimate Heterointerface for Hydrogen Evolution Reactions. *Journal of the American Chemical Society*, **144**, 9033-9043. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c01589>
- [26] Xin, Y., Li, S., Qian, Y., Zhu, W., Yuan, H., Jiang, P. and Wang, L. (2020) High-Entropy Alloys as a Platform for Catalysis: Progress, Challenges, and Opportunities. *ACS Catalysis*, **10**, 11280-11306.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03617>
- [27] Nørskov, J.K., Bligaard, T., Logadottir, A., Kitchin, J.R., Chen, J.G., Pandelov, S. and Stimming, U. (2005) Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution. *Journal of the Electrochemical Society*, **152**, J23-J26.
<https://doi.org/10.1149/1.1856988>
- [28] Seh, Z.W., Kibsgaard, J., Dickens, C.F., Chorkendorff, I.B., Nørskov, J.K. and Jaramillo, T.F. (2017) Combining Theory and Experiment in Electrocatalysis: Insights into Materials Design. *Science*, **355**, eaad4998.
<https://doi.org/10.1126/science.aad4998>
- [29] Mosallanezhad, A., Wei, C., Koudakan, P.A., Fang, Y., Niu, S., Bian, Z. and Wang, G. (2022) Interfacial Synergies between Single-Atomic Pt and CoS for Enhancing Hydrogen Evolution Reaction Catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, **315**, Article ID: 121534. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121534>
- [30] Chen, J., Yang, Y., Su, J., Jiang, P., Xia, G. and Chen, Q. (2017) Enhanced Activity for Hydrogen Evolution Reaction over CoFe Catalysts by Alloying with Small Amount of Pt. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 3596-3601.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b12065>
- [31] Wu, D., Kusada, K., Yamamoto, T., Toriyama, T., Matsumura, S., Gueye, I. and Kitagawa, H. (2020) On the Electronic Structure and Hydrogen Evolution Reaction Activity of Platinum Group Metal-Based High-Entropy-Alloy Nanoparticles. *Chemical Science*, **11**, 12731-12736. <https://doi.org/10.1039/DOSC02351E>
- [32] Feng, G., Ning, F., Song, J., Shang, H., Zhang, K., Ding, Z. and Xia, D. (2021) Sub-2 nm Ultrasmall High-Entropy Alloy Nanoparticles for Extremely Superior Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Journal of the American Chemical Society*, **143**, 17117-17127. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c07643>
- [33] Jia, Z., Nomoto, K., Wang, Q., Kong, C., Sun, L., Zhang, L.C. and Kružić, J.J. (2021) A Self-Supported High-Entropy Metallic Glass with a Nanospunge Architecture for Efficient Hydrogen Evolution under Alkaline and Acidic Condi-

- tions. *Advanced Functional Materials*, **31**, Article ID: 2101586. <https://doi.org/10.1002/adfm.202101586>
- [34] Wang, S., Xu, B., Huo, W., Feng, H., Zhou, X., Fang, F. and Jiang, J. (2022) Efficient FeCoNiCuPd Thin-Film Electrocatalyst for Alkaline Oxygen and Hydrogen Evolution Reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, **313**, Article ID: 121472. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121472>
- [35] Hao, J., Zhuang, Z., Cao, K., Gao, G., Wang, C., Lai, F. and Zhu, H. (2022) Unraveling the Electronegativity-Dominated Intermediate Adsorption on High-Entropy Alloy Electrocatalysts. *Nature Communications*, **13**, Article No. 2662. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-30379-4>
- [36] Wang, R., Huang, J., Zhang, X., Han, J., Zhang, Z., Gao, T. and Song, B. (2022) Two-Dimensional High-Entropy Metal Phosphorus Trichalcogenides for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Nano*, **16**, 3593-3603. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c01064>
- [37] Feng, D., Dong, Y., Nie, P., Zhang, L. and Qiao, Z.A. (2022) CoNiCuMgZn High Entropy Alloy Nanoparticles Embedded onto Graphene Sheets via Anchoring and Alloying Strategy as Efficient Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *Chemical Engineering Journal*, **430**, Article ID: 132883. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132883>
- [38] Chen, Z., Duan, X., Wei, W., Wang, S. and Ni, B.J. (2020) Electrocatalysts for Acidic Oxygen Evolution Reaction: Achievements and Perspectives. *Nano Energy*, **78**, Article ID: 105392. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105392>
- [39] Li, L., Wang, P., Shao, Q. and Huang, X. (2021) Recent Progress in Advanced Electrocatalyst Design for Acidic Oxygen Evolution Reaction. *Advanced Materials*, **33**, Article ID: 2004243. <https://doi.org/10.1002/adma.202004243>
- [40] Suen, N.T., Hung, S.F., Quan, Q., Zhang, N., Xu, Y.J. and Chen, H.M. (2017) Electrocatalysis for the Oxygen Evolution Reaction: Recent Development and Future Perspectives. *Chemical Society Reviews*, **46**, 337-365. <https://doi.org/10.1039/C6CS00328A>
- [41] Suntivich, J., May, K.J., Gasteiger, H.A., Goodenough, J.B. and Shao-Horn, Y. (2011) A Perovskite Oxide Optimized for Oxygen Evolution Catalysis from Molecular Orbital Principles. *Science*, **334**, 1383-1385. <https://doi.org/10.1126/science.1212858>
- [42] Lei, Z., Wang, T., Zhao, B., Cai, W., Liu, Y., Jiao, S. and Liu, M. (2020) Recent Progress in Electrocatalysts for Acidic Water Oxidation. *Advanced Energy Materials*, **10**, Article ID: 2000478. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000478>
- [43] Shao, Q., Yang, J. and Huang, X. (2018) The Design of Water Oxidation Electrocatalysts from Nanoscale Metal-Organic Frameworks. *Chemistry—A European Journal*, **24**, 15143-15155. <https://doi.org/10.1002/chem.201801572>
- [44] Anantharaj, S. and Aravindan, V. (2020) Developments and Perspectives in 3D Transition-Metal-Based Electrocatalysts for Neutral and Near-Neutral Water Electrolysis. *Advanced Energy Materials*, **10**, Article ID: 1902666. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902666>
- [45] Gao, R. and Yan, D. (2020) Recent Development of Ni/Fe-Based Micro/Nanostructures toward Photo/Electrochemical Water Oxidation. *Advanced Energy Materials*, **10**, Article ID: 1900954. <https://doi.org/10.1002/aenm.201900954>
- [46] Jin, Z., Lv, J., Jia, H., Liu, W., Li, H., Chen, Z. and Qiu, H.J. (2019) Nanoporous Al-Ni-Co-Ir-Mo High-Entropy Alloy for Record-High Water Splitting Activity in Acidic Environments. *Small*, **15**, Article ID: 1904180. <https://doi.org/10.1002/smll.201904180>
- [47] Zhu, H., Zhu, Z., Hao, J., Sun, S., Lu, S., Wang, C. and Du, M. (2022) High-Entropy Alloy Stabilized Active Ir for Highly Efficient Acidic Oxygen Evolution. *Chemical Engineering Journal*, **431**, Article ID: 133251. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133251>
- [48] Chen, Z.J., Zhang, T., Gao, X.Y., Huang, Y.J., Qin, X.H., Wang, Y.F. and Yu, H.B. (2021) Engineering Microdomains of Oxides In High-Entropy Alloy Electrodes toward Efficient Oxygen Evolution. *Advanced Materials*, **33**, Article ID: 2101845. <https://doi.org/10.1002/adma.202101845>
- [49] Qiu, H.J., Fang, G., Gao, J., Wen, Y., Lv, J., Li, H. and Sun, S. (2019) Noble Metal-Free Nanoporous High-Entropy Alloys as Highly Efficient Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction. *ACS Materials Letters*, **1**, 526-533. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00414>
- [50] Sharma, L., Katiyar, N.K., Parui, A., Das, R., Kumar, R., Tiwary, C.S., Singh, A.K., Halder, A. and Biswas, K. (2022) Low-Cost High Entropy Alloy (HEA) for High-Efficiency Oxygen Evolution Reaction (OER). *Nano Research*, **15**, 4799-4806. <https://doi.org/10.1007/s12274-021-3802-4>
- [51] Qiao, H., Wang, X., Dong, Q., Zheng, H., Chen, G., Hong, M. and Hu, L. (2021) A High-Entropy Phosphate Catalyst for Oxygen Evolution Reaction. *Nano Energy*, **86**, Article ID: 106029. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106029>
- [52] Cui, M., Yang, C., Li, B., Dong, Q., Wu, M., Hwang, S. and Hu, L. (2021) High-Entropy Metal Sulfide Nanoparticles Promise High-Performance Oxygen Evolution Reaction. *Advanced Energy Materials*, **11**, Article ID: 2002887. <https://doi.org/10.1002/aenm.202002887>