

铂族金属高熵合金的设计、制备与应用研究进展

王一晴^{1,2,3}, 唐可^{2,3}, 闻明^{2,3}, 张秋波⁴, 刘洪喜^{1*}

(1 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650000)

(2 昆明贵金属研究所 贵金属功能材料全国重点实验室, 云南 昆明 650106)

(3 云南贵金属实验室有限公司, 云南 昆明 650106)

(4 云南省产品质量监督检验研究院, 云南 昆明 650223)

摘要: 高熵合金 (High-Entropy Alloys, HEAs) 是一类由五种或更多主要元素以等摩尔比或近等摩尔比组成的多主元合金材料, 具有高熵效应、极端晶格畸变、缓慢扩散和多元协同效应等独特性质。铂族金属高熵合金 (Platinum Group Metal High-Entropy Alloys, PGM-HEAs) 因其优异的催化活性、耐腐蚀性及超导、磁制冷等功能特性, 在催化、能源等高科技领域展现出广阔的应用前景, 已成为高熵合金研究的重要分支。本文系统地综述了 PGM-HEAs 的设计、制备方法及其应用研究进展, 并探讨了其未来发展趋势与潜力。

关键词: 高熵合金; 铂族金属; 成分设计; 功能特性; 电催化性

中图分类号: TG146.3 **文献标识码:** A **文章编号:**

高熵合金 (High-Entropy Alloys, HEAs) 是一类由五种或更多主元以等摩尔或近等摩尔比构成的新型多主元合金材料。其核心在于极高的构型熵, 并由此衍生出高熵效应、晶格畸变、缓慢扩散及多元协同效应等一系列独特性质, 使其物理化学行为显著区别于传统合金^[1-5]。自 2004 年 HEAs 概念提出以来, 人们对于 HEAs 的探索已从早期的固溶体相形成能力与稳定性的研究, 逐步转向通过精巧的成分与结构设计来实现传统材料难以企及的突破性性能^[6-10]。与此同时, HEAs 的研究范围也已突破了传统合金体系, 扩展至金属玻璃^[11]、陶瓷^[12,13]、硫化物^[14]及磷化物^[15,16]等诸多领域, 成分设计更是广泛涵盖难熔金属^[17,18]、稀土金属^[19]及铂族金属^[20]等, 展现出极高的材料多样性与设计自由度。

铂族金属 (PGMs) 包括铱 (Ir)、锇 (Os)、钯 (Pd)、铂 (Pt)、铑 (Rh) 和钌 (Ru), 位于元素周期表第 8-10 族及第 5-6 周期。这些金属具有高熔点、卓越的耐腐蚀性和对较高的电子态密度等相似的物理化学特性, 在催化、能源等高科技领域具有不可替代的作用^[20,21]。然而, 其稀缺性与高成本严重限制了大规模应用。通过将 PGMs 与其他金属元素合金化, 构建多主元高熵体系, 既可优化材料性能, 又能减少贵金属用量, 实现资源高效减量化利用。近年来, 铂族金属高熵合金 (PGM-HEAs) 已成为 HEAs 研究的一个重要分支, 并在功能特性调控方面表现出显著优势。鉴于 PGM-HEAs 块体与纳米颗粒

在制备方法及应用领域的不同, 本文首先介绍了 PGM-HEAs 的成分与结构设计策略, 然后分别综述了 PGM-HEAs 块体与纳米颗粒的制备方法、相关领域的运用及研究进展, 展望了铂族金属高熵合金的发展趋势与潜力。

1 PGM-HEAs 的设计

1.1 成分设计

PGM-HEAs 的成分设计的核心在于利用高熵效应 (混合熵 $\Delta S \geq 1.5R$, $R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$) 和多元协同效应, 获得优异的物理化学性能。其成分设计通常遵循以下步骤: (1) 元素筛选。根据目标性能, 选择主要基体元素及添加元素。例如为提高材料的催化活性, 选择 d 轨道中有大量的空位 Pt、Pd、Rh 为主要基体, 并选择一些非贵金属如 Fe、Co 和 Ni 优化电子结构, 设计形成一种新的高熵体系。考虑不同元素原子之间的差异, 需要注意所选元素的原子半径差 δ 应控制在 6% 以内、混合焓 ΔH 控制在 -15 至 +5 kJ/mol 之间、电负性差异 $\Delta \chi$ 应控制在 0.2 以内^[22]; (2) 相组成及性能的预测。以多主元混合熵最大化原则, 利用 CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) 方法预测相组成与稳定性, 通常应避免化合物相或非晶相的存在, 促进单相固溶体的稳定化。此外, 通过基于密度泛函理论 (Density Function Theory, DFT) 的第一性原理模拟, 从原子、电子结构层次探讨各组元对熵合金性能的影响机理, 计算电子结构与晶格畸

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (52475192); 云南贵金属实验室科技计划项目-重大专项 (YPML-2023050207, YPML-20240502080)

作者简介: 王一晴, 女, 1991 年生, 博士生, 高级工程师, 云南贵金属实验室有限公司, 云南 昆明 650106, 电话: 0871-68328533, E-mail: wyq@ipm.com.cn

变能及吸附能等参数，可预测材料目标性能；(3) 成分优化。尽管 CALPHAD、第一性原理计算等方法在成分筛选和优化方面能够提供一定的指导，但在处理高维、复杂的高熵合金系统时仍显不足。机器学习作为一种数据驱动的方法，在解决高熵合金设计难题方面具有显著优势。首先，机器学习能够处理高维、复杂、非线性的数据关系，从有限的实验数据中挖掘潜在规律，建立成分与性能预测模型。其次，机器学习可以通过特征工程提取关键材料描述符，减少数据维度，提高模型效率和可解释性。此外，机器学习与实验、计算相结合，通过实际制备与实验表征，对合金的目标性能进行实验评估，并将结果反馈至设计模型以迭代优化，形成“设计—实验—学习”的闭环优化系统，加速新材料发现。

目前，机器学习在铂族金属高熵合金研究中已得到广泛应用，尤其在吸附能预测方面取得了显著进展^[23-29]。吸附能是催化反应中衡量催化活性的关键指标，它量化了反应物与催化剂表面结合的强度，直接影响反应路径和整体催化效率。为系统梳理该领域发展现状，表 1 汇

总结了近年来基于机器学习的 PGM-HEAs 吸附能预测代表性工作。从表 1 中可见，现有方法主要可分为两类：一类是基于几何特征的“直接预测”策略，如线性回归、高斯过程回归和梯度提升回归等，该方法依赖人工构建的局部环境特征，具有训练效率高、可解释性强的优点；另一类为基于“图神经网络”与“机器学习势引导弛豫建模”的策略，该方法能够直接从原子结构中提取特征，具有更强的表达能力与更高的精度潜力。Zhang 等人^[29]的研究是后一类方法的典型代表。该团队针对 NiCoFePdPt 高熵合金体系，开发了一种基于注意力机制的原子图神经网络模型，结合机器学习势引导的弛豫建模策略，通过超过 48 万帧 DFT 计算数据进行训练，将吸附能预测的平均绝对误差 (MAE) 降低至 0.11 eV。该方法在保持接近 DFT 精度的同时，大幅降低了计算成本，实现了高通量吸附能预测，有效克服了传统非弛豫方法在处理高熵合金大晶格畸变体系时的精度局限，为后续 HEAs 催化剂的多目标优化设计奠定了坚实基础。

表 1 PGM-HEAs 吸附能预测机器学习应用案例总结

Table 1 Summary of machine learning application cases for PGM-HEAs adsorption energy prediction

| HEA System | Adsorbate | ML Strategy | Model | Dataset Size | Accuracy |
|---|-------------------|--|---------------------------------------|---------------------------|------------------------|
| IrPdPtRhRu ^[24] | OH, O | Direct Prediction from Geometric Features | Linear Regression (LR) | ~1034 DFT calculations | RMSE: 0.063 - 0.076 eV |
| IrPtRuRhAgFe ^[26] | OH | Direct Prediction from Geometric Features | Gradient Boosting Regression (GBR) | 360 reactive sites | RMSE: 0.098eV |
| AgAuCuPdPt ^[25] | CO, H | Direct Prediction from Geometric Features | Gaussian Process Regression (GPR) | 503~1000 DFT calculations | MAE: 0.05~0.08eV |
| AgAuCuPdPt ^[27] | OH, CHx, NHx, SHx | Direct Prediction from Geometric Features | Deep Neural Network (DNN) | ~25000 DFT calculations | MAE: 0.08~0.1 eV |
| AgIrPdPtRu ^[28] | OH, O | Direct Prediction via Graph Neural Network | Gated Graph Neural Network (GNN) | 5,000 snapshots | MAE: 0.058 - 0.096 eV |
| NiCoFePdPt ^[29] , RuRhPdIrPt | OOH, O, OH | ML Potential-Guided Relaxation Modeling | Atomic Graph Attention Network (AGAT) | > 480,000 DFT snapshots | MAE: 0.10 - 0.11 eV |

表中 MAE 表示平均绝对误差，RMSE 表示均方根偏差

1.2 结构设计

在成分设计所确立的本征特性基础上，进一步通过微观与宏观尺度的结构设计，能够对 PGM-HEAs 的目标性能实现更为精准的定向调控。在力学性能调控方面，Chen 等^[30]研究者针对 CoCuFeNiPd 体系，创新性地提出了“通过短程有序化 (SRO) 构建原子尺度伪复合材料”的设计思路。如图 1a 所示，他们通过蒙特卡洛与分子动力学方法的迭代模拟，在原子尺度上诱发了短程有序结构，促使富 Co-Ni 的硬质团簇与富 Fe-Pd 的软质团簇在 FCC 基体中共存，前者阻碍位错提升强度，后者触发 FCC→BCC 相变增塑，从而首次在同一单相合金内同时提高极限强度 (约 4.9 GPa) 和延展性 (约 9.6%)，突破传统强度-塑性倒置瓶颈。

在电催化领域，由于催化反应主要发生于催化剂表面与界面，因此其活性与材料的表面结构和微观形貌密切相关。通过精巧的结构设计以增大比表面积、优化传质路径并暴露高活性位点，是提升 PGM-HEAs 催化性能的核心途径之一。Chida 等人^[31]通过将 Pt 的高本征活性与 CrMnFeCoNi 多元体系的稳定性相结合，构建了具有赝核壳结构的 Pt/CrMnFeCoNi 纳米颗粒催化剂 (图 1b)。该结构使纳米颗粒表面形成了有益的 Pt 浓度梯度，不仅优化了表面 Pt 原子的电子结构、增强了其本征活性，更将昂贵的 Pt 元素优先暴露于反应界面，从而显著提高了贵金属的利用率。除了纳米颗粒，构建三维有序的介观结构也为性能优化提供了新思路。Fu^[32]等针对

PtPdRhRuCu 体系, 通过软模板辅助电沉积在碳电极上制备了 PtPdRhRuCu 介孔 HEA 薄膜(图 1c), 通过调整电沉积参数, 实现了 PGM-HEAs 高度均匀的组成和平均孔

径 25.26nm 的孔径分布, 展现出 4.2 A mgPt^{-1} 的高质量活性, 该介孔 HEAs 薄膜的结构设计有助于各种缺陷上活性位点的暴露并有助于电子转移, 从而提高了催化活性。

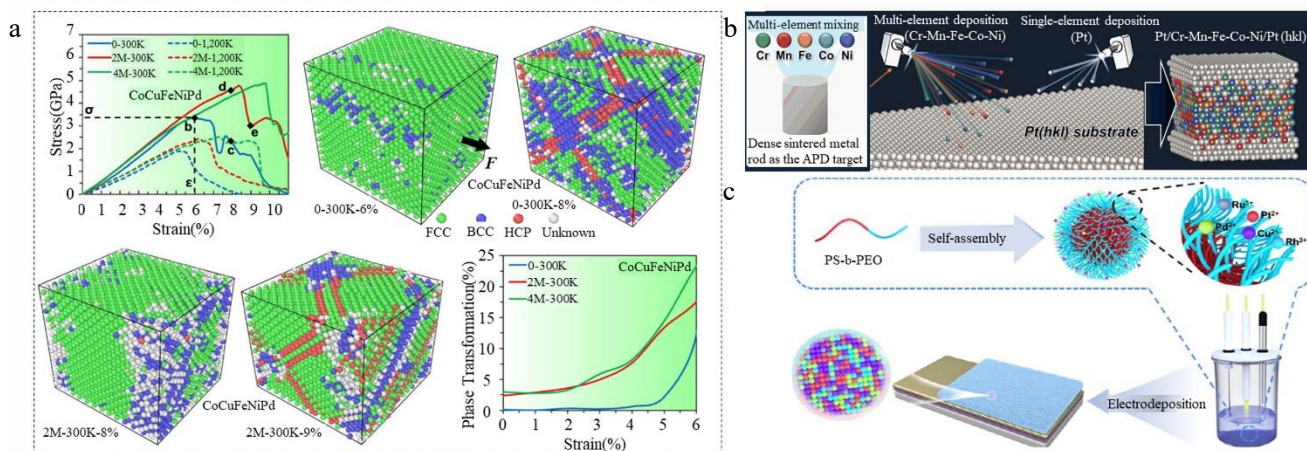


图 1 PGM-HEAs 的结构设计策略。(a) 蒙特卡洛与分子动力学迭代诱发短程有序化, 增强 CoCuFeNiPd 强度和延展性^[30]; (b) 具有赝核壳结构的 Pt/CrMnFeCoNi 纳米颗粒催化剂^[31]; (c) 软模板辅助电沉积在制备 PtPdRhRuCu 介孔薄膜^[32]

Fig.1 Structural design strategy of PGM-HEAs. (a) Monte Carlo and molecular dynamics iterative induction of short-range ordering enhances the strength and ductility of CoCuFeNiPd^[30]; (b) A Pt/CrMnFeCoNi nanoparticle catalyst with a pseudocore-shell structure^[31]; (c) Soft template-assisted electrodeposition in the preparation of PtPdRhRuCu mesoporous films^[32]

2 PGM-HEAs 块体

2.1 PGM-HEAs 的制备方法

HEAs 块体的制备主要采用真空熔炼法、粉末冶金法和激光增材制造技术。目前制备 PGM-HEAs 块体, 大多数文献都采用了真空熔炼法。真空熔炼法通过在 10^{-3} Pa 级高真空环境下将多元金属体系熔化并凝固, 可制备高纯度 ($>99.9\%$) 的块体材料。根据热源类型的不同, 真空熔炼技术主要包括真空感应熔炼、真空电弧熔炼和等离子体束熔炼三种工艺。然而, 真空熔炼法在实现多元体系均匀化方面仍面临显著挑战, 为克服这一难题, Piorunek 等^[33]开发了多重电弧熔炼工艺, 采用高纯氩气保护, 将 NiCuPdTiZrHf 合金铸锭反复重熔 12 次, 每次维持液态停留时间大于 20 s, 获得了宏观结构均匀 NiCuPdTiZrHf 高熵形状记忆合金, 并辅以 1173 K/100h 的均匀化热处理, 减少了凝固过程中的化学异质性。

粉末冶金法也是一种重要的 HEAs 制备方法。该方法以元素粉末或预合金粉末为原料, 通过球磨/混合、压制、烧结及后续处理等步骤制备块体 HEAs。其优势在于能够有效抑制成分偏析、枝晶形成和多相析出, 从而获得具有均一相结构的高熵合金块体材料^[34-38]。然而, 机械合金化过程容易引入 C、O 等杂质元素, 这可能对合金的塑性产生不利影响。除粉末冶金法外, 采用激光

增材制造技术制备 HEAs 也逐渐兴起。激光增材制造技术, 又称激光 3D 打印技术, 是一种基于高能激光束逐层熔化金属粉末或丝材, 直接成形复杂结构零件的先进制造方法。该技术在制备 HEAs 方面展现出独特优势, 尤其适用于成分调控、微观结构优化和复杂几何构件的成形^[39-41]。目前尽管利用粉末冶金技术和激光增材制造技术制备 PGM-HEAs 块体的报道较少, 但这两种技术分别为易偏析体系、复杂结构 PGM-HEAs 构件的制备都提供了新思路。

2.2 PGM-HEAs 块体物理性能的应用研究进展

PGM-HEAs 块体材料的研究不仅关注其作为结构材料的力学性能, 更因其独特的多元协同效应, 在超导、形状记忆、磁热等功能特性方面展现出巨大潜力。这些功能特性虽表现各异, 但其内在物理本质均与 PGMs 引入所引发的电子结构调控、晶格畸变以及相稳定性密切相关。下文将系统阐述 PGM-HEAs 在四大功能特性方面的研究进展。

2.2.1 力学性能

HEAs 力学性能的研究一直是研究热点。PGMs 的引入, 为 HEAs 的力学行为调控带来了新的维度。PGMs 原子通常具有较大的原子半径和独特的电子结构, 不仅能通过固溶强化与晶格畸变效应显著提升合金强度, 还常常有助于激活多重变形机制, 从而在提高强度的同时维

持或增强其塑性，为后续功能特性的实现提供了结构保障。

在理论计算方面，为深入理解 PGM-HEAs 的强度起源，Varvenne 等^[42]推导出了一个适用于描述 PGM-HEAs 的有限温度下屈服强度的模型。

$$\tau_y(T, \varepsilon) = \tau_{y0}(T) \left[1 - \left(\frac{kT}{\Delta E_b} \ln \frac{\varepsilon_0}{\dot{\varepsilon}} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (1)$$

$$\tau_{y0} = 0.0178\alpha^{-\frac{1}{3}}\bar{\mu}^{\frac{4}{3}} \left[\frac{\sum_n C_n \Delta V_n^2}{b^6} \right]^{\frac{2}{3}} \quad (2)$$

$$\Delta E_b = 1.5618\alpha^{\frac{1}{3}}\bar{\mu}b^3 \left(\frac{1+\bar{\nu}}{1-\bar{\nu}} \right)^{\frac{2}{3}} \left[\frac{\sum_n C_n \Delta V_n^2}{b^6} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

式 (1) - (3) 中， $\tau_y(T, \varepsilon)$ 表示有限温度下的屈服强度， T 为温度， $\dot{\varepsilon}$ 为应变率， ε_0 参考应变率， k 为玻尔兹曼常数， α 为位错线张力系数， $\bar{\mu}$ 为合金的平均剪切模量， $\bar{\nu}$ 合金的平均泊松比， C_n 为元素 n 的原子浓度， ΔV_n 为失配体积， b 为位错的伯氏矢量模量。该模型清楚地表明，屈服强度主要受剪切模量和溶质体积失配的影响，而不是 HEAs 结构中的原子数量。该模型已成功应用于 AuPdPtCuNi、IrPdPtRhCuNi 和 PdCoCrFeNi 等合金。在实验研究方面，Sohn^[21] 等通过电弧熔炼结合 1200 °C /200h 退火，制备了单相 FCC 结构的 IrPdPtRhCuNi 合金，该合金在压缩试验中表现出均匀的变形行为，其屈服强度达 527 MPa，与 Varvenne 模型预测值 (561 MPa) 高度吻合，证明了该理论模型的有效性。进一步的测试表明，该合金最大强度为 1839 MPa，失效应变为 32.4%，与不含 PGM 的 HEA^[43,44] 相当。

extensive cross-slip processes in CrFeCoNiPd with individual cross-slip event marked by blue arrows; (d) activation of multiple slip systems at a grain boundary; (e) a high density of nano-twins is formed in the adjoining grains

为了研究 PGM-HEAs 在极端环境下变形机制，Ding^[45] 等通过原位透射电子显微镜实验，系统研究了 CrCoNi 基中高熵合金在低温 93 K 下的变形过程。如图 2 所示，CrFeCoNiPd 合金与其他体系类似，表现出包括孪生变形 (图 2a)、全位错与不全位错的滑移 (图 2b)、广泛的交滑移 (图 2c, 以蓝色箭头标记)、晶界附近多滑移系统的激活 (图 2d) 以及相邻晶粒内高密度纳米孪晶的生成 (图 2e) 等多种协同机制实现高强度。不同的是，Pd 的加入使得 CrFeCoNiPd 合金在低温下的交滑移过程更为活跃，这表明 PGMs 的引入能够有效调节位错演化路径，促进多种变形机制的启动与协调，从而实现高强度与高塑性的优异结合。尽管含 PGM 的 HEAs 在力学性能上未必远超某些非 PGM 体系，但研究它们的力学性能及其潜在机制对于理解这类材料在实际应用中的行为或者开发新的 HEAs 仍具有重要意义。

2.2.2 超导性

超导性能是 PGM-HEAs 在功能材料领域的重要体现，与其力学性能追求强韧化不同，超导性能的核心在于通过成分设计实现对电子结构的精准调控。超导性是一种功能性的固态现象，其特征是在临界温度 (T_c) 以下，材料内部没有任何磁场，且电阻为零。近年来，PGMs 独特的电子结构和物理性质，在调控 HEAs 的超导转变温度 (T_c)、上限临界场 (B_{c2}) 以及价电子浓度 (VEC) 等方面表现出显著的效果，因此 PGM-HEAs 在超导功能特性方面的应用引起了广泛关注。目前已有多个 PGM-HEA 超导体被成功开发，包括 VNbMoIrPt^[46]、ZrNbMoReRu^[47]、ScZrNbTaRhPd^[48]、TaMoWReRu^[49]、NbMoRuRhPd^[50]、MoReRuRhTi^[51] 和 HfTaWIrPtRe^[47]。Pt、Rh、Ru、Pd 等 PGMs 元素的引入，不仅有助于形成稳定的单一相固溶体，在立方、六方及 CsCl 型等多种晶体结构中均表现出优异的相稳定性，同时显著提升了合金的超导性能。其中 Liu 等发现，在立方 A15 型 $V_{5+2x}Nb_{35-x}Mo_{35-x}Ir_{10}Pt_{15}$ 中， T_c 在 $x = 0$ 时达到最大值 5.18 K， B_{c2} 在 $x = 0$ 时达到最大值 6.4 T^[46]；在六方 $Nb_{10+2x}Mo_{35-x}Ru_{35-x}Rh_{10}Pd_{10}$ 中， T_c 在 $x = 2.5$ 时达到最大值 6.19 K， B_{c2} 在 $x = 5$ 时达到最大值 8.3 T^[50]；Stolze 等^[48] 研究发现，在 CsCl 型 ScZrNbRhPd HEAs 中， T_c 在 (ScZrNb)_{0.65}[RhPd]_{0.35} 成分时达到最高值 9.3 K，且 B_{c2} 达到最大值 10.7 T。值得注意的是，他们在 ScZrNbRhPd 体系中观察到反常的 T_c -VEC 关系，如图 3 所示，与晶态和非晶态合金以及 (TaNb)_{1-x}[HfZrTi]_x HEA 超导体的行为不同，CsCl 型 HEA (ScZrNb)_{1-x}[RhPd]_x 超导体在电

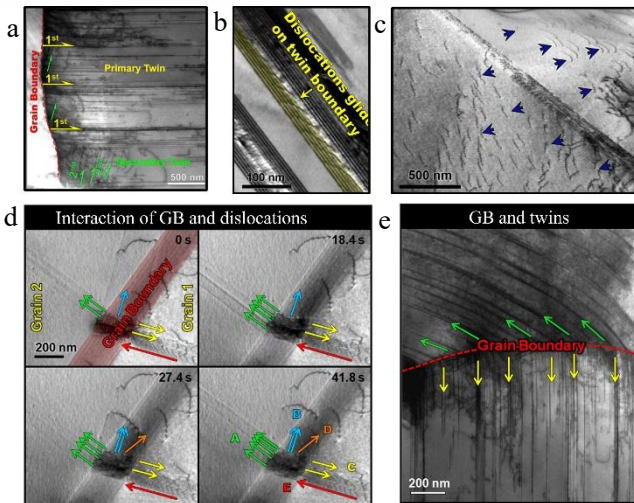


图 2 PdCoCrFeNi HEA 在低温 (93K) 的形变特征^[45]。(a)晶界附近形成的纳米孪晶；(b) CrFeCoNiPd 双晶界的全位错滑移；(c) CrFeCoNiPd 中广泛的交滑移蓝色箭头标记；(d)多滑移系统在晶界附近被激活；(e)相邻晶粒中形成高密度的纳米孪晶

Fig.2 Low temperature (93K) deformation features of PdCoCrFeNi HEA^[45]. (a) nano-twins formed near grain boundaries; (b) motion of full dislocations on twin boundaries in CrFeCoNiPd; (c)

子数为 5.9 (e/a) 时出现最大值, 随后 T_c 随 VEC 的增加而单调下降, 这可能源于 PGMs 引起的电子局域化效应。综上所述, PGMs 元素在 PGM-HEAs 超导性能调控中呈现明确的角色分工, 其中 Rh 与 Pd 可作为有效的价电子浓度 (VEC) 调节中心, 而 Pt 与 Ru 则主要充当晶体结构稳定剂, 为超导电性的实现奠定基础。这为后续定向设计高性能 PGM-HEA 超导体提供了关键的理论依据。

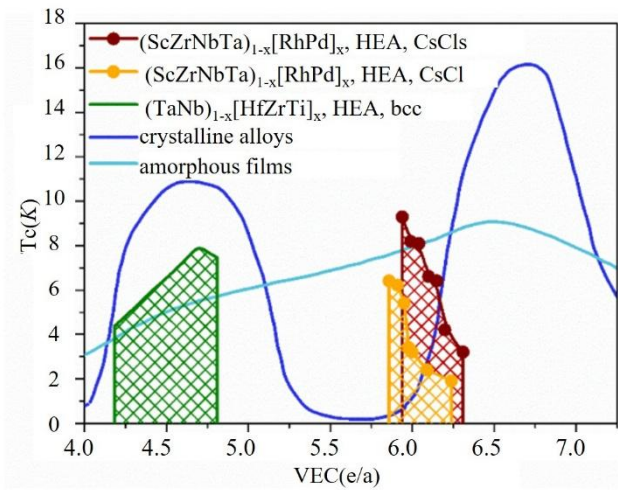


图 3 (ScZrNb)_{1-x}[RhPd]_x 及 (ScZrNbTa)_{1-x}[RhPd]_x 与其他超导材料的 T_c -VEC 趋势线的关系^[48]

Fig.3 Valence electron count dependency of the superconducting transition temperatures of (ScZrNb)_{1-x}[RhPd]_x、(ScZrNbTa)_{1-x}[RhPd]_x compared to the T_c -VEC trend lines of other superconducting materials^[48]

2.2.3 形状记忆效应

形状记忆效应是指某些材料在经历塑性变形后, 通过加热等外部刺激能够恢复到初始预设形状的独特现象。该效应源于热弹性马氏体相变及其可逆过程, 具有此功能的合金称为形状记忆合金 (Shape Memory Alloy, SMA)。目前广泛应用的 TiNi 基 SMA, 其马氏体相变终止温度 (Af) 远低于 373 K, 严重限制了其在高温环境的应用。研究表明, 基于 PGM 的高熵形状记忆合金在高温应用中展现出独特优势, 利用 PGMs 自身的高相变点特性, 并结合高熵体系独特的晶格畸变与多元协同效应, 可显著提升形状记忆合金的操作温度窗口^[42-54]。

目前已开发出 PdHfNiTiZr、PdPtNiTiZr 和 PdCuHfNiTiZr 等若干具有代表性的 PGM-HEAs。Canadinc^[55]团队在该领域做出了系统性探索, 他们开发的一系列四元 Pd₁₅Hf₂₀Ni₃₅Ti₃₀、Pd₂₅Hf₂₅Ni₂₅Ti₂₅ 和五元 Pd₂₅Hf_{16.67}Ni₂₅Ti_{16.67}Zr_{16.67} 高熵形状记忆合金, 其相转变

温度 Af 分别为 963K、987k 和 1053 K, 这主要归因于高熵效应和 PGMs 的电子结构调控作用。然而, 相变温度并非仅由混合熵 (ΔS_{mix}) 决定, Matsuda^[56]等发现 Pd₂₀Pt₂₅Ni₅Ti₄₅Zr₅ ($\Delta S_{mix}=1.3R$, Af=871 K) 的相变温度反而高于更高熵值的 Pd₂₀Pt₂₀Ni₁₀Ti₄₅Zr₅ ($\Delta S_{mix}=1.4R$, Af=715 K), 表明除熵值外, 特定元素如 Pt 的含量对相变温度具有关键影响。图 4 总结了一些最近开发的高熵形状记忆合金的转变温度与其他已知形状记忆合金的比较^[4]。从图中可看出, 虽然高温 Ti₅₀Pt₅₀ 在约 1273 K 下发生可逆的马氏体相变, 但它不能在机械载荷下表现出重复的可逆热应变。另一方面, PdNiTi、NiTiZr 和 HfNiTi 可以在高达 400° C 的温度下进行重复的可逆热应变。PdHfNiTiZr 是唯一能够在高于 500° C 的温度下进行重复可逆热应变的形状记忆合金。这些发现表明, 含 PGM 的高熵合金是实现高温固态驱动的有效途径。

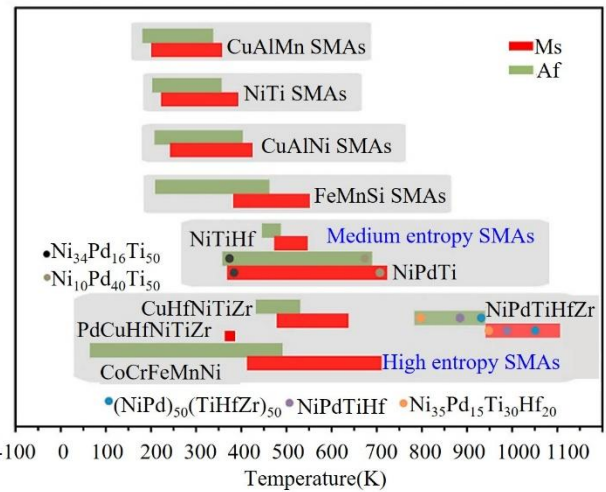


图 4 近期开发的高熵形状记忆合金的转变温度与其他已知形状记忆合金的比较^[4]

Fig.4 Comparison of transition temperature in HEAs and other conventional SMAs^[4]

2.2.4 磁热效应

磁热效应是磁性材料在绝热条件下因外磁场变化而发生温度改变的物理现象, 其本质是磁有序-无序转变过程中的熵变。该效应在磁制冷技术中具有重要应用前景。尽管稀土金属基材料通常表现出较高的磁热效应^[57], 但其稀缺性限制了大规模应用。因此, 当前的研究重点转向开发由地球丰产元素组成的替代材料, 尤其是居里温度 (T_c) 和制冷容量 (RC) 可调的过渡金属基高熵合金。

近年来, 含 PGM 的 HEAs 在磁热效应研究中展现出独特的调控优势。Belyea 等^[58]系统研究了 Pd_xCoCrFeNi 体系中 Pd 元素的掺入与热处理工艺对其磁热性能的影响。如图 5a 所示, 通过改变 Pd 含量 (x),

可实现在 100 K 至 300 K 范围内对磁熵变 ($-\Delta S$) 峰值温度的连续调控, 这直接反映了合金居里温度 T_c 的移动。此外, Pd 的加入还显著改善了材料的磁均匀性。在轧制态样品中, 随着 Pd 含量的增加, 磁熵变曲线的形状从宽化、非对称的特征, 逐渐向尖锐且对称的典型二阶磁相变特征峰转变, 表明 Pd 的引入有助于均匀化合金的磁性结构, 减少了磁相互作用的无序分布。经过退火处理后, 材料内部的缺陷密度显著降低, 所有成分的合金均呈现出更为尖锐、对称的磁熵变峰。

磁热材料的综合性能, 不仅取决于磁熵变 ($-\Delta S$) 的大小, 更关键的是其制冷剂容量 (RC)。图 5b 表明, Pd 的掺入可显著提升 PdxCoCrFeNi 合金的 RC。在 $\Delta H = 50$ kOe 下, Pd 使轧制态与退火态样品的 RC 分别提高约 50% 与 60%, 且在退火态中约 40% 的增益源于 $x < 1.5$ at% 的低 Pd 含量。总体而言, 尽管目前报道的含 PGMs 的 HEAs

尚未达到稀土基合金的磁制冷效应水平, 但 PdxCoCrFeNi 合金凭借其二阶磁相变特性, 展现出较高的磁熵变化 (ΔS) 和制冷能力, 被认为是最具潜力的高熵磁制冷材料之一。

纵观本节, PGM-HEAs 块体材料展现出令人瞩目的多功能特性, 实现了从低温超导、高温形状记忆到磁热效应的宽范围功能覆盖。这种多功能性主要得益于 PGMs 独特的电子结构与高熵体系的协同作用。PGMs 凭借其多样的 d 电子组态和优异的化合能力, 能与多种金属元素形成稳定的固溶体结构, 同时 PGMs 能够有效调控体系的价电子浓度、晶格畸变程度和相变行为, 为此类多功能特性的出现奠定了共同的微观物理基础, 为探索新型功能材料和实现性能的协同优化开辟了广阔的成分设计空间。

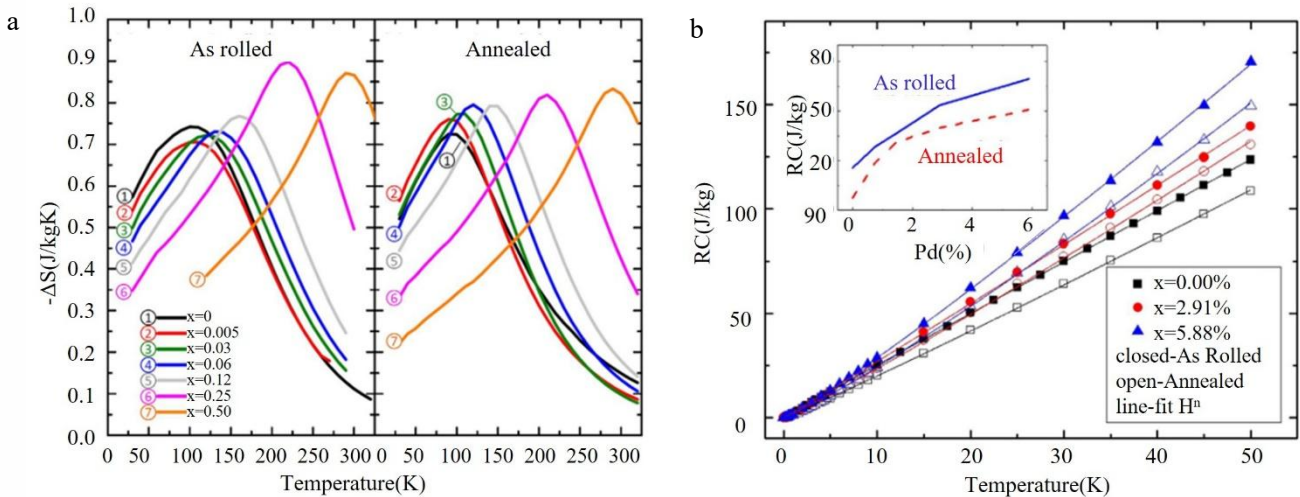


图 5(a)在不同温度下磁熵变化与 $\Delta H=50$ kOe 时轧制态 (左) 和退火态(右)PdxCoCrFeNi 合金的关系。(b)不同条件下 PdxCoCrFeNi 的制冷能力^[58]

Fig.5 (a) The change in magnetic entropy as a function of temperature with $\Delta H= 50$ kOe for as rolled (left) and annealed (right) PdxCoCrFeNi alloys. (b) Refrigerant capacity of PdxCoCrFeNi in different conditions ^[58]

3. PGM-HEAs 纳米材料

3.1 PGM-HEAs 纳米材料的制备技术

相比于块体, PGM-HEAs 纳米颗粒具有显著的纳米尺寸效应、更大的比表面积和丰富的界面结构, PGM-HEAs 其多元素协同作用提供了多种电化学吸附位点, PGM-HEAs 纳米颗粒常作为催化剂使用。根据合成策略的不同, 其制备技术可分为“自上而下”和“自下而上”两大类。

自上而下法通过物理或化学手段将宏观块体材料逐

步减薄或破碎至纳米尺度。典型的制备方法包括机械合金化、磁控溅射及快速移动床热解法。其中机械合金化法通过高能球磨将金属粉末混合并破碎为纳米颗粒, 其工艺简单且适合规模化生产, 但易引入杂质且颗粒均匀性较差; 磁控溅射法则利用高能离子轰击靶材, 使溅射出的原子沉积于基底形成纳米薄膜, 通过调控靶材成分及溅射参数可实现薄膜成分与厚度的精确控制; 快速移动床热解法^[59] (图 6a) 通过金属先驱体在流动床中的高温快速热解制备高熵纳米颗粒, 具有反应时间短、可连续生产的优势。

自下而上法则基于原子或分子的组装构建纳米结构,主要通过溶液化学或气相反应实现。其中湿化学法是该策略的典型代表,通过化学还原剂或加热促使金属离子共还原形成高熵纳米颗粒,辅以超声等手段(图 6b)可优化成核过程,从而获得形貌与尺寸可控的产物^[60]; 碳热冲击合成法^[61](图 6c)通过瞬时高温还原碳基载体上的金属盐,可促进多金属均匀混合,并通过调控冲击参数精确调节颗粒尺寸与分散性; 电化学沉积法则在温和条件下通过电化学还原实现金属离子的共沉积,能够实现多金属的均匀混合,图 5d 是利用纳米液滴调控合成了非晶的 HEA 纳米颗粒的电沉积策略^[62]。

尽管 PGM-HEAs 纳米材料在催化等领域展现出优异性能,但其规模化制备仍面临诸多挑战。自上而下法如机械合金化虽适合规模化生产,但易引入杂质且颗粒均匀性较差; 自下而上法如湿化学法虽能实现形貌控制,但多元金属前驱体的还原动力学差异异常导致成分偏析,影响催化性能的均一性。此外, PGM-HEAs 纳米颗粒在高温反应条件下的热稳定性问题也值得关注,某些组分在长期运行中可能发生表面重构或元素迁移,导致活性位点减少。未来研究需进一步优化合成策略,如开发多元金属有机框架前驱体或结合模板法,以实现成分与结构的精确控制。

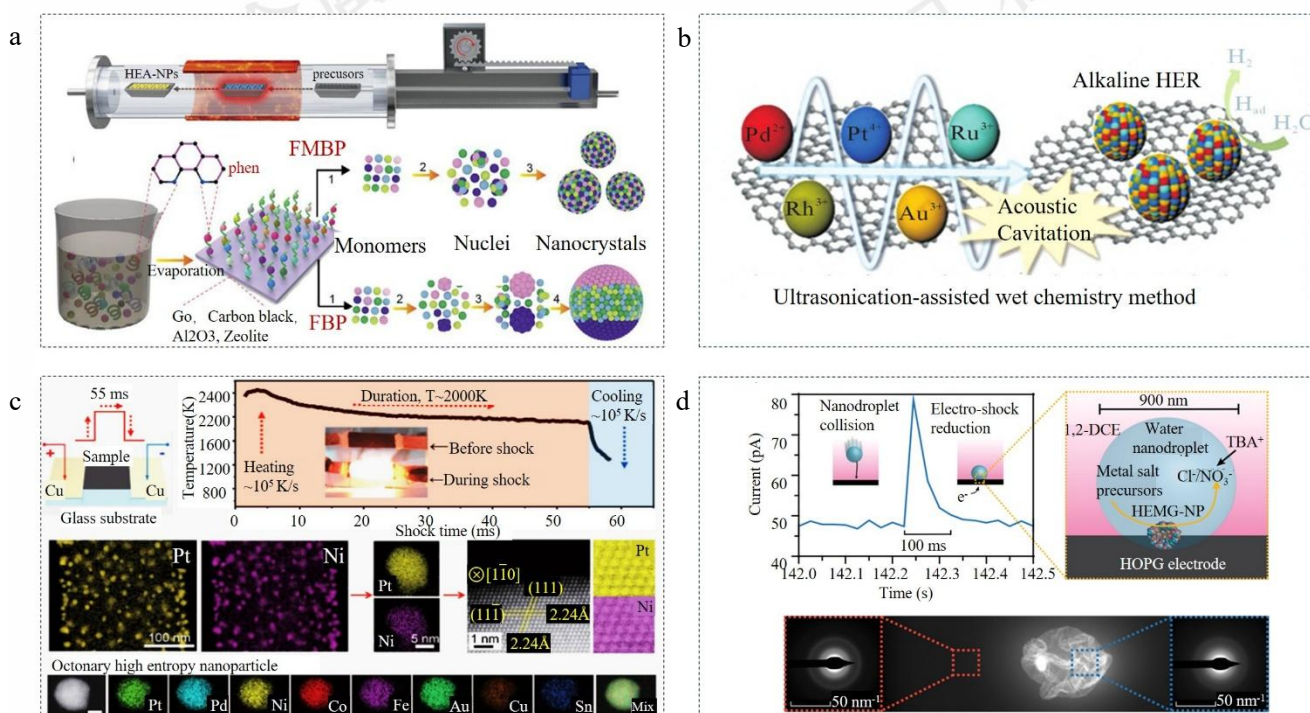


图 6 高熵合金纳米颗粒的制备方法示意图。(a)移动热床分解策略合成 HEAs 纳米颗粒的装置示意图及工艺流程图^[59]; (b) 超声辅助湿化学法合成 PGM-HEAs 催化剂示意图^[60]; (c) 碳热冲击法的制备过程示意图,温度随时间的实时变化曲线及所制备八元 PGM-HEAs 颗粒的 STEM-EDS 图像(比例尺:10 nm)^[61]; (d)利用纳米液滴调控合成 HEAs 纳米颗粒的电沉积策略及合成粒子的选区电子衍射环。

Fig.6 Synthesis strategy of high-entropy alloy nanoparticles: (a)schematic illustrations of the FMBP setup and strategy for HEAs nanoparticles synthesis^[59]; (b) schematic diagram of the synthesis of PGM-HEAs catalyst by ultrasonic-assisted wet chemical method^[60]; (c)preparation process of the carbon-thermal shock method, real-time change curve of temperature over time and elemental mapping images of a PGM-HEAs nanoparticle with eight principal elements (scale bar: 10 nm)^[61]; (d)schematic diagram of the regulation of HEAs nanoparticles synthesis by nanodroplet-mediated electrodeposition strategy and the selected electron diffraction rings of the synthesized particles^[62].

3.2 PGM-HEAs 纳米材料在电催化领域的应用和研究进展

与块体材料侧重于利用其体相功能特性不同,PGM-HEAs 纳米材料的核心优势在于其较大的比表面积和丰富的表面活性位点,这使其在能源转换相关的表面催化反应中展现出卓越的性能。尽管催化反应类型多样,但其性能提升均源于两大核心策略的协同,即一方面利用

多元协同效应优化反应中间体的吸附行为,另一方面借助多孔、核壳等特定纳米结构以增加活性位点并促进传质与电子传输。下文将系统阐述 PGM-HEAs 在主要电催化领域的研究进展。

3.2.1 用于燃料电池

氧还原反应 (Oxygen Reduction Reaction, ORR) 是燃料电池的关键反应, 其原理是将氧气 (O_2) 还原为水 (H_2O), 但其缓慢的 ORR 反应过程往往需要较高的过电势加以驱动, 以 Pt 为代表的贵金属催化剂虽具有优异的 ORR 催化活性, 但其稀缺性、高成本和环境敏感性严重阻碍了大规模商业化应用。近年来, PGM-HEAs 在这一反应中表现出优异的催化性能和稳定性^[63-68]。Yu^[63]等制备的 PtPdFeCoNi 纳米颗粒达到 1.23 A/mg 的质量活性, 较商业 Pt/C 催化剂提升 6.2 倍, 这主要归因于 Fe/Co 掺杂优化了 d 带中心位置。更为突出的是, Li 等^[64]通过脱合金策略成功构建了五元 PtAlCuNiX (X: Mn、V、Co、Mo、Ti、Ir、Pd、Au) 纳米多孔高熵合金体系。图 7(a-b)显示了多种体系在 O_2 饱和的 0.1 M HClO₄ 溶液中的 ORR 极化曲线, 其中纳米多孔的 PtAlCuNiMn 展现出卓越的氧还原性能, 其半波电位高达 0.945 V, 表面活性约为 5.5 mA/cm², Pt 质量活性达 3.5 A/mg, 远优于商业 Pt/C 催化剂。且该材料在 30,000 次电位循环测试中表现出优异的电化学稳定性 (图 7(c-d)), 其优异的稳定性源于五元素间较大的原子半径差异引发强晶格畸变, 在电化学循环过程中, 这种畸变可以有效地分散微观应变, 从而延缓孔结构的塌缩和活性表面积的损失, 这是该材料表现出远超商业 Pt/C 催化剂稳定性的关键结构因素。

在甲醇燃料电池领域, PGM-HEAs 同样展现出独特优势。甲醇氧化反应 (Methanol Oxidation Reaction, MOR)

是将甲醇 (CH_3OH) 转化为二氧化碳 (CO_2) 和水 (H_2O) 的过程。然而该过程中产生的 CO 中间体易导致传统 Pt 催化剂中毒。Wang 等^[65]采用模板辅助电沉积法制备了五元 PdNiCoCuFe 合金纳米管阵列, 其独特的结构设计显著提升了甲醇电氧化性能。该催化剂由内径 300~400 nm、壁厚 150 nm 的中空纳米管构成, 形成高度有序的阵列结构, 不仅提供了高达 26.48 at% Pd 负载下的高电化学活性面积, 其开放的中空通道更有效促进了 CH_3OH 与 CO_2 的快速传质, 防止反应中间产物积累。XPS 分析显示 Pd 在合金中结合能正移 2.35 eV, 表明多元素间存在强电子相互作用, 显著削弱了催化剂表面对 CO 中间体的吸附强度, 使其 CO 氧化起始电位较纯 Pd 负移约 0.35 V。这种从结构传质和本征电子特性两个层面的协同作用, 共同提升了催化剂的抗 CO 中毒能力与催化稳定性。另一方面, Tsai 等^[67]通过溅射沉积法制备了 Pt_xFeCoNiCuAg 多元纳米颗粒, 系统探讨了 Pt 含量对 MOR 性能的调控作用。研究发现, 当组成为 Pt₂Fe₁₁Co₁₀Ni₁₁Cu₁₀Ag₈ 时, 催化剂在 0.5 M H₂SO₄ + 1.0 M CH₃OH 电解液中表现出最优的质量活性, 达 462 mA/mg, 显著优于纯 Pt。该研究进一步证实, 通过多元合金化策略调控 Pt 的电子结构, 可在降低贵金属用量的同时, 有效提升其 MOR 催化性能与抗中毒特性, 为发展低成本、高活性的 Pt 基多元电催化剂提供了新的设计思路。

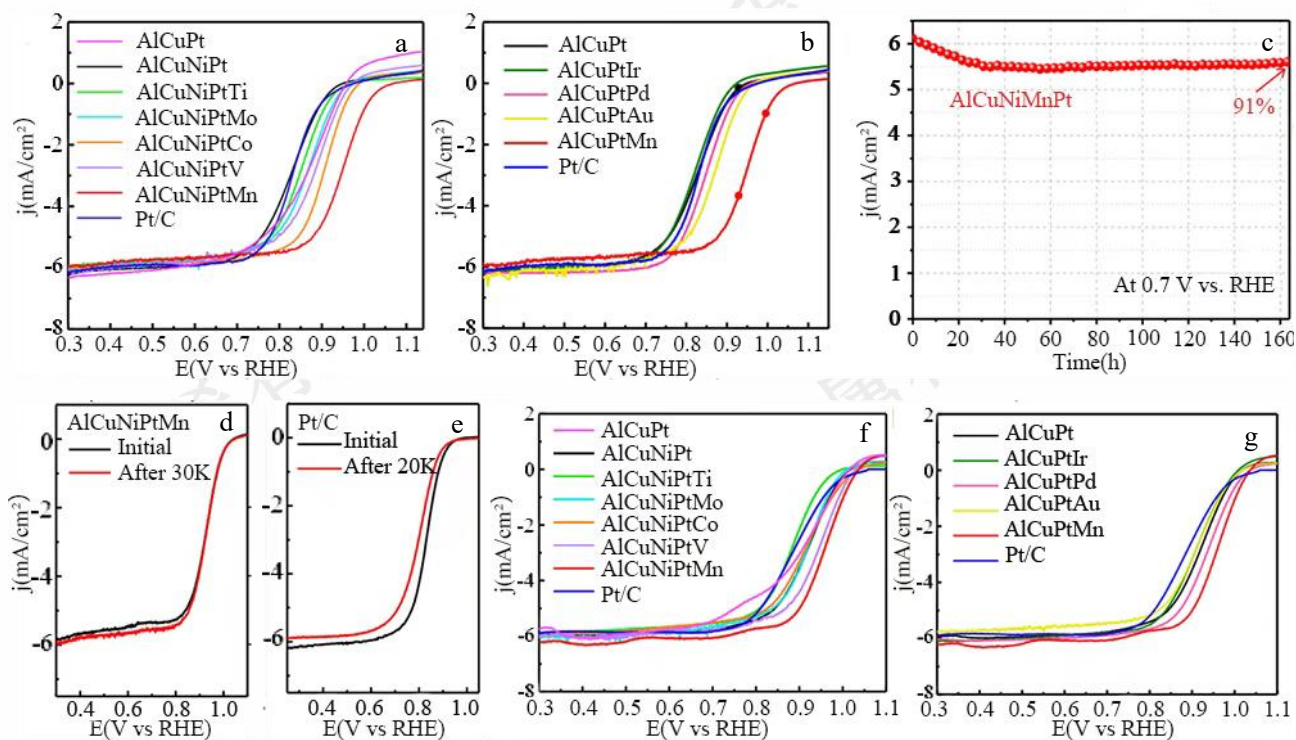


图 7 五元 PtAlCuNiX (X: Mn、V、Co、Mo、Ti、Ir、Pd、Au) 纳米多孔 HEAs 的 ORR 催化性能:(a)-(b) 所有制备的样品和 Pt/C 在 O_2

饱和的 0.1 M HClO₄ 溶液中的 ORR 极化曲线; (c) PtAlCuNiMn 在 0.7 V vs. RHE 条件下的稳定性; (d)-(e) PtAlCuNiMn 和商业 Pt/C 的耐久性测试对比; (e)-(f) 所有制备的样品和 Pt/C 在 O₂ 饱和的 0.1 M KOH 溶液中的 ORR 极化曲线^[64]。

Fig.7 The ORR catalytic performance of nanoporous HEAs: (a and b) ORR polarization curves of all these prepared samples and Pt/C in O₂-saturated 0.1M HClO₄ solution; (c) Long-term stability of nanoporous PtAlCuMnNi catalyst for ORR at 0.7 V vs. RHE; (d and e)Cyclic stability of PtAlCuMnNi and commercial Pt/C catalysts; (f and g) ORR polarization curves of all these prepared samples and Pt/C in O₂-saturated 0.1 M KOH solution^[64].

3.2.2 用于电解水

氢能被认为是最有前途的清洁能源之一，而电催化裂解水是非常重要的产氢方式^[69]。电解水过程包含析氢反应 (Hydrogen Evolution Reaction, HER) 和析氧反应 (Oxygen Evolution Reaction, OER) 两个关键半反应，分别是将水 (H₂O) 还原为氢气 (H₂) 和将水 (H₂O) 氧化为氧气 (O₂) 的过程。PGM-HEAs 在这两个反应中均表现出超越传统催化剂的性能优势。在 HER 催化领域，PGM-HEAs 通过优化氢吸附自由能和水解离动力学，显著提升了催化效率。Liu 等^[60]采用超声辅助湿化学法，成功制备了粒径约 3 nm 且分散良好的五元 PtAuPdRhRu 高熵合金纳米颗粒。该催化剂在碱性 HER 中表现出卓越的催化动力学，其 Tafel 斜率低至 62 mV/dec，显著优于商业 Pt/C 催化剂 (77 mV/dec)。其性能的提升归因于其独特的纳米结构与多元协同效应，超细粒径确保了高密度活性位点暴露，且 Ru 位点与邻近的 Pt/Pd 位点在原子尺度上形成协同，分别高效促进水的解离与氢中间体的吸附/脱附，从而共同降低了反应能垒，显著提升了本征活性。

OER 催化领域 PGM-HEAs 同样取得重要进展。Glasscott 等人^[61]通过纳米液滴电沉积技术成功制备了 PtCoFeLaNi 高熵金属玻璃 (HEMGs)。该材料在 0.1 M KOH 电解液中仅需 377 mV 的过电位即可驱动 10 mA·cm⁻²的 OER 电流密度，表现出优异的 OER 活性。此外，PtCoFeLaNi HEMGs 在碱性条件下对 HER 和 OER 均表现出较低过电位，展现出作为双功能催化剂的潜力，如图 8 所示，该 PtCoFeLaNi HEMGs 在相同碱性条件下不仅具有优异的 OER 性能，对 HER 也展现出 555 mV 的过电位，明显优于其单一金属组分。这种双功能活性源于其独特的非晶高熵结构：一方面，多元元素的原子级均匀混合产生了显著的电子协同效应，有效优化了反应中间体的吸附行为；另一方面，非晶结构所提供的高密度活性位点与快速传质通道，为 HER 和 OER 两种反应的并行进行创造了理想条件。这一研究成果充分证明，通过合理的组分设计与结构调控，PGM-HEAs 能够实现对 HER 和 OER 催化性能的协同优化，为开发高效全水电解催化剂提供了新的材料平台。

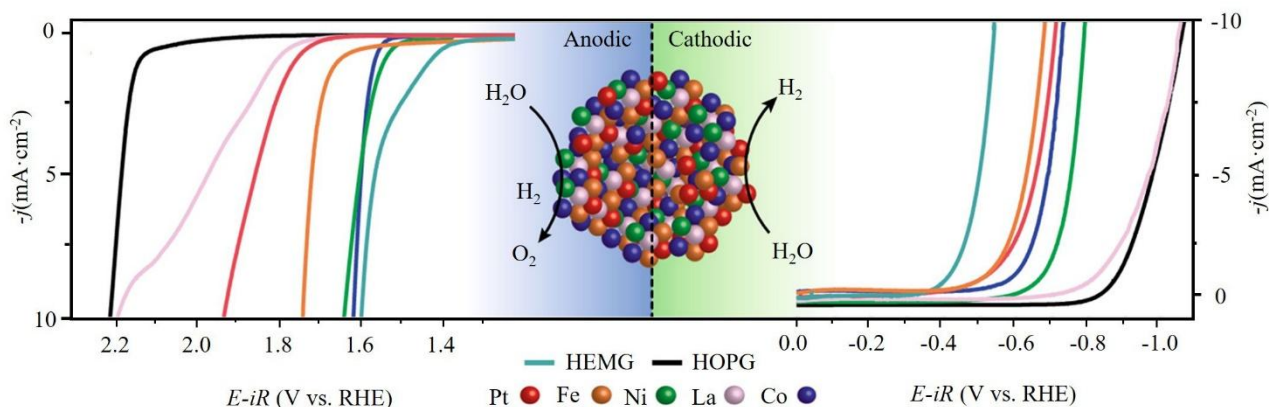


图 8 PtCoFeLaNi HEMG 催化剂的 OER 和 HER 电催化性能评价^[61]。

Fig.8 Evaluation of the OER and HER electrocatalytic performance of PtCoFeLaNi HEMG^[61]

3.2.3 用于碳循环

在碳中和背景下，将 CO₂转化为有价值的化学品或燃料 (如 CO、HCOOH、CH₄等) 的过程，对于实现碳循环和可持续能源利用具有重要意义。在 CO₂还原反应

(CO₂ reduction reaction, CO₂RR) 中，PGM-HEAs 通过调控 d 带中心位置优化反应中间体的吸附能，显著提升催化活性和选择性。Nellaiappan 等人^[70]开发的 AgAuPdPtCu HEA 在 CO₂RR 中展现出优异的催化性能。

该催化剂在-0.3 V (vs. RHE) 的低过电位下实现接近 100% 的气态产物法拉第效率, 其中 CH_4 和 C_2H_4 分别达到 38.0% 和 29.5%。通过 XPS 和 DFT 计算证实, 多元金属间的电子相互作用引起 Ag 向 Cu 的电荷转移, 优化了 Pd 活性位点对关键中间体 OCH_3 和 O 的吸附能, 将决速步能垒从纯 Cu 的 1.91 eV 降至 1.35 eV, 从而显著提升了碳氢产物的选择性和反应动力学。

另一方面, 将一氧化碳 (CO) 转化为二氧化碳 (CO_2) 的过程, 广泛应用于汽车尾气处理和工业废气净化。在 CO 氧化反应中, PGM-HEAs 展现出卓越的高温稳定性和催化活性。Chen 等^[71]开发的 PtNiMgCuZnCoO_x 催化剂展示了高熵稳定氧化物在 CO 氧化中的独特优势。该催化剂在仅含 0.3 wt% Pt 的条件下, 经还原处理后可在 155 °C 实现 CO 完全转化, 表观活化能低至 $54.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。其优异性能源于熵驱动形成的单一岩盐结构, 使 Pt 以原子级分散的 Pt^{2+} 形式稳定存在于氧化物晶格中, 有效抑制了高温下 Pt 的迁移与烧结。该结构在 900 °C 处理后仍保持活性, 并在 135 °C 连续反应 40 小时无失活, 展现出极具潜力的高温抗烧结与催化稳定性。

纵观本节, PGM-HEAs 纳米材料卓越的电催化性能源于其多元协同效应, 而不同 PGMs 元素发挥了不同作用。其中 Pt 是氢相关反应 (HER/HOR/ORR) 的本征活性中心, 其 d 带中心可通过合金化进行精准调控以优化吸附中间体强度; Pd 在 MOR 中展现出优越的活性和抗 CO 中毒能力; Ru 与 Ir 因其对含氧物种的强亲和力, 成为 OER 的关键活性位点; Rh 则因其独特的电子结构, 在促进 C-C 偶联、推动 CO_2 向多碳产物转化方面具有巨大潜力。这种“功能元素”定向组合的策略, 为实现高性能、低贵金属负载量的先进电催化剂设计提供了明确方向。

4 结论与展望

PGM-HEAs 凭借其独特的成分设计、优异的力学性能及多功能特性, 在催化、能源等高科技领域展现出广阔的应用前景。本文系统回顾了 PGM-HEAs 研究进展, 总结了不同 PGMs 元素在调控合金性能时呈现出的“功能分工”规律, 这为未来的材料设计提供了关键的理论基础。然而我们必须清醒地认识到, 尽管目前在成分优化、制备工艺及性能调控方面取得了显著进展, 但仍面临贵金属均匀混合、规模化制备及成本控制等挑战。未来研究应重点关注以下几个方向:

(1) 材料设计与性能预测方面, 开发低贵金属含量的高性能 PGM-HEAs 体系是未来发展趋势。此外, 发展多尺度计算模拟方法, 建立更完善的 PGM-HEAs 热力学数据库, 加强机器学习在高通量材料筛选中的应用, 开

发更精准的性能预测模型, 实现从原子尺度到宏观性能的跨尺度关联分析是加速 PGM-HEAs 研发的重要手段。

(2) 制备工艺创新方面, 开发新型的绿色合成技术, 提高合金的均匀性和可控制备水平是未来发展趋势。对于块体材料, 探索新型的 3D 打印、快速凝固等先进制备工艺, 是解决传统熔炼法中元素偏析和成分不均匀等问题的有效途径。对于纳米材料, 则应重点发展原子尺度的精准合成、人工智能驱动的智能筛选与工艺优化, 以及可放大的绿色连续流制备技术, 旨在实现活性位点的最大化暴露与成分结构的精确调控, 从而跨越从实验室克级合成到产业化应用的鸿沟。

(3) 性能机理研究方面, 借助先进的表征技术, 如同步辐射、原位电镜等, 深入研究 PGM-HEAs 的构效关系, 阐明多主元体系的电子结构特征、缺陷演化行为和界面效应, 揭示其独特的力学性能、催化活性和功能特性的内在关联机制。

综上所述, PGM-HEAs 有望成为下一代高性能材料的核心体系之一, 为能源转型和高端装备制造提供变革性解决方案。

参考文献 References

- [1] George E P, Raabe D, Ritchie R O. *Nature Reviews Materials*[J], 2019, 4(8): 515
- [2] Zhang Y, Wang D, Wang S. *Small*[J], 2022, 18(7): 2104339
- [3] Zhou Y, Shen X, Wang M, et al. *Science China Materials*[J], 2023, 66(7): 2527
- [4] Ostovari Moghaddam A, Trofimov E A. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 851(1): 156838
- [5] Zhou Runtong(周润桐), Qiu Xueyuan(邱雪源), Guo Chang(郭畅), et al. *Foundry Technology*(铸造技术) [J], 2023, 44(9): 796
- [6] He Q F, Wang J G, Chen H A, et al. *Nature*[J], 2022, 602(7896):251
- [7] Wyatt B C, Yang Y, Michałowski P P, et al. *Science*[J], 2025,389(6764):1054
- [8] Lee C, Chou Y, Kim G, et al. *Advanced Materials*[J], 2020, 32(49): 2004029
- [9] Xu B, Duan H, Chen X, et al. *Nature Materials* [J], 2024, 23(6):755
- [10] Wang Bing(王炳), Li Chunyan(李春燕), Wang Xinhua(王新华), et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J],2025,54(3):640
- [11] Sandrine C, Jean-Marc P, Hidemi K. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024,53(1):1
- [12] Wen T, Liu H, Ye B, et al. *Science China Materials*[J], 2020,63(2):300
- [13] Gild J, Zhang Y, Harrington T, et al. *Scientific Reports*[J], 2016,11(1):437

- [14] Lin L, Wang K, Sarkar A, *et al. Advanced Energy Materials* [J], 2022,12(8): 2103090
- [15] Iwabuchi Y, Xu M, Xie W, *et al. Inorganic Chemistry* [J], 2025,64(31): 15905
- [16] Zhou Y, Feng C, Chen M, *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2024,87(1):77
- [17] Ferreirós P A, von Tiedemann S O, Parkes N, *et al. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2023,113(1):106200
- [18] Miracle D B, Tsai M H, Senkov O N, *et al. Scripta Materialia*[J], 2020,187(1):445
- [19] Yuan Y, Wu Y, Tong X, *et al. Acta Materialia* [J], 2017,125(1):481
- [20] Wu D, Kusada K, Yamamoto T, *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2020,142(32): 13833
- [21] Sohn S, Liu Y, Liu J, *et al. Scripta Materialia*[J], 2017,126(1):29
- [22] Stepanov N, Zherebtsov S. *Metals*[J], 2022,12(6):1003
- [23] Wang Q, Yao Y. *npj Computational Materials*[J], 2025, 11(1): 91
- [24] Batchelor T A A, Pedersen J K, Winther S H, *et al. Joule* [J], 2019, 3(3): 834
- [25] Pedersen J K, Batchelor T A A, Bagger A, *et al. ACS Catalysis*[J], 2020, 10(3): 2169
- [26] Wan X, Zhang Z, Yu W, *et al. Patterns*[J], 2022, 3(9): 100553
- [27] Saidi W A. *npj Computational Materials*[J], 2022, 8(1): 86
- [28] Clausen C M, Nielsen M L S, Pedersen J K, *et al. High Entropy Alloys & Materials*[J], 2023, 1(1): 120
- [29] Zhang J, Wang C, Huang S, *et al. Joule*[J], 2023, 7(8): 1832
- [30] Chen S, Aitken Z H, Pattamatta S, *et al. Nature Communications* [J], 2021, 12(1): 4953
- [31] Chida Y, Tomimori T, Ebata T, *et al. Nature Communications*[J], 2023, 14(1):4492
- [32] Fu L, Nam H N, Zhou J, *et al. ACS NANO*[J], 2024, 18(40): 27617
- [33] Piorunek D, Frenzel J, Jöns N, *et al. Intermetallics*[J], 2020, 122(1): 106792.
- [34] Torralba J M, Alvaredo P, *Powder Metallurgy*[J], 2020, 63(4):227
- [35] He J, Qiao Y, Wang R, *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 891(1): 161963
- [36] Basem A, Hassan M A, Elkady O A, *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2024, 30(1): 88
- [37] Eißmann N, Klöden B, Weißgärber T, *et al. Powder Metallurgy*[J], 2017, 60(3): 184
- [38] Zhang B, Huang Y, Dou Z, *et al. Journal of Science: Advanced Materials and Devices*[J], 2024, 9(2): 100688
- [39] Ostovari Moghaddam A, Shaburova N A, Samodurova M N, *et al. Journal of Materials Science and Technology*[J], 2020,77(1):131
- [40] Chen B. *Materials*[J], 2024,17(23): 5917.
- [41] Zhao Yanchun(赵燕春), Song Haizhuan(宋海转), Ma Huwen(马虎文), *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J],2024,53(1):102
- [42] Varvenne C, Curtin W A. *Scripta Materialia*[J], 2018, 142(1): 92
- [43] Karlsson D, Lindwall G, Lundbäck A, *et al. Additive Manufacturing*[J], 2019,27(1):72
- [44] Wang Y P, Li B S, Ren M X, *et al. Materials Science and Engineering: A*[J], 2008,491(1-2):154
- [45] Ding Q, Fu X, Chen D, *et al. Materials Today*[J], 2019, 25: 21
- [46] Liu B, Wu J, Cui Y, *et al. Frontiers in Physics*[J], 2021, 9(1): 651808
- [47] Stolze K, Cevallos F A, Kong T, *et al. Journal of Materials Chemistry C*[J], 2018,6(39):1
- [48] Stolze K, Tao J, Von Rohr F O, *et al. Chemistry of Materials*[J], 2018, 30(3): 906
- [49] Liu B, Wu J, Cui Y, *et al. ACS Applied Energy Materials*[J], 2020,2(4):1130
- [50] Liu B, Wu J, Cui Y, *et al. Scripta Materialia*[J], 2020,182(1):109
- [51] Lee Y S, Cava R J. *Physica C: Superconductivity and its Applications*[J], 2019,566(1): 1353520
- [52] Acar E, Toker G P, Kurkcu H, *et al. Intermetallics* [J], 2019,111(1): 106518
- [53] Hattori Y, Taguchi T, Kim H Y, *et al. Materials*[J], 2019,12(5):798
- [54] Rehman S ur, Khan M, Khan A N, *et al. Materials Science and Engineering: A* [J], 2019,763(1): 138148
- [55] Canadinc D, Trehern W, Ma J, *et al. Scripta Materialia*[J], 2019, 158(1): 83
- [56] Matsuda H, Sato H, Shimojo M, *et al. Materials Transactions* [J], 2019,60(11):2282
- [57] Pecharsky V. K, Gschneidner K. *A. Phys. rev. lett*[J], 1997, 78(23):4494.
- [58] Belyea D D, Lucas M S, Michel E, *et al. Scientific Reports*[J], 2015, 5(1): 15755
- [59] Gao S, Lin Z, Shen X. *Frontiers in Pharmacology*[J], 2020, 11(1):849
- [60] Liu M, Zhang Z, Okejiri F, *et al. Advanced Materials Interfaces*[J], 2019, 6(7): 1900015
- [61] Glasscott M W, Pendergast A D, Goines S, *et al. Nature Communications*[J], 2019, 10(1): 2650
- [62] Li X, Cao J, Chen G, *et al. ACS Nano*[J], 2025, 19(8): 7851
- [63] Yu Y, Xia F, Wang C, *et al. Nano Research*[J], 2022,15(9):7868
- [64] Li S, Tang X, Jia H, *et al. Journal of Catalysis*[J], 2020, 383(1): 164
- [65] Wang A L, Wan H C, Xu H, *et al. Electrochimica Acta*[J], 2014, 127(1): 448

- [66] Chen X, Si C, Gao Y, *et al. Journal of Power Sources*[J], 2015, 273(1): 324
- [67] Tsai C F, Yeh K Y, Wu P W, *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 478(1-2): 868
- [68] Yusenko K V, Riva S, Carvalho P A, *et al. Scripta Materialia*[J], 2017, 138(1): 22
- [69] Chatenet M, Pollet B G, Dekel D R, *et al. Chemical Society Reviews*[J], 2022,51(11): 4583
- [70] Nellaiappan S, Katiyar N K, Kumar R, *et al. ACS Catalysis*[J], 2020, 10(6): 3658
- [71] Chen H, Fu J, Zhang P, *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2018, 6(24): 11129

Research Progress in the Design, Preparation, and Applications of Platinum-Group Metal High-Entropy Alloys

WANG Yiqing^{1,2,3}, TANG Ke^{2,3}, WEN Ming², Qiubo Zhang⁴, Hongxi Liu^{1*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650000, China)

(2. State Key Laboratory of Precious Metal Functional Materials, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

(3. Yunnan Precious Metals Laboratory Co., Ltd, Kunming 650106, China)

(4. Yunnan Provincial Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Kunming 650223, China)

Abstract: High-entropy alloys (HEAs) are a class of multi-principal-element materials comprising five or more major elements in equimolar or near-equimolar ratios. These alloys exhibit distinctive properties, including high-entropy effects, severe lattice distortion, sluggish diffusion, and cocktail effects. Platinum-group metal high-entropy alloys (PGM-HEAs), renowned for their exceptional catalytic activity, corrosion resistance, and multifunctional characteristics, have demonstrated significant potential for applications in industrial and high-tech sectors such as catalysis and energy conversion. Consequently, PGM-HEAs have emerged as a pivotal subfield of HEA research. This article comprehensively reviews the design strategies, synthesis methodologies, and recent advancements in PGM-HEA applications, while also outlining future research directions and challenges.

Key words: high-entropy alloys; platinum-group metals; compositional design; functional properties; electrocatalytic performance

Corresponding author: Hongxi Liu, Ph.D., professor. School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650000, China. E-mail: liuhx@kust.edu.cn