纳米高熵合金在电催化及二次电池领域的研究进展

◆ 徐闻璞[1,2]　田家明[1,2]　李浩宇[1,2]　饶　袁[1,2]　郭少华[1,2]
1. 南京大学现代工程与应用科学学院，固体微结构物理全国重点实验室，南京 210093；
2. 南京大学深圳研究院动力与储能电池实验室，深圳 518057

摘　要　能源危机与环境污染日趋加重，开发新型清洁能源已迫在眉睫。然而，新型清洁能源具有间歇性和地域性等特点，因此借助电催化转化反应实现其高效利用已成为一项研究热点。目前，已商业化运用的合金电催化剂通常存在催化活性下降快、选择性差、环境不友好等问题，而采用高熵策略能有效解决上述问题。作为一种新兴的纳米材料，高熵合金（high-entropy alloys，HEA）主要由不少于5种金属材料组成，具有组分高度可调、表面活性位点丰富、化学/电化学稳定性好等显著优势，可以有效优化电子结构并提高原子利用率，具有广阔的应用前景。首先，从HEA合成策略入手，系统阐述了几种常见的合成方法；其次，介绍了其在电催化及二次电池领域的最新进展；最后，总结了HEA目前存在的问题，并对其发展前景进行展望。

关键词：纳米材料；高熵合金；电催化剂；二次电池
中图分类号：TB331　　**文献标识码**：A
文章编号：1009−2412(2026)02−0055−12
DOI：10.3724/cbs.202602007

0　引言

传统化石燃料污染及能源危机日益严重，为应对这一问题，我国提出了碳达峰碳中和（“双碳”）目标，并对新型清洁能源（如风能、太阳能、潮汐能等）的高效利用提出了较高要求。尽管这些清洁能源具备高效且资源丰富等优势，但其利用过程中的间歇性及地域性等问题制约了其发展。因此，如何将生产的电能转化成为日常使用的化学用品，或是开发相适应的高效储能系统，以进行有效储存利用是急需破解的难题。目前，常用的商业化电催化剂包括：适用于电化学析氢反应（hydrogen evolution reaction，HER）、氧还原反应（oxygen reduction reaction，ORR）的铂/碳（Pt/C）[1–2]，其具有较高的催化活性，但纯铂（Pt）基催化剂具有成本高、环境污染严重、活性位点易被占据导致催化能力下降等一系列问题[3]，限制了其进一步应用；二氧化碳还原反应（carbon dioxide reduction reaction，CO_2RR）使用的铜（Cu）基电极[4–5]法拉第效率为50%～70%，且选择性不足，还需进一步改性优化；电化学氮还原反应（nitrogen reduction reaction，NRR）尚未实现商业化，目前仍以实验研究为主。对于已商业化的二次电池而言，其能量密度（钠离子电池：100～200 Wh/Kg[6]；锂离子电池：300 Wh/Kg[7]；固态电池：500 Wh/Kg[8]）难以满足工业生产与人类日常需求，故依赖于电催化转化反应的高能量密度二次电池（如锂硫电池、锂氧气电池、锌空电池等）是下一代储能技术的研究重点。在上述电催化/二次电池体系中，高性能催化剂将直接决定能量转换效率，因此亟须开发一种成本低廉、环境友好且性能优秀的新型催化材料。高熵合金（high-entropy alloys，HEA）这一概念自提出以来，因其内部组分及比例高度可调[9]、合成手段多元化等一系列优势，受到了科研人员的广泛关注。

对于HEA，通常的定义是由不少于5种金属元素按照等比例或近等比例组成的合金，每种元素占整体的5%～35%，这一概念最早由Yeh等[10]于2004年提出[11]。与研究更为深入的双元、三元合金相比，HEA在机械性能领域具有独特优势，如高硬度、耐磨性、抗断裂性及延展性等。同时，HEA具有高熵效应、晶格畸变效应、缓慢扩散和鸡尾酒效应，这些特性赋予了其独特的电催化性能[12–13]。高熵效应是指体系混合熵的增加由多种元素均匀混合得到，该过程有助于形成固溶体，同时对热力学稳定性的提升有较大帮助。发生晶格畸变效应的核心原因包含以下4个方面：原子尺寸不匹配、元素间相互作用力的产生、化学键过强

收稿日期：2025−12−08　修回日期：2026−02−26
项目资助：国家重点研发计划项目（2021YFA1202300）；国家自然科学基金项目（52372195，22403045）；江苏省自然科学基金项目（BK20240066，BK20230789）；深圳市科技计划资助项目（CJGJZD20230724091659001）。
通信作者：郭少华，教授，shguo@nju.edu.cn。

或过弱、电子云分布不均匀。该现象对晶界、位错，以及缺陷生成影响较大，进而影响材料的强度、延展性与断裂行为。缓慢扩散效应是指在HEA中，扩散和相变动力学往往受到元素原子的不同势能和扩散速率的阻碍。其内部各个位置都表现出不同能量，因此当原子移动至空位时，每个晶格位置和不同邻居上的配位原子均可产生捕获效应，阻碍扩散过程。鸡尾酒效应是由HEA多个元素组分间相互作用引起的，并受到高熵和晶格畸变效应的影响，但其物理意义还较为模糊，需要更多实验数据与计算结果进一步验证。

本文系统归纳总结目前最常见的几种HEA合成手段，分析各方法的优缺点及应用前景，同时介绍其在HER、ORR、CO_2RR、NRR、金属—硫电池，以及金属—空气电池等领域的最新进展，以期对各类电催化反应与二次电池应用提供理论指导。

1 高熵合金合成策略

由于组成HEA的各类元素具有不同的化学性质，为保证样品维持均一稳定的形貌，HEA的合成过程通常处于一种非平衡相态，即利用高温高压手段得到预期结构。然而，高温状态下原子的自发迁移与聚集对维持样品的结构稳定提出了较大挑战。因此，有必要对HEA生产中采用的合成方法和条件进行全面分析，以确保对纳米结构在组成分布和形态上实现精确控制。

常见的HEA样品合成手段有3类：固相、液相与气相[13]。固相合成技术通常具有经济便捷的优势，但因其高能耗和易氧化的特性，对产物均一性提出较大挑战。液相合成法为确保元素的均匀混合，通常采取相对较高的温度，但该方法通常会产生树枝状微观结构，需大量热处理才可实现均匀化。气相合成法需要使用精密昂贵的设备，这使其合成过程趋于复杂化。本章节将重点介绍纳米HEA的合成策略（表1）[14–26]，并分析不同策略的作用机理与优缺点。

1.1 湿法化学法

湿法化学法（wet-chemical synthesis）将一系列前驱体离子引入溶剂，并将其干燥转化为HEA。该方法可通过控制反应温度、溶剂类型和反应时间等参数来调节其生长，对理想产物的精确合成起关键作用。这种共还原策略不仅保证了多种元素在纳米尺度上的均匀分布，还能够精确控制金属前体离子的比例，从而调节HEA的组成与结构。Zhang等[14]利用油胺（oleylamine，OAm）在合成过程中的重要配位和结合作用，首次在低温常压油相中成功合成了小粒径（34 nm）的Pd基HEA（PdFeCoNiCu），为胶体合金材料的简易合成提供了一种新思路。Zhang等[15]在非平衡湿化学合成领域取得新进展，利用N,N-二甲基甲酰胺（N,N-Dimethylformamide，DMF）脱氢产生的高活性自由基在前驱体内部创造局部非平衡还原环境，在中温170 °C下均匀水热合成HEA（图1）[15]，产物的粒径可精确控制在1～4 nm，在合成精度方面实现新突破。

1.2 电化学合成法

电化学沉积合成（electrochemical deposition synthesis）不仅可精确控制纳米粒子的成核和生长，还可通过调节电压、电流密度和电解质组成等方式精确控制纳米颗粒合成。该制备方法具有成本低、合成条件温和等优势，但产物的均匀性将严重依赖于相关电化学参数的控制精度。Yao等[16]提出一种简单有效的电化学沉积合成HEA薄膜方法，在有机体系中进行恒电位沉积，成功合成了BiFeCoNiMn纳米棒。Yoosefan等[17–18]采用脉冲电化学沉积方法合成了CoCrFeMnNi

表 1 常见的HEA合成策略及特性总结

合成策略	类型	合成温度/°C	合成时间	优势	不足
湿法化学法[14–15]	液相	100~300	8~24 h	操作简单、便于控制产物形貌	反应速率低、有环境污染
电化学合成法[16–18]	液相	~25	0.5~24 h	绿色环保、反应条件温和	能耗高、副产物较多
碳热/光热冲击法[19–20]	固相	1 000~3 000	≤30 s	高效节能、产物分布均匀	设备昂贵、规模化生产困难
微波加热合成法[21]	固相	100~2 000	≤30 min	能量效率高、可高温高压合成	具有选择性、存在安全风险
激光扫描烧蚀法[22]	气相	500~2 000	≤100 ns	加工精度高、反应时间极短	设备成本高、参数优化困难
脱合金合成法[23]	液相	≥800	≤24 h	材料选择广泛、工艺成本低	前驱体要求高、产物质脆
限域合成法[24–25]	固相	25~3 000	1 ms~24 h	产物形貌精确控制、防止团聚	产率低、模板引入困难
卷对卷合成法[26]	固相	25~1 000	可持续合成	产物柔韧性好、流水化作业	初期设备投资较高

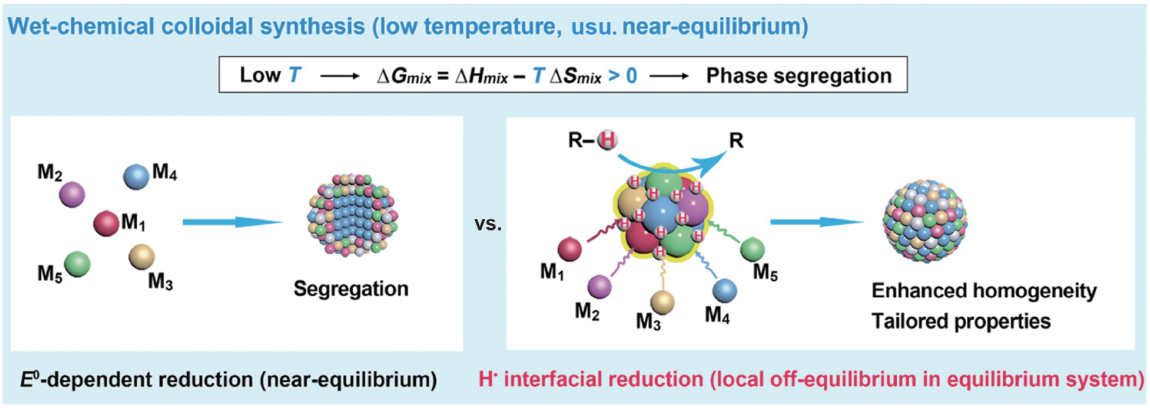


图 1　五元合金湿法化学法合成胶体示意图[15]

薄膜，实验结果表明，频率为2 500 Hz和占空比为60%的纳米高熵膜具有最佳耐腐蚀效果。

1.3　碳热/光热冲击法

作为一种合成HEA的新兴方法，碳热冲击（carbon thermal shock，CTS）法的获得方式主要是通过金属盐与碳基底在高温下的迅速反应。在1 000 °C以上的高温环境中，碳基底通过剧烈燃烧引起热冲击，引发金属前驱体离子快速还原为单质，随后将这些原子熔化形成固溶体并迅速冷却以产生HEA。在实现元素均匀混合时，抑制纳米颗粒团聚的关键因素体现在高温瞬时过程。该方法有助于降低系统自由能，增加混合熵，并维持体系结构均匀性。Yao等[19]首次应用CTS策略，成功实现八元单相固溶体纳米粒子的合成。尽管该方法能确保HEA体系稳定性，但需要精确温度控制加以辅助。如何实现大面积加热均匀性，成为了一项重要挑战。Cha等[20]开创性地提出了以光热法作为替代方案，通过碳纳米纤维（carbon nanofiber，CNF）、氧化石墨烯（graphene oxide，GO）、过渡金属碳化物、氮化物或碳氮化物（MXene）等材料之间的光相互作用，实现高熵纳米颗粒的快速和大面积加热，成功实现PtIrFeNiCoCe HEA样品合成（图2），为高熵制备策略提供了新思路。

1.4　微波加热合成法

微波加热合成（microwave-assisted synthesis）快速产生高温，以确保均匀传热，防止合成过程中的元素或相分离。该方法具有加热均匀和反应速度快的优点，但同时需解决微波与材料之间相互作用的复杂问题。Qiao等[21]采用富含官能团缺陷的GO作为模型基底，有效吸收微波并在几秒钟内产生高达1 850 K的平均温度，随后采用快速升温加热工艺成功合成PtPdFeCoNi HEA。与传统的高温炉加热方法相比，微波辐射加热可提供快速、均匀的升温速率，并适用于不同尺寸的碳材料。

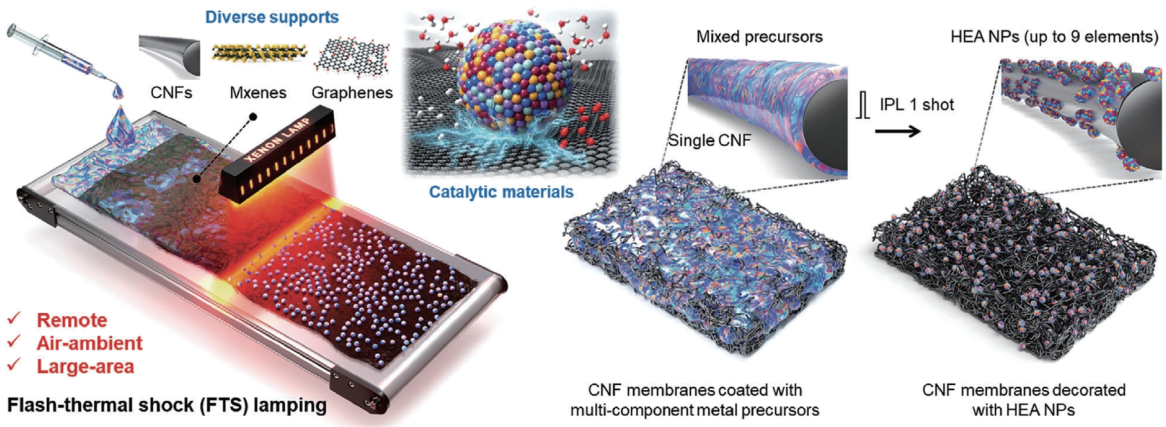


图 2　HEA光热快速合成示意图[20]

注：NPs为纳米颗粒；IPL为光脉冲照射。

1.5 激光扫描烧蚀法

激光扫描烧蚀法（laser scanning ablation，LSA）法是一种物理气相沉积工艺，利用高能激光束照射HEA表面，通过局部激光加热使表面材料蒸发，从而产生由热原子、离子和团簇组成的等离子体。在冷却阶段，等离子体逐渐冷凝并形成纳米HEA。Wang等[22]提出了一种简单通用的方法来合成小尺寸纳米高熵颗粒，即在常温常压条件下，在5 ns极短时间内合成出PtAuPdCuSnCrFeCoNi九元均相HEA，并将其沉积在石墨烯上，再集成到阳极和阴极中进行整体水分解。该方法可以快速有效地合成和筛选HEA材料，并在物理合成领域展现出独特优势。

1.6 脱合金合成法

脱合金合成法（dealloying synthesis）是制备高比表面积多孔结构的一种常用技术，被广泛应用于纳米高熵材料的制备。该方法通过溶解活性金属原子、保留惰性原子的方式来制备特定元素的HEA。Yu等[23]介绍了一种合成单相多组分纳米多孔材料的两步制造工艺（图3），通过多元HEA在$(NH_4)_2SO_4$溶液中一步脱合金过程实现了多组分元素的均匀分布。该材料已证明对析氧反应（oxygen evolution reaction，OER）具有极高的催化活性。

1.7 限域合成法

限域合成法（restricted synthesis）是指将一系列化学反应从宏观环境转移至具有特定空间限制的模板内部，制备出空间尺寸与形貌严格受限的功能材料的过程。常见的模板包含多孔材料（如沸石分子筛、金属有机框架）、纳米球（如C_{60}、聚苯乙烯球）、二维材料（如石墨烯、MXene、硼烯）、碳纳米管等诸多材料。这种合成策略能有效避免产物团聚、产生量子限域效应，进而表现出独特性质，可应用于纳米催化、能源存储、量子传感等诸多领域。Mei等[24]提出采用时空限制策略构建具有由三维（3D）碳框架互连的分级多孔结构的MoZnFeCoNi HEA，有助于增强OER活性与体系稳定性。密度泛函理论（density functional theory，DFT）计算和化学探针实验证明了MoZn基高熵催化剂能同时实现吸附演化机制（adsorbed evolution mechanism，AEM）与晶格氧机制（lattice oxygen mechanism，LOM），为HEA催化剂OER机理的设计和定制提供了一项独特策略。Chen等[25]在分子筛（molecular sieve，MS）内限域合成了高熵纳米离子（high entropy nanoparticles，HE-NPs），在丙烷脱氢反应中掺杂少量Pt粒子，实现高达44.2 mol/(g_{Pt}·h)的丙烯形成速率，是Pt@MS催化剂的31.6倍，开辟了高熵纳米合金的新应用领域。

1.8 卷对卷合成法

卷对卷合成法（roll-to-roll synthesis）是一种新兴的大批量连续式生产工艺，其工作原理为将柔性的基底材料展开并通过合成、涂布、干燥、封装后得到预期产物。相较于前述合成策略，该方法最大的优势在于颠覆性的生产效率和经济性，从而彻底解决了传统HEA放大试验的难题，实现大规模流水化作业。Shi等[26]开发了一种卷对卷碳热冲击技术（roll-to-roll CTS），用于合成各种异质结构催化剂，并利用产物动力学性质差异进行各元素组分分布的精准调控。以PtCo@La-TiO_2催化剂为例，其在HER中展现出优异的电化学性能，同时实现多元异质结构催化剂快速（约7 m/min）且大规模连续化的制备过程。该工作为多元异质结构催化剂的快速合成和筛选提供了先进的技术保障。

2 高熵合金在电催化领域的应用概述

电化学催化反应的核心是将电能转化为化学能以供人类日常使用。然而，能量转换效率较低、反应副

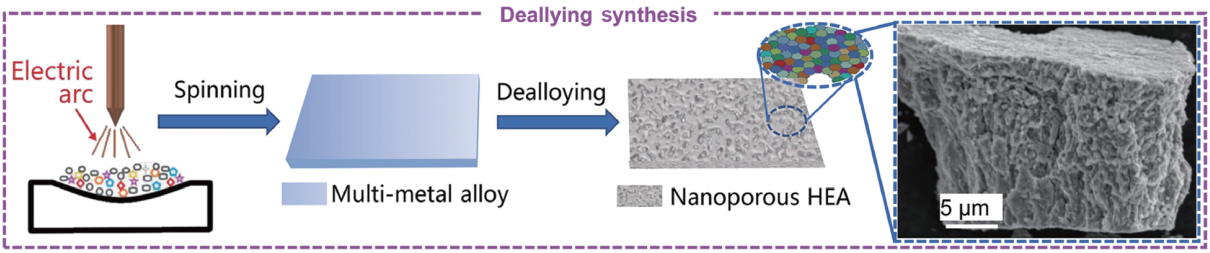


图 3 脱合金化策略制备纳米多孔HEA示意图[23]

产物较多等一系列问题使其电催化合成规模远不能满足人类日常生产生活需求。因此，采用高熵策略合成高熵催化剂，是解决这一问题的有效途径。HEA的多组分特性使其表面活性状态高度可调，不仅能有效增加活性位点数目、提高原子利用效率，还能通过优化组分及比例的方式达到最佳的吸附/脱附效果[27]。本章节将详细讨论HEA在电化学HER、ORR、CO_2RR和NRR领域的最新进展，突出优化后材料的性能指标，以及HEA具体催化作用机理，为未来高熵催化剂的优化改进提供了相关见解。

2.1 电化学析氢反应

HER是电化学中一种重要的阴极反应，指在电极表面通过质子（H^+）或水（H_2O）还原生成氢气（H_2）的过程，在电解水制氢、燃料电池，以及金属腐蚀等领域具有重要应用。在酸性与碱性溶剂中，HER反应路径略有不同。在酸性介质中，质子首先经还原反应吸附于电极表面，随后氢原子与质子结合或两个氢原子结合产生氢气[28]。在碱性介质中，水首先经分解吸附作用产生氢原子，随后经相似过程形成氢气[29]。因此，活性中间体浓度是影响HER催化速率的关键因素。在常见的催化剂材料中，Pt基催化剂性能最佳，但其活性位点易被碳、氮、硫化物等占据而导致催化活性下降，且使用成本高昂，难以实现大规模生产。HEA内部多组分间的协同效应使Pt与其他金属的组合不仅可以增强HER的催化性能，还可以在减少贵金属用量的同时，维持甚至增强体系的电催化作用。Feng等[30]合成出平均粒径低于2 nm的NiCoFePtRh纳米高熵颗粒，并以0.5 mol/L的H_2SO_4为电解液，在−0.05 V下（对比于可逆氢电极）达到了28.3 A/mg的催化剂质量活性，是商业Pt/C催化剂的40.4倍。除了Pt基催化剂外，Pd与Ru基催化剂也是HER反应重要的贵金属催化剂之一。Fu等[31]采用理论模型辅助筛选绘制出中间产物吉布斯自由能与交换电流密度之间的火山关系图（图4），经预测得到PdMoGaInNi高熵纳米片的催化活性最高，在10 mA/cm^{2}的电流密度下的过电位仅为13 mV，优于过电位为42 mV和17 mV的商业Pd/C和Pt/C催化剂。同时，该纳米片在持续12 h的HER过程中无任何衰减，可能是由于高熵作用优化了电子分布，降低了活性位点损耗。Hao等[32]研究表明FeCoNiMnRu纳米颗粒中的Co位点活性最高，具有最低的水解离能垒（0.34 eV），而Ru位点可加速活性中间体（H^*）的吸附作用，这种显著的协同作用避免了活性中心的堵塞，加快了水体系解离过程。

尽管贵金属基HEA催化剂通常表现出更佳的HER活性，但贵金属的使用依然导致生产成本提升与不可逆的环境破坏。与之相比，非贵金属HEA具备更宽泛的合成条件，并具有相较于传统合金更好的耐腐蚀性能。Zhang等[33]研究表明，$Ni_{20}Fe_{20}Mo_{10}Co_{35}Cr_{15}$表现

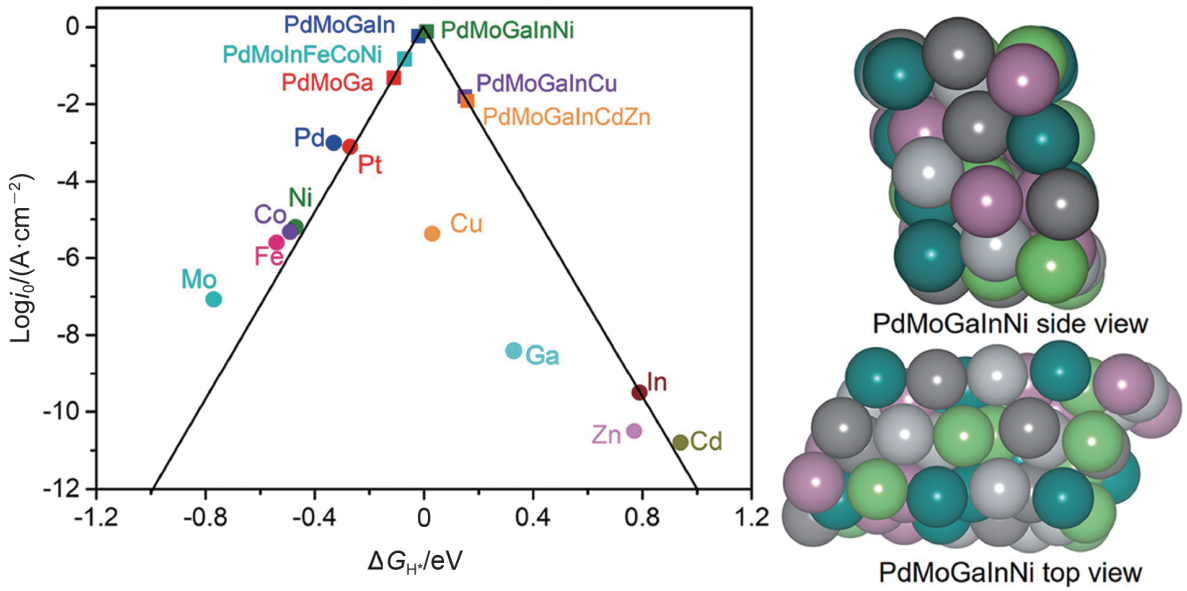


图 4　计算模拟预测最佳HEA催化活性的火山关系图（左）以及最优样品PdMoGaInNi侧视及俯视图（右）[31]

出优异的耐腐蚀性：酸性条件下电流密度为10 mA/cm^{2}时，电极电势仅为107 mV，碱性条件下为172 mV，优于大部分非贵金属催化剂。例如，相较于2H相MoS_2，酸/碱性条件分别降低了46.5%和42.7%。

2.2 电化学氧还原反应

ORR过程主要是指将O_2还原为H_2O的过程，按照反应路径不同，该过程可以分为2e$^-$反应与4e$^-$反应[34]。4e$^-$反应是将O_2完全还原为H_2O，是燃料电池阴极的理想反应路径，具有更高的能量转换效率。反应过程中存在超氧氢自由基（*OOH）、吸附氧（*O），以及羟基自由基（*OH）活性中间体。2e$^-$反应是将O_2部分还原为H_2O_2，可绿色合成H_2O_2。尽管已经证明Pt基材料对ORR具有优秀的电催化活性，但其利用会受稀缺性和高成本限制。因此，开发低Pt或无Pt的电催化剂已成为一个关键目标。作为评估催化剂ORR性能的一项关键指标，Sabatier原理揭示了催化剂活性与O吸附强度之间的关联[35]，即吸附作用太弱会导致催化剂与活性物质之间难以发生催化作用，而吸附作用太强则导致反应中间体难以脱离催化剂表面，进而影响后续反应进程。纯Pt基材料往往与含氧物质具有强相互作用，这将影响催化活性，而在加入过渡金属或其他元素时，多元素协同作用利于改善Pt吸附活性，进而促进O_2的吸附和解离。Batchelor等[36]通过DFT理论计算得出IrPdPtRhRu HEA比Pt(111)晶面的催化过电位低40 mV，证明了该材料在ORR领域的应用价值。Löffler等[37]开发出一种CrMnFeCoNi非贵金属ORR催化剂（图5），其性能与Pt/C电极相近。该研究指出将五元合金体系中的任一元素去除，都将导致体系活性显著下降。得到的非贵HEA具有（82±12）mV/dec的Tafel斜率，与Pt基催化剂相近。

2.3 电化学二氧化碳还原反应

CO_2RR是利用电能将CO_2转化为高附加值碳基燃料或化学品（如CO、甲酸、甲烷、乙烯等）的关键技术，对实现碳中和目标和可再生能源存储具有重要意义。CO_2RR涉及多电子转移过程，不同电子数对应不同产物。由于该反应过程复杂且会有大量副产物出现，因此选择合适催化剂不仅可以加快反应速率，还能提高产物选择性，降低副产物比例。在多种用于提高产物选择性的策略中，合金化策略因其内部多种金属元素对中间产物具有独特的吸附性质，被认为是优化CO_2RR催化产物的一项有效解决方案。但传统双元与三元合金活性位点数目有限，且常用的金属元素如Cu、Zn、Pb、Ag、Au、Pt、Ni、Pd等各自具有不同的电荷吸附强度与催化反应路径[38]，因此可以采取高熵策略和灵活调节组分及比例的方式以期获得理想产物。Nellaiappan等[39]合成了平均粒径为16 nm的AuAgPtPdCu高熵催化剂，表现出100%的法拉第效率，并在低外加电压下显示出对甲烷与乙烯独特的催化选择性，同时显著降低了CO_2RR反应能垒。Chen等[40]使用DFT理论计算与机器学习预测设计了一种FeCoNiCuMo非贵HEA，通过构筑1 280个活性位点的方式建立了对COOH*、CO*和CHO*吸附能之间的标度关系（图

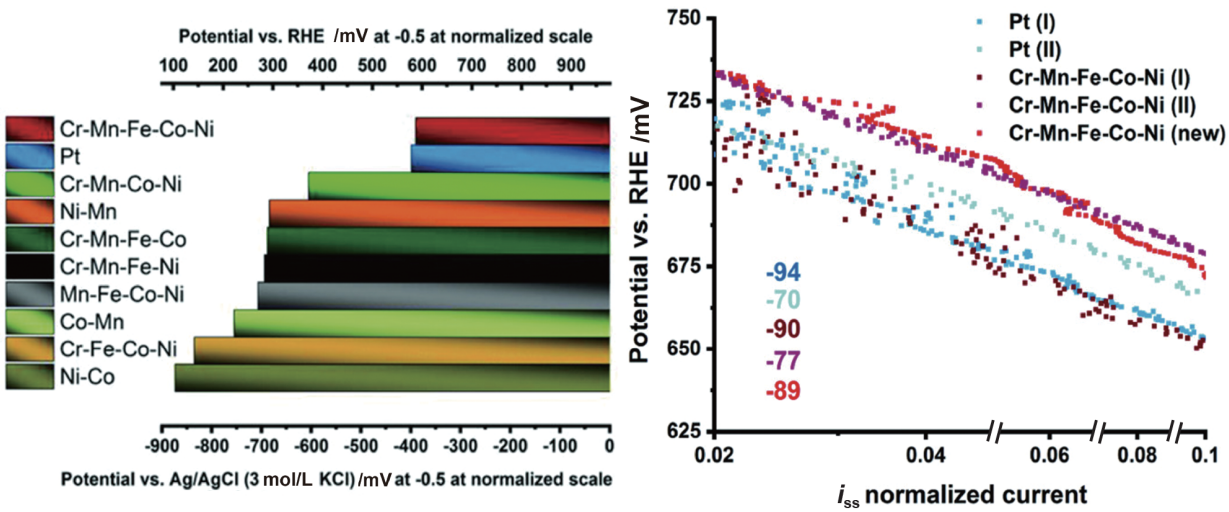


图 5　CrMnFeCoNi与其他催化剂过电位对比（左）及Tafel斜率比较（右）[37]

6），并预测该高熵催化剂仅有0.29～0.51 V的过电位，对于高效CO_2RR高熵催化剂设计开发提供了理论指导。

2.4 电化学氮还原反应

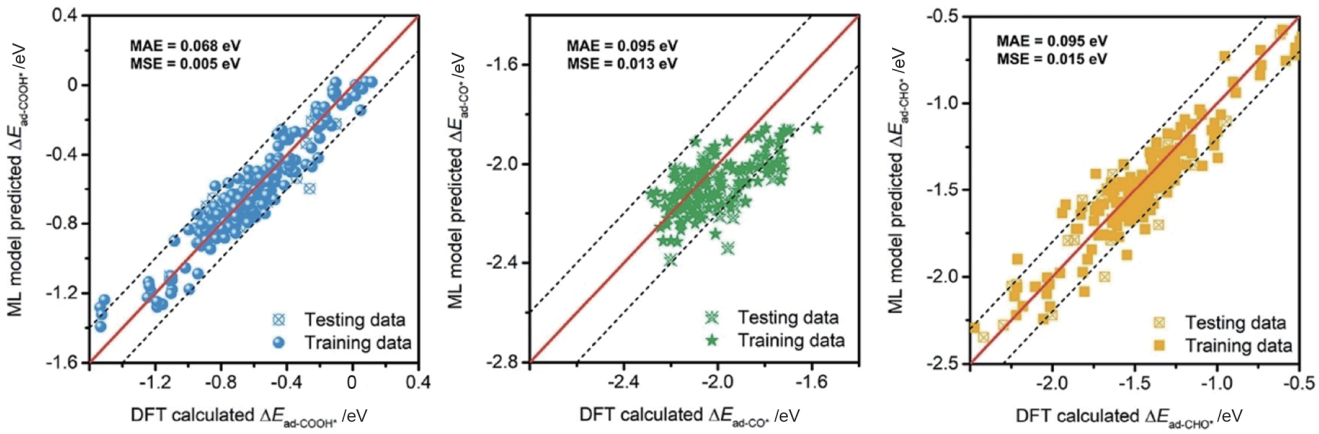
NRR是一种将氮气（N_2）电催化或光催化还原为氨（NH_3）的化学反应，被认为是一种极具应用潜力的氨合成技术。在NRR反应过程中，面临的挑战是如何使键能很高的氮氮三键（N≡N）断裂，并加氢制得氨气，同时还要避免HER副反应的发生。与前述电催化反应类似，HEA因其独特的机械性质，以及成分高度可调的特性，受到越来越多的关注。从动力学角度来说，氮氮三键的分解过程是动力学迟滞的，因此高熵催化剂应表现出对N_2/NH_3合适的吸附/解吸强度。已有的理论计算结果表明，Fe、Mo、Ru、Rh等金属元素对NRR有较好的催化活性，但它们易与H发生强吸附作用，不利于NH_3生成。上述问题可采用掺入Sc、Y、Ti、Zr等金属原子以降低H吸附（图7）[41]。Yu等[42]使用DFT计算以确定FeCoNiCuPd HEA不同比例对NRR反应的影响，其中$Ni_{0.3}(FeCoCuPd)_{0.175}$在0.34 eV较低过电位下具有良好的热稳定性，该催化剂对HER二次反应的选择性高达99%。理论计算结果表明，Ni比例的增加可降低体系吉布斯自由能，增加活性位点数目，在催化体系中起到关键作用。

3 高熵合金在二次电池领域的应用概述

在二次电池领域，相较于已商业化的锂离子电池，金属—硫和金属—空气电池因其超高的理论容量密度而受到广泛关注。从结构上来说，金属—硫与金属—空气电池本身便是电催化反应和能量存储装置的结合体。因此，二者对催化性能有相似要求，即高活性（电子结构合适）、高稳定性（充放电过程中不发生失活）、高导电性（确保电子快速传输），以及高比表面性（提供丰富活性位点）。但在充电阶段，传统的催化剂材料往往无法促进放电产物快速分解，导致动力学迟滞、电池过电位较大。因此，开发一种新型高性能电催化剂已成为当务之急。利用高熵策略合成的HEA可优化电极材料离子扩散途径，从而表现出更优的循环寿命、容量保持率和倍率性能[43–44]，各方面均可达成预期指标。本章节将详细叙述高熵合金在不同电池领域的应用及作用原理，为后续各类二次电池材料的设计提供重要见解。

3.1 金属—硫电池

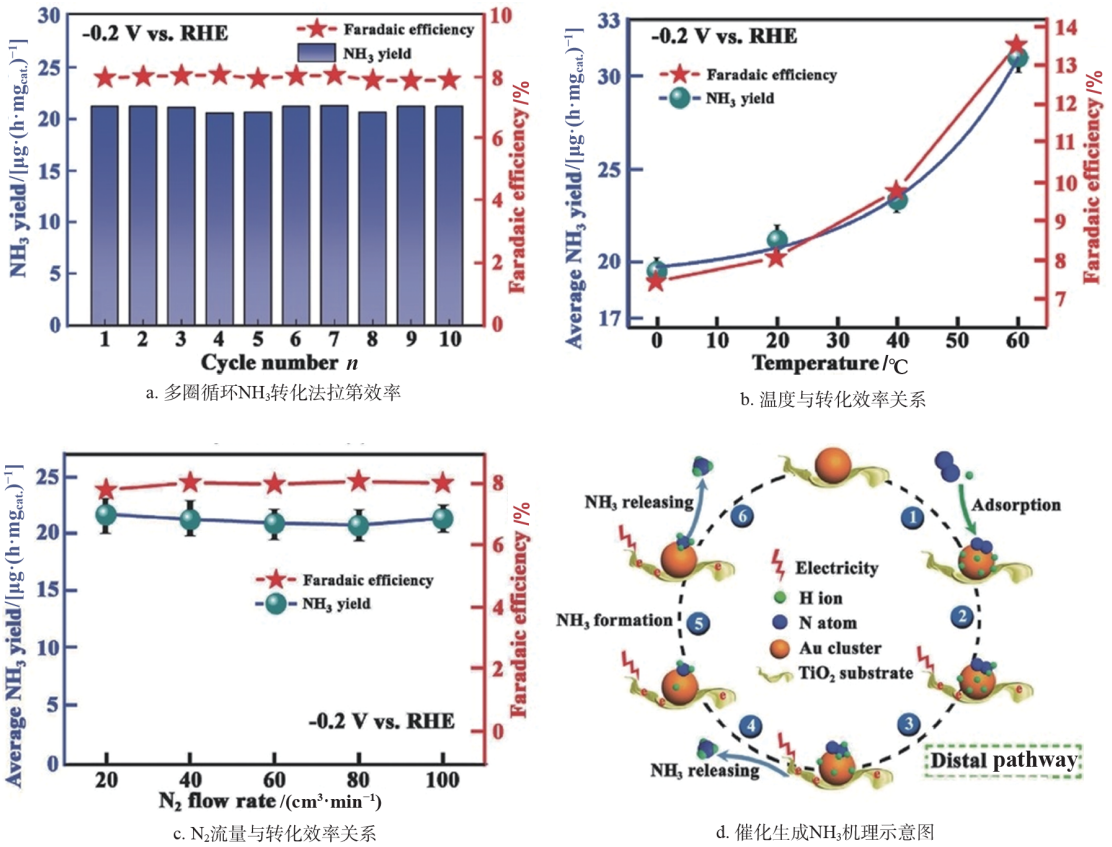
金属—硫电池，以锂硫电池（lithium-sulfur battery，LSB）为代表，因其超高的理论容量密度（2 600 Wh/kg）受到研究人员的广泛关注。但硫自身导电性差、多硫化物发生穿梭效应导致体系动力学迟缓会进一步影响LSB的实际容量及循环寿命[45]。为解决上述问题，Wang等[46]以$Fe_{0.24}Co_{0.26}Ni_{0.10}Cu_{0.15}Mn_{0.25}$ HEA为核心催化剂（图8），氮掺杂碳为基底。测试结果表明，其对固体Li_2S_2向Li_2S的转化表现出较高电催化活性。随后，以整个阴极为活性物质，可以获得1 079.5 mAh/g的高可逆容量，硫利用率高达89.4%。Yao等[47]在还原氧化石墨烯（reduced graphene oxide，rGO）基底上合成了FeCoNiCrMn HEA，利用该催化



a. $COOH^*$间吸附能强度　b. CO^*间吸附能强度　c. CHO^*间吸附能强度

图 6　DFT计算预测FeCoNiCuMo与不同活性位点间吸附能强度[40]

注：ML为机器学习；MAE为平均绝对误差；MSE为均方误差。



a. 多圈循环NH_3转化法拉第效率　b. 温度与转化效率关系

c. N_2流量与转化效率关系　d. 催化生成NH_3机理示意图

图 7　Ti基高熵催化剂NRR催化活性测试[41]

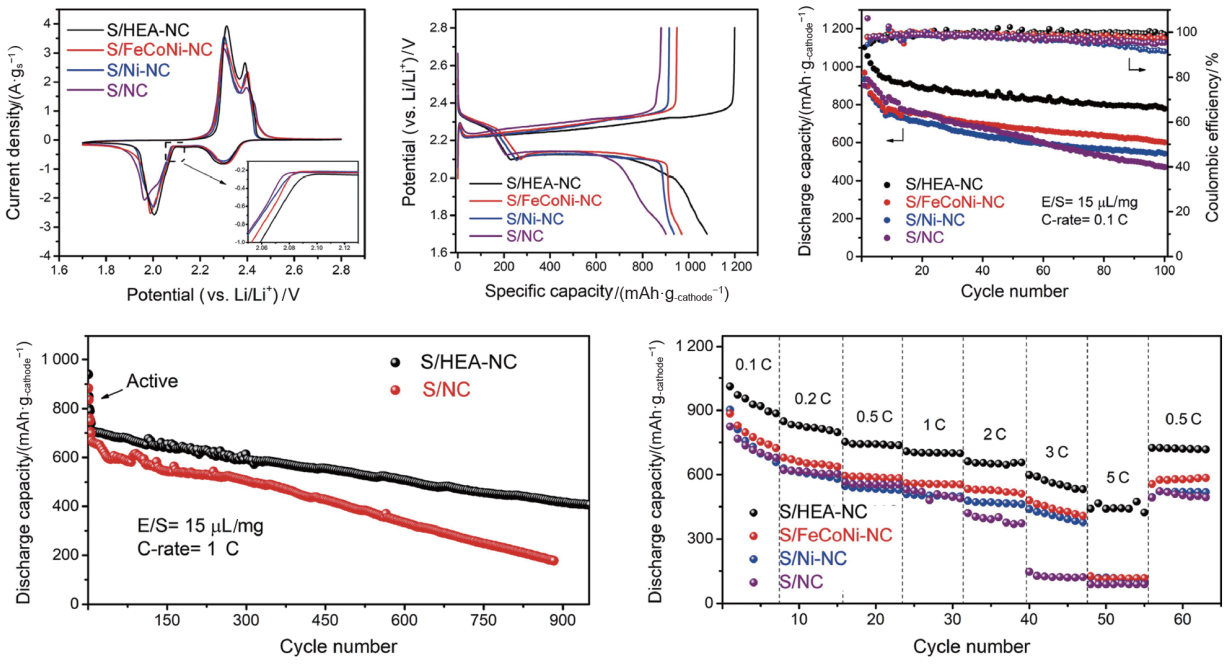


图 8　基于FeCoNiCuMn HEA的Li-S电池电化学性能图[46]

注：S为硫；NC为氮掺杂碳。

剂的强吸附和高电导率的特性，增强了多硫化物的氧化还原动力学，并有效抑制了穿梭效应。组装得到的电池在0.1 C和2 C（1 C = 1 675 mAh/g）下分别表现出高达1 344.6 mAh/g和758.5 mAh/g的高初始放电容量。

3.2 金属—空气电池

在金属—空气电池领域，充/放电过程分别会发生ORR/OER反应。因此，金属—空气电池的正极就是一个具有ORR/OER双功能的电催化电极，而电催化反应发生在由气相（反应物为O_2）、液相（电解质）、固相（催化剂）组成的三相界面中。锂氧电池（lithium oxygen battery，LOB）具有比LSB更高的理论容量密度（3 500 Wh/kg），但在OER过程中，Li_2O_2分解的迟滞动力学反应往往造成器件过电位上升，使充电电压值远高于理论值。目前，LOB d带中心位置与O吸附强度之间的内在关联仍缺乏理论指导。Tian等[48]开发了具有宽d带中心分布的FeCoNiMnPtIr HEA（图9），通过研究LOB电催化剂中的Sabatier关系，确定了具有适当吸附强度的最佳d带中心位置。高熵合金首圈过电位仅为0.38 V，完全放电容量可达39.1 Ah/g。在200 mA/g电流密度下，该材料可稳定循环超过1 500 h；在5 C（1 C = 100 mA/g）倍率下，其过电位仅上升0.3 V。此外，HEA可用于构建异质结构。Zhang等[49]采用两步油相还原法，在OAm溶液中还原乙酰丙酮基金属前驱体制备PtRuFeCoNi高熵纳米粒子。随后，在纳米颗粒上生长Pt纳米结构的树枝状晶体，以构建HEA@Pt异质电催化剂。由于功函数的差异，电子在从HEA到Pt界面上的转移改变了异质界面上的电子分布，进而改变了界面金属元素的d带中心。这一过程有效地调节了氧物种的吸附能，并加速了ORR/OER反应动力学。在电流密度为1 000 mAh/g的截止容量下，HEA@Pt基锂氧催化剂具有较低的极化电位（0.37 V）和优异的循环性能（210次循环），远优于HEA和纯Pt催化剂。

HEA在金属—空气电池中的另一重要应用是锌空电池（zinc-air battery，ZAB）。ZAB不仅理论容量密度（1 220 Wh/kg）远高于商用锂离子电池，而且具有适中的工作电压与优异的安全性能。与LOB相比，锌资源更加丰富，且更易获取与回收，因此其经济成本更加低廉[50]。在ZAB中引入合金结构有利于改善电子云分布情况，优化催化反应路径。然而，传统的双元及三元合金因活性位点数目有限，催化作用不足，因此可进一步采取高熵策略解决上述问题。HEA可显著抑制金属原子团聚、提高催化剂的结构强度，在苛刻、

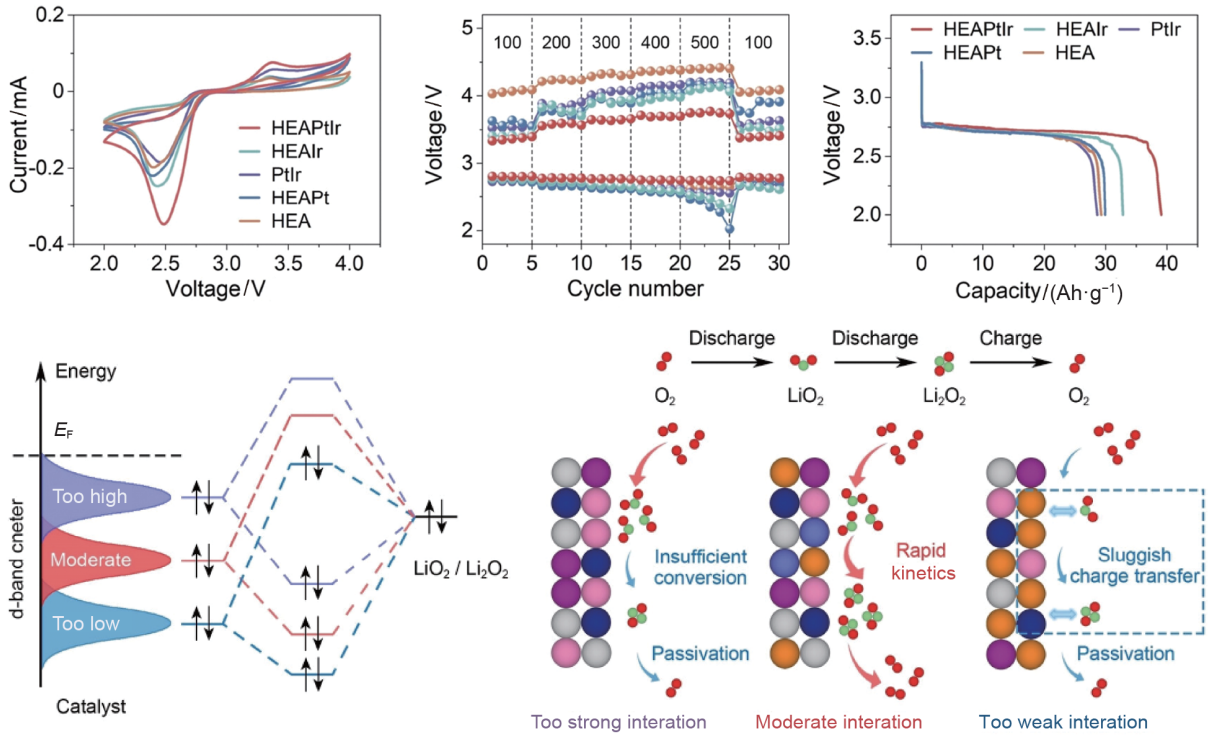


图 9 基于FeCoNiMnPtIr HEA的Li-O_2电池电化学性能及催化作用机理图[48]

高温或腐蚀性环境中至关重要。He等[51]采用低温溶液法成功合成了CrMnFeCoNi HEA，组装的ZAB开路电压为1.489 V，峰值功率密度为116.5 mW/cm^2，比容量达到了836 mAh/g_{Zn}。这种优异的电催化性能归因于合金缺陷中的孪生结构、显著的晶格畸变和不同组分之间的电子协同作用，可提升费米能级附近的活性电子密度，加快电荷转移，进一步降低OER反应能垒。

4 结论与展望

纳米HEA有多重优势：其一，内部组分高度可调，可依据实际情况灵活选择所需的金属元素及比例，从而降低对单一贵金属元素的依赖并控制生产成本；其二，内部原子呈均匀无序排列，可大幅增加活性位点数目，晶格扭曲产生的缺陷有利于电子和离子的迁移；其三，热力学高熵效应和动力学滞后扩散效应使高熵材料在恶劣的操作条件下仍能保持稳定的结构。尽管HEA作为新一代电催化材料具有巨大的潜力，但它仍处于早期探索阶段。因此，基于目前研究进展，提出以下3点展望。

（1）合成方式优化。目前，高熵材料的合成方法多样，在合成难度、经济成本、产物质量方面均各有利弊，如何优化制备方法是一项关键问题。此外，目前有关高熵样品合成依然停留在实验室的毫克级阶段，故如何将合成扩展至工业生产及宏量制备是未来需要攻克的重点与难点。从“微量”到“宏量”制备的难点是宏量制备易放大微量制备中的局部不均匀或是缺陷，造成整体催化活性急剧下降。另外，宏量制备过程的冷却速度较慢，会造成催化剂发生局部微观偏析和相变，进而影响材料结构的均一性。

（2）机器学习筛选及理论计算模拟。目前，尚无足够的理论模型来指导并预测针对特定电化学反应最优高熵结构，且多元高熵体系的复杂性使构建精确的定量关系难度极大。此外，高性能、低密度、优异耐蚀性、高温稳定性等多重目标往往相互制约，难以同时达到最优条件。因此，急需借助机器学习构建高质量数据集、确立定量关系并实现多目标优化。

（3）提升形貌/电化学表征手段。在电池充放电过程中，对HEA内部原子具体变化的认识尚且不足，因此需要发展多种原位表征技术，如X射线衍射（X-ray diffraction，XRD）、微分电化学质谱（differential electrochemical mass spectrometry，DEMS）、X射线吸收精细结构光谱（X-ray absorption fine structure，XAFS）、透射电镜（transmission electron microscope，TEM）、傅里叶变换红外光谱（Fourier transform infrared spectrum，FT-IR）和拉曼光谱（Raman spectroscopy）等。

参考文献

[1] MA Y Y, WU C X, FENG X J, et al. Highly efficient hydrogen evolution from seawater by a low-cost and stable CoMoP@C electrocatalyst superior to Pt/C [J]. Energy & environmental science, 2017, 10(3): 788–798.

[2] ZHANG Z P, SUN J T, WANG F, et al. Efficient oxygen reduction reaction (ORR) catalysts based on single iron atoms dispersed on a hierarchically structured porous carbon framework [J]. Angewandte chemie (international Ed in English), 2018, 57(29): 9038–9043.

[3] NOUFAL M, PUENTE SANTIAGO A R, TOLBA S A, et al. Co-Cu bimetallic metal organic framework catalyst outperforms the Pt/C benchmark for oxygen reduction [J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(10): 4064–4073.

[4] XIE H, WANG T Y, LIANG J S, et al. Cu-based nanocatalysts for electrochemical reduction of CO_2 [J]. Nano today, 2018, 21: 41–54.

[5] WOLDU A R, HUANG Z L, ZHAO P X, et al. Electrochemical CO_2 reduction (CO_2RR) to multi-carbon products over copper-based catalysts [J]. Coordination chemistry reviews, 2022, 454: 214340.

[6] 张慧敏, 明海, 张文峰, 等. 基于非钠金属负极的有机钠离子电池研究进展 [J]. 储能科学与技术, 2017, 6(6): 1159–1174.

[7] 李文俊, 徐航宇, 杨琪, 等. 高能量密度锂电池开发策略 [J]. 储能科学与技术, 2020, 9(2): 448–478.

[8] 施艳霞, 司雅楠, 邵俊华, 等. 全固态电池电解质研究进展及挑战 [J]. 电池工业, 2026, 30(2): 196–202.

[9] ZHANG Z J, SUN J H, ZHAO J, et al. Enhanced electrocatalytic water splitting by manipulating d-band center of aligned MoXS (X= Co, Ni, Fe) heteronanosheet [J]. Applied surface science, 2023, 640: 158329.

[10] 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.

[11] 易宇楠, 倪雨茜, 张嘉宁, 等. 高熵合金催化剂在电解水制氢和氢燃料电池应用中的研究进展 [J]. 低碳化学与化工, 2024, 49 (9): 62–71.

[12] 丰磊, 严欢. 高熵合金材料的设计及其在电催化中的应用 [J]. 中

国基础科学, 2024, 26(5): 20–27.

[13] ZHANG B, MU Q X, PEI Y, et al. Synthesis strategies and multi-field applications of nanoscale high-entropy alloys [J]. Nano-micro letters, 2025, 17(1): 283.

[14] ZHANG D, SHI Y, ZHAO H, et al. The facile oil-phase synthesis of a multi-site synergistic high-entropy alloy to promote the alkaline hydrogen evolution reaction [J]. Journal of materials chemistry A, 2021, 9(2): 889–893.

[15] ZHANG Z X, YU P P, LIU Z J, et al. Off-equilibrium hydrothermal synthesis of high-entropy alloy nanoparticles [J]. Journal of the American Chemical Society, 2025, 147(11): 9640–9652.

[16] YAO C Z, ZHANG P, LIU M, et al. Electrochemical preparation and magnetic study of Bi–Fe–Co–Ni–Mn high entropy alloy [J]. Electrochimica acta, 2008, 53(28): 8359–8365.

[17] YOOSEFAN F, ASHRAFI A, MONIR VAGHEFI S M, et al. Synthesis of CoCrFeMnNi high entropy alloy thin films by pulse electrodeposition: Part 1: Effect of pulse electrodeposition parameters [J]. Metals and materials international, 2020, 26(8): 1262–1269.

[18] YOOSEFAN 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.

[19] YAO Y G, HUANG Z N, XIE P F, et al. Carbothermal shock synthesis of high-entropy-alloy nanoparticles [J]. Science, 2018, 359(6383): 1489–1494.

[20] CHA J H, CHO S H, KIM D H, et al. Flash-thermal shock synthesis of high-entropy alloys toward high-performance water splitting [J]. Advanced materials, 2023, 35(46): 2305222.

[21] QIAO H Y, SARAY M T, WANG X Z, et al. Scalable synthesis of high entropy alloy nanoparticles by microwave heating [J]. ACS nano, 2021, 15(9): 14928–14937.

[22] WANG B, WANG C, YU X W, et al. General synthesis of high-entropy alloy and ceramic nanoparticles in nanoseconds [J]. Nature synthesis, 2022, 1(2): 138–146.

[23] YU T T, ZHANG Y Y, HU Y X, et al. Twelve-component free-standing nanoporous high-entropy alloys for multifunctional electrocatalysis [J]. ACS materials letters, 2022, 4(1): 181–189.

[24] MEI Y J, CHEN J L, WANG Q, et al. MoZn-based high entropy alloy catalysts enabled dual activation and stabilization in alkaline oxygen evolution [J]. Science advances, 2024, 10(47): eadq6758.

[25] CHEN S Q, LI X, QU Z Q, et al. Space-confined synthesis of sinter-resistant high-entropy nanoparticle library [J]. Nature communications, 2025, 16: 7383.

[26] SHI W H, LIU H W, ZHANG J W, et al. Roll-to-roll synthesis of multielement heterostructured catalysts [J]. Nature synthesis, 2025, 4(7): 836–847.

[27] REN J T, CHEN L, WANG H Y, et al. High-entropy alloys in electrocatalysis: From fundamentals to applications [J]. Chemical society reviews, 2023, 52(23): 8319–8373.

[28] LIU S L, SHEN Y, ZHANG Y, Et al. Extreme environmental thermal shock induced dislocation-rich Pt nanoparticles boosting hydrogen evolution reaction [J]. Advanced materials, 2022, 34(2): 2106973.

[29] LU Q, HUTCHINGS G S, YU W T, et al. Highly porous non-precious bimetallic electrocatalysts for efficient hydrogen evolution [J]. Nature communications, 2015, 6: 6567.

[30] 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.

[31] FU X B, ZHANG J H, ZHAN S Q, et al. High-entropy alloy nanosheets for fine-tuning hydrogen evolution [J]. ACS catalysis, 2022, 12(19): 11955–11959.

[32] HAO J C, ZHUANG Z C, CAO K C, et al. Unraveling the electronegativity-dominated intermediate adsorption on high-entropy alloy electrocatalysts [J]. Nature communications, 2022, 13: 2662.

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

[34] CUI P B, ZHAO L J, LONG Y D, et al. Carbon-based electrocatalysts for acidic oxygen reduction reaction [J]. Angewandte chemie international edition, 2023, 62(14): e202218269.

[35] ZHANG J M, YANG H B, ZHOU D J, et al. Adsorption energy in oxygen electrocatalysis [J]. Chemical reviews, 2022, 122(23): 17028–17072.

[36] BATCHELOR T A A, PEDERSEN J K, WINTHER S H, et al. High-entropy alloys as a discovery platform for electrocatalysis [J]. Joule, 2019, 3(3): 834–845.

[37] 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.

[38] KIM C, DIONIGI F, BEERMANN V, et al. Alloy nanocatalysts for the electrochemical oxygen reduction (ORR) and the direct electrochemical carbon dioxide reduction reaction (CO_2RR) [J]. Advanced materials, 2019, 31(31): 1805617.

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

[40] CHEN Z W, GARIEPY Z, CHEN L X, et al. Machine-learning-driven high-entropy alloy catalyst discovery to circumvent the scaling relation for CO_2 reduction reaction [J]. ACS catalysis, 2022, 12(24): 14864–14871.

[41] SHI M M, BAO D, WULAN B R, et al. Au sub-nanoclusters on TiO_2 toward highly efficient and selective electrocatalyst for N_2 conversion to NH_3 at ambient conditions [J]. Advanced materials, 2017, 29(17): 1606550.

[42] YU Y F, ZHANG W, SUN F L, et al. High electrocatalytical performance of FeCoNiCuPd high-entropy alloy for nitrogen reduction reaction [J]. Molecular catalysis, 2022, 519: 112141.

[43] ZHENG Y S, MENG Y F, HU X, et al. Synthesis-structure-property of high-entropy layered oxide cathode for Li/Na/K-ion batteries [J]. Advanced materials, 2025, 37(1): 2413202.

[44] ZHAO J, GAO S, WEI H M, et al. High entropy materials for reversible electrochemical energy storage systems [J]. ChemElectroChem, 2024, 11(7): e202300606.

[45] ZHOU J Q. Entropy-stabilized homologous catalysts for high performance Li-S batteries: Progress and prospects [J]. Chemical engineering journal, 2024, 496: 153762.

[46] WANG Z Y, GE H L, LIU S, et al. High-entropy alloys to activate the sulfur cathode for lithium-sulfur batteries [J]. Energy & environmental materials, 2023, 6(3): e12358.

[47] YAO Y K, ZHAO Z X, NIU R, et al. Rationally designed FeCoNiCrMn high-entropy alloys nanoparticles hybridized rGO modified separator for highly efficient lithium-sulfur batteries [J]. Chemical physics letters, 2024, 839: 141124.

[48] TIAN J M, RAO Y, SHI W H, et al. Sabatier relations in electrocatalysts based on high-entropy alloys with wide-distributed d-band centers for Li-O_2 batteries [J]. Angewandte chemie international edition, 2023, 62(44): e202310894.

[49] ZHANG P, HUI X B, NIE Y J, et al. New conceptual catalyst on spatial high-entropy alloy heterostructures for high-performance Li-O_2 batteries [J]. Small, 2023, 19(15): 2206742.

[50] LIANG J Y, ZHU Y Q, YANG H, et al. Structural design and active-site modulation of bifunctional electrocatalysts and electrolyte chemistry for zinc-air batteries [J]. Advanced functional materials, 2025, 35(49): 10535.

[51] HE R, YANG L L, ZHANG Y, et al. A CrMnFeCoNi high entropy alloy boosting oxygen evolution/reduction reactions and zinc-air battery performance [J]. Energy storage materials, 2023, 58: 287–298.

Research Progress of High-Entropy Nanoalloys in Electrocatalysis and Secondary Battery

XU Wenpu[1,2], TIAN Jiaming[1,2], LI Haoyu[1,2], RAO Yuan[1,2], GUO Shaohua[1,2]

1. College of Engineering and Applied Sciences, National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093;

2. Lab of Power and Energy Storage Batteries, Shenzhen Research Institute of Nanjing University, Shenzhen, 518057

Abstract: Due to the increasing energy crisis and environmental pollution, it is urgent to develop new clean energy. However, due to its intermittent and regional characteristics, the efficient utilization of these energy sources through electrocatalytic conversion reactions has emerged as a key research focus. Currently, some commercially utilized alloy electrocatalysts often face challenges such as rapid degradation of catalytic activity, poor selectivity, and environmental unfriendliness. The adoption of a high-entropy strategy can effectively address these issues. As an emerging nanomaterial, high-entropy alloys (HEAs) primarily consist of no fewer than five metallic elements and show obvious advantages, including highly tunable compositions, abundant surface active sites, excellent chemical/electrochemical stability, etc. These properties enable effectively optimization of electronic structures and enhancement of atomic utilization, demonstrating broad application prospects. This paper starts with the synthesis strategies of HEAs, systematically elaborates on several common preparation methods, and introduces the latest advancements in electrocatalysis and secondary batteries. Finally, the current challenges for HEAs are summarized, and their future development is projected.

Keywords: nanomaterials; high-entropy alloys; electrocatalysts; secondary battery