https://doi.org/10.12442/j.issn.1002-185X.20250450

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 650093）

（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）由5种或更多主元素以等摩尔比或近等摩尔比组成，具有高熵效应、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）兼具优异的催化活性与耐腐蚀性，同时在超导和磁制冷等领域也展现出独特优势，已成为高熵合金研究的重要分支。本文围绕成分设计、制备技术到功能应用这一主线，系统综述了PGM-HEAs的研究进展。成分设计方面，概述了基于相图计算、第一性原理计算及机器学习辅助筛选的多尺度设计方法，重点展示了机器学习在吸附能预测中的应用。针对块体材料，归纳了真空熔炼、粉末冶金及激光增材制造等主要制备技术，并评述了其力学性能、超导性、形状记忆效应及磁热效应的研究现状。针对纳米材料，梳理了“自上而下”与“自下而上”两类制备方法，讨论了其在燃料电池、电解水制氢等电催化反应中的应用与机理。最后，分析了高成本、规模化制备及成分均匀化等现存挑战，并对低贵金属化设计、绿色合成工艺及多尺度模拟等方向作了展望。

关键词：高熵合金；铂族金属；成分设计；功能特性；电催化性能

中图法分类号：TG146.3；TG139 **文献标识码：**A **文章编号：**1002-185X（2026）12-3249-11

1 引 言

高熵合金（high-entropy alloys, HEAs）是一类由5种或更多主元以等摩尔比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（platinum-group metals, 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、相关领域的应用及研究进展，展望了铂族金属高熵合金的发展趋势与潜力。

2 PGM-HEAs的设计

2.1 成分设计

PGM-HEAs成分设计的核心在于利用高熵效应（混合熵$\Delta S \geqslant 1.5R$，R=8.314 J·mol^{-1}·K^{-1}）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

收稿日期：2025-12-03

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）；云南贵金属实验室科技计划项目-重点研发计划（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

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轨道中有大量空位的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−15~5 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 functional 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高熵合金性能的影响机理，计算电子结构与晶格畸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汇总了近年来基于机器学习的PGM-HEAs吸附能预测代表性工作[24–29]。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[29]的研究是后一类方法的典型代表。该团队针对NiCoFePdPt和RuRhPdIrPt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(AGAT)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，两个体系的吸附能预测的平均绝对误差(MAE)均低于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。

2.2　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的目标性能实现更精准的定向调控。在力学性能调控方面，Chen等[30]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(图中2M表示2×10^6次迭代)，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将极限强度提升至约4.9 GPa，延展性提高至约9.6%，突破传统强度-塑性倒置瓶颈。

表1　PGM-HEAs吸附能预测的机器学习应用案例

Table 1　Machine-learning (ML) application cases for adsorption energy prediction of PGM-HEAs

HEA system	Adsorbate	ML Strategy	Model	Dataset size	Accuracy	Ref.
IrPdPtRhRu	OH, O	Direct prediction from geometric features	Linear regression (LR)	About 1034 DFT calculations	RMSE: 0.063–0.076 eV	[24]
IrPtRuRhAgFe	OH	Direct prediction from geometric features	Gradient boosting regression (GBR)	360 reactive sites	RMSE: 0.098 eV	[26]
AgAuCuPdPt	CO, H	Direct prediction from geometric features	Gaussian process regression (GPR)	503–1000 DFT calculations	MAE: 0.05–0.08 eV	[25]
AgAuCuPdPt	OH, CH_x, NH_x, SH_x	Direct prediction from geometric features	Deep neural network (DNN)	About 25 000 DFT calculations	MAE: 0.08–0.1 eV	[27]
AgIrPdPtRu	OH, O	Direct prediction via graph neural network	Gated graph neural network (GNN)	5000 snapshots	MAE: 0.058–0.096 eV	[28]
NiCoFePdPt, RuRhPdIrPt	OOH, O, OH	ML potential-guided relaxation modeling	Atomic graph attention network (AGAT)	>480 000 DFT snapshots	MAE: 0.10–0.11 eV	[29]

Note: MAE is mean absolute error; RMSE represents root mean squared error

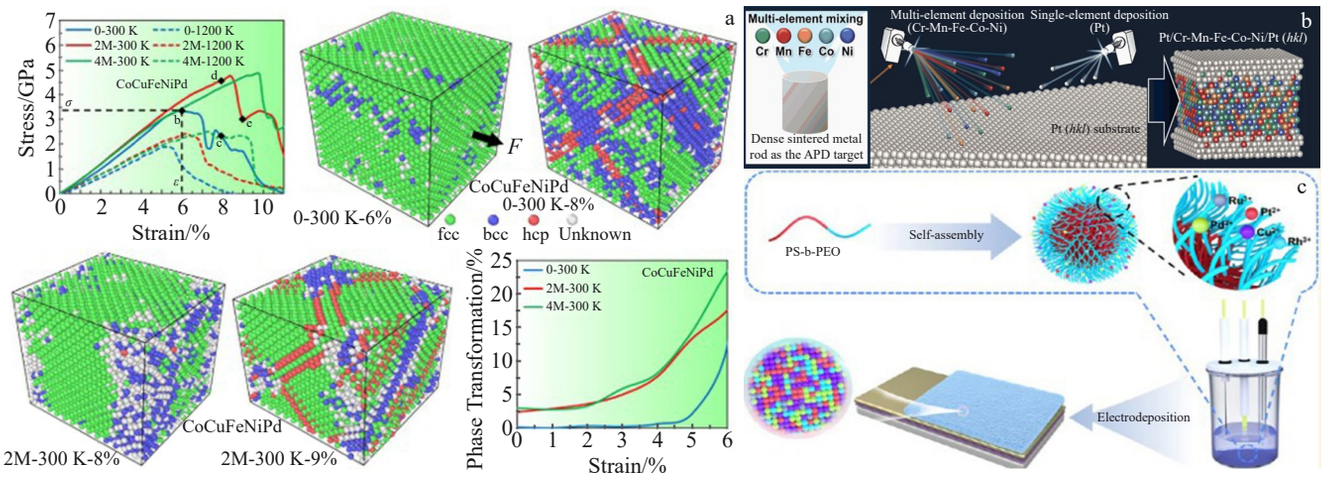


图1 PGM-HEAs的结构设计策略

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

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[31]通过将Pt的高本征活性与CrMnFeCoNi多元体系的稳定性相结合，在Pt单晶基底上利用弧等离子体沉积（APD）技术制备了具有赝核壳结构的Pt/CrMnFeCoNi模型催化剂表面（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。除原子尺度的表面结构调控外，构建三维有序的介观结构也为性能优化提供了新思路。Fu等[32]针对PtPdRhRuCu体系，在碳电极上利用聚苯乙烯-b-聚氧乙烯嵌段共聚物（PS-b-PEO）作为软模板，通过软模板辅助电沉积法制备了PtPdRhRuCu介孔HEA薄膜（图1c）。通过调控电沉积参数，该薄膜实现了高度均匀的元素组成和平均孔径约25.26 nm的介孔结构，其甲醇氧化反应质量活性达4.2 A·mg·Pt^{-1}（每毫克Pt的安培数）。该介孔结构有利于暴露缺陷位点上的活性中心，并促进电子转移，从而显著提升了催化活性。

3　PGM-HEAs块体

3.1　PGM-HEAs块体的制备方法

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3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的NiCuPdTiZrHf高熵形状记忆合金，并辅以1173 K/100 h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构件的制备提供了新思路。

3.2　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。

3.2.1　力学性能

HEAs的力学性能一直是研究热点。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。

$$\tau_y(T,\dot{\varepsilon}) = \tau_{y0}(T)\left[1-\left(\frac{kT}{\Delta E_b}\ln\frac{\dot{\varepsilon}_0}{\dot{\varepsilon}}\right)^{\frac{2}{3}}\right] \tag{1}$$

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

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

式中，$\tau_y(T,\dot{\varepsilon})$表示有限温度下的屈服强度，$T$为温度，$\dot{\varepsilon}$为应变率，$\dot{\varepsilon}_0$为参考应变率，$k$为玻尔兹曼常数，$\tau_{y0}$为0 K下的屈服强度，即无热激活条件下的屈服强度极限值，ΔE_b为位错运动的热激活能垒，表征位错克服局部溶质钉扎所需的热激活能，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等[21]通过电弧熔炼结合1200 ℃/200 h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HEAs[43–44]相当。

为了研究PGM-HEAs在极端环境下的变形机制，Ding等[45]通过原位透射电子显微镜，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韧性。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。

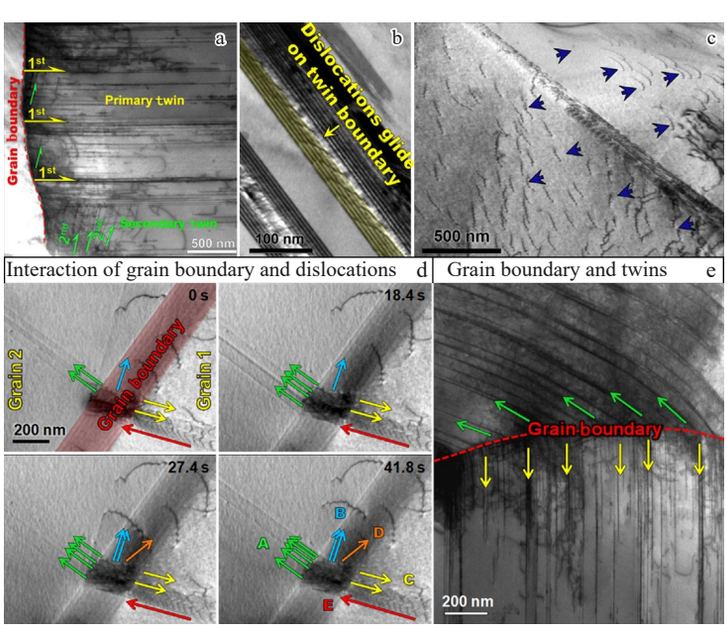


图2　CrFeCoNiPd HEA在低温（93 K）的形变特征

Fig.2　Deformation features of CrFeCoNiPd HEA at low temperature (93 K)[45]: (a) nano-twins formed near grain boundaries; (b) motion of full dislocations at twin boundaries; (c) extensive cross-slip (individual cross-slip event marked by blue arrows); (d) activation of multiple slip systems at grain boundaries; (e) high density nano-twins formed in adjoining grains

3.2.2　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（Bc2）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[46]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，Bc2在$x$=0时达到最大值6.4 T；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，Bc2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Bc2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。

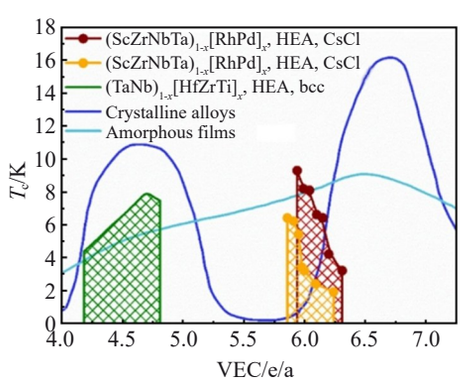


图3　$(ScZrNb)_{1-x}[RhPd]_x$及$(ScZrNbTa)_{1-x}[RhPd]_x$与其他超导材料的T_c-VEC关系

Fig.3　Relationship of T_c-VEC between $(ScZrNb)_{1-x}[RhPd]_x$, $(ScZrNbTa)_{1-x}[RhPd]_x$ and other superconducting materials[48]

3.2.3　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（A_f）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$Pd_{15}Hf_{20}Ni_{35}Ti_{30}$、$Pd_{25}Hf_{25}Ni_{25}Ti_{25}$和五元$Pd_{25}Hf_{16.67}Ni_{25}Ti_{16.67}Zr_{16.67}$高熵形状记忆合金，其相转变温度$A_f$分别为963、987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等[56]发现$Pd_{20}Pt_{25}Ni_5Ti_{45}Zr_5$（$\Delta S_{mix}$=1.3$R$，$A_f$=871 K）的相变温度反而高于更高熵值的$Pd_{20}Pt_{20}Ni_{10}Ti_{45}Zr_5$（$\Delta S_{mix}$=1.4$R$，$A_f$=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总结了近年来开发的高熵形状记忆合金与传统形状记忆合金的相变温度对比[4]。图中M_s和A_f分别表示马氏体相变开始温度和结束温度。从图中可以看出，虽然$Ti_{50}Pt_{50}$二元合金可在约1273 K下发生可逆马氏体相变，但其无法在机械载荷下产生可重复的热应变。相比之下，PdNiTi、NiTiZr和HfNiTi等合金在高达400 ℃的温度范围内仍能实现可逆热应变。值得注意的是，含Pd的高熵形状记忆合金（如NiPdTiHf和$Ni_{35}Pd_{15}Ti_{30}Hf_{20}$）的$M_s$和$A_f$温度接近或超过800 K，显著高于传统和中等熵合金。PdHfNiTiZr是唯一能够在500 ℃以上实现可逆热应变循环的形状记

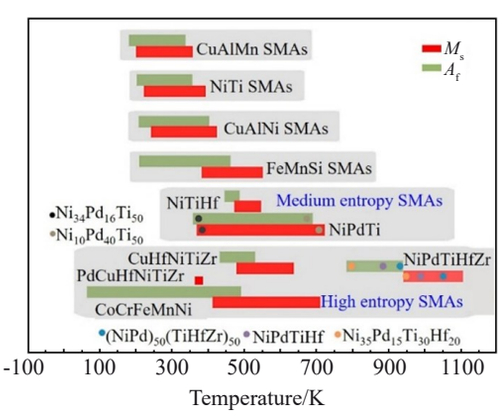


图4　近期开发的高熵形状记忆合金的转变温度与其他已知形状记忆合金的比较

Fig.4　Comparison of transition temperature in recently developed high-entropy SMAs and other conventional SMAs[4]

忆合金。这些发现表明，含铂族金属的高熵合金在高温固态驱动领域具有独特的应用潜力。

3.2.4　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 100~300 K 范围内对磁熵变（−ΔS）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 $-\Delta S$ 的大小，更关键的是其制冷剂容量。图 5b 表明，Pd 的掺入可显著提升 Pd_xCoCrFeNi 合金的 RC。在 ΔH=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<1.5at% 的低 Pd 含量。总体而言，尽管目前报道的含 PGM 的 HEAs 尚未达到稀土基合金的磁制冷效应水平，但 Pd_xCoCrFeNi 合金凭借其二阶磁相变特性，展现出较高的磁熵变化和制冷能力，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。

4　PGM-HEAs 纳米材料

4.1　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，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（fast moving bed pyrolysis, FMBP）[59]（图 6a）将负载金属前驱体的基底快速推入高温区，使多种前驱体在数秒内同时热解，快速形成尺寸小、分布均匀的高熵合金纳米颗粒。与传统固定床热解法（fixed bed pyrolysis, FBP）相比，FMBP 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

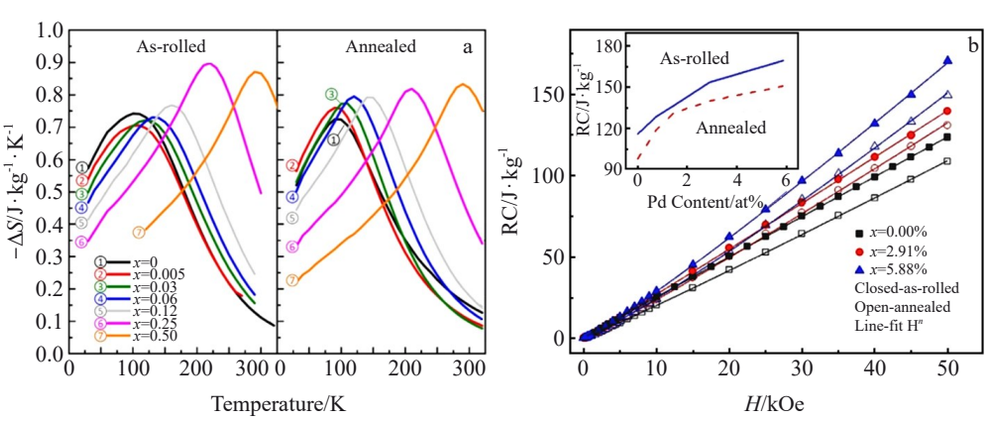


图 5　轧制态和退火态 Pd_xCoCrFeNi 合金在 ΔH=50 kOe 下的 $-\Delta S$ 随温度变化曲线以及不同状态下 Pd_xCoCrFeNi 合金的 RC 随 Pd 原子分数的变化

Fig.5　$-\Delta S$ as a function of temperature for as-rolled and annealed Pd_xCoCrFeNi alloys under ΔH=50 kOe (a) and RC of the alloys under different conditions as a function of Pd atomic fraction (b)[58]

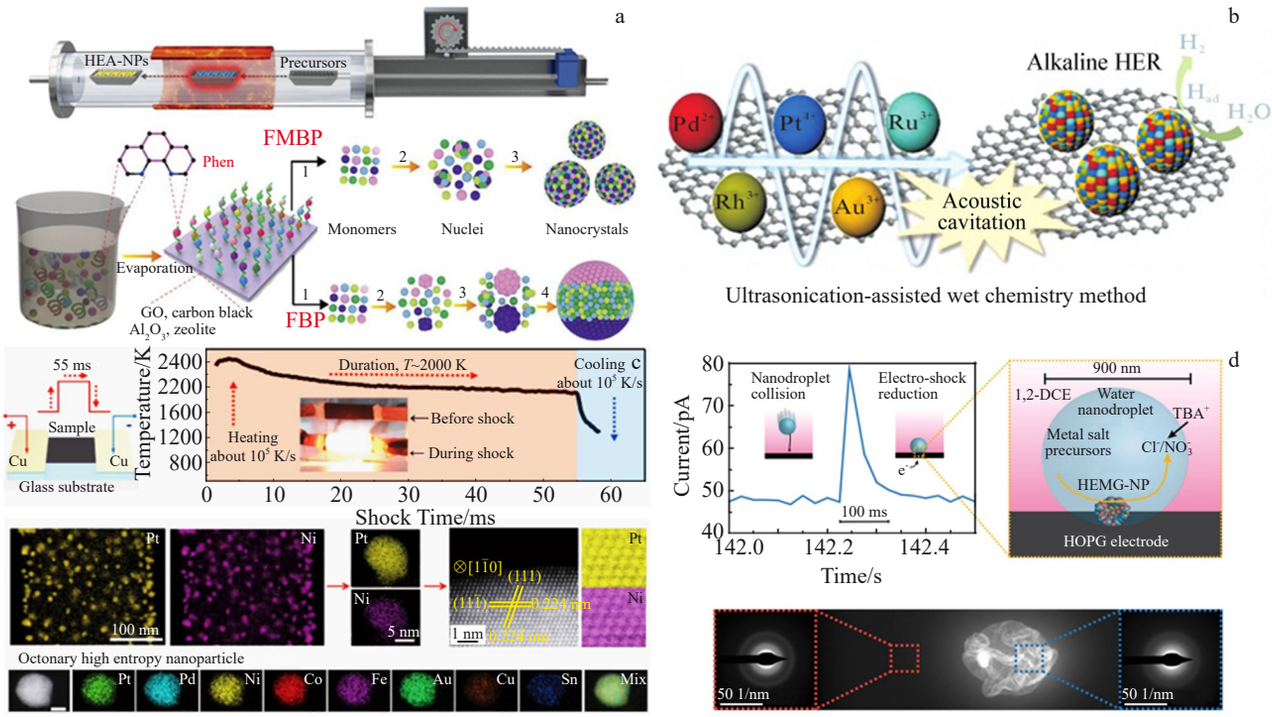


图6　高熵合金纳米颗粒的制备方法示意图

Fig.6　Schematic diagrams of synthesis strategies of HEA nanoparticles: (a) FMBP setup and strategy of HEA nanoparticles synthesis[59]; (b) synthesis of PGM-HEAs catalyst by ultrasonic-assisted wet chemistry method[60]; (c) preparation process of carbon-thermal shock method, temperature profile over time, and STEM-EDS elemental mappings of as-prepared PGM-HEA nanoparticle with eight principal elements (scale bar: 10 nm, peak temperature: about 2000 K)[61]; (d) regulation of HEA nanoparticles synthesis by nanodroplet-mediated electrodeposition strategy and selected electron diffraction rings of synthesized nanoparticles[62]

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）通过将碳基载体上的金属盐前驱体加热至约2000 K的瞬时高温并快速冷却，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6d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。

4.2　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纳米材料在主要电催化领域的研究进展。

4.2.1　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纳米材料在这一反应中表现出优异的催化性能和稳定性[63–68]。Yu等[63]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7a、7b显示了多种体系在O_2饱和的0.1 mol/L $HClO_4$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/cm^2，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 30000 次电位循环测试中表现出优异的电化学稳定性（图 7c、7d），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 26.48at% 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 $Pt_{52}Fe_{11}Co_{10}Ni_{11}Cu_{10}Ag_8$ 时，催化剂在 0.5 mol/L H_2SO_4+1.0 mol/L CH_3OH 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。

4.2.2　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（H_2O）还原为氢气（H_2）和将水（H_2O）氧化为氧气（O_2）的过程。PGM-HEAs 纳米材料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

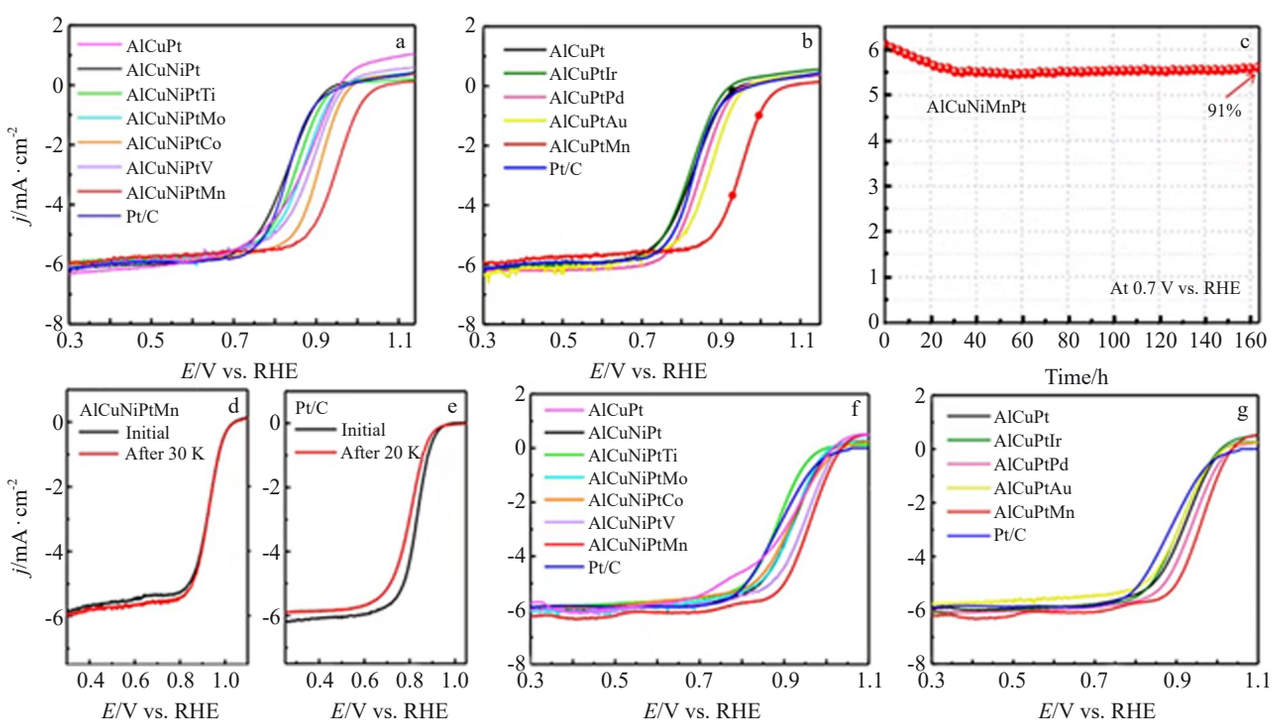


图 7　五元 PtAlCuNiX（X：Mn、V、Co、Mo、Ti、Ir、Pd、Au）纳米多孔 HEAs 的 ORR 催化性能

Fig.7　ORR catalytic performance of PtAlCuNiX nanoporous HEAs[64]: (a–b) ORR polarization curves of all prepared samples and Pt/C in O_2-saturated 0.1 mol/L $HClO_4$ solution; (c) long-term stability result of nanoporous PtAlCuMnNi catalyst for ORR at 0.7 V vs. RHE; (d–e) cyclic stability results of PtAlCuMnNi and commercial Pt/C catalysts; (f–g) ORR polarization curves of all prepared samples and Pt/C in O_2-saturated 0.1 mol/L KOH solution

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。

PGM-HEAs在OER催化领域同样取得重要进展。Glasscott等人[61]通过纳米液滴电沉积技术在高定向热解石墨（HOPG）基底上成功制备了PtCoFeLaNi高熵金属玻璃（HEMGs）。该材料在0.1 mol/L 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均表现出较低的过电位，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，为开发高效全水解电催化剂提供了新的材料平台。

4.2.3　碳循环

在碳中和背景下，将CO_2转化为有价值的化学品或燃料（如CO、HCOOH、CH_4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CO_2还原反应（CO_2 reduction reaction, CO_2RR）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CO_2RR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

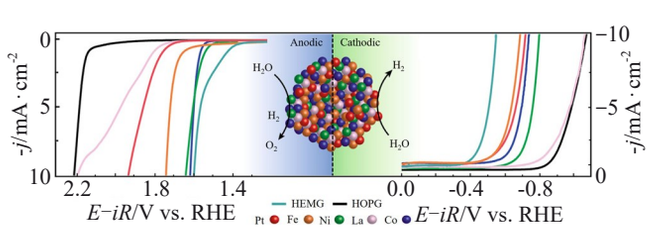


图8　PtCoFeLaNi HEMG催化剂的OER和HER电催化性能评价

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

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0.3wt%Pt的条件下，经还原处理后可在155 ℃实现CO完全转化，表观活化能低至54.8 kJ·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 ℃处理后仍保持活性，并在135 ℃连续反应40 h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。

5　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 B, Shen X W, Wang M F *et al*. *Science China Materials*[J], 2023, 66(7): 2527

[4] Moghaddam A O, Trofimov E A. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 851: 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 W, Duan H C, Chen X F *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] Cardinal S, Pelletier J M, Kato H. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024, 53(1): 1

[12] Wen T Q, Liu H H, Ye B L *et al*. *Science China Materials*[J], 2020, 63(2): 300

[13] Gild J, Zhang Y, Harrington T *et al*. *Scientific Reports*[J], 2016, 6: 37946

[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 F, Feng C R, Chen M *et al*. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2024, 87: 771

[17] Ferreirós P A, von Tiedemann S O, Parkes N *et al*. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2023, 113: 106200

[18] Miracle D B, Tsai M H, Senkov O N *et al*. *Scripta Materialia*[J], 2020, 187: 445

[19] Yuan Y, Wu Y, Tong X *et al*. *Acta Materialia*[J], 2017, 125: 481

[20] Wu D S, Kusada K, Yamamoto T *et al*. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2020, 142(32): 13833

[21] Sohn S, Liu Y H, Liu J B *et al*. *Scripta Materialia*[J], 2017, 126: 29

[22] Stepanov N, Zherebtsov S. *Metals*[J], 2022, 12(6): 1003

[23] Wang Q, Yao Y G. *npj Computational Materials*[J], 2025, 11: 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 H, Zhang Z F, Yu W *et al*. *Patterns*[J], 2022, 3(9): 100553

[27] Saidi W A. *npj Computational Materials*[J], 2022, 8: 86

[28] Clausen C M, Nielsen M L S, Pedersen J K *et al*. *High Entropy Alloys & Materials*[J], 2023, 1: 120

[29] Zhang J, Wang C H, Huang S S *et al*. *Joule*[J], 2023, 7(8): 1832

[30] Chen S, Aitken Z H, Pattamatta S *et al*. *Nature Communications*[J], 2021, 12: 4953

[31] Chida Y, Tomimori T, Ebata T *et al*. *Nature Communications*[J], 2023, 14: 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: 106792

[34] Torralba J M, Alvaredo P, García-Junceda A. *Powder Metallurgy*[J], 2020, 63(4): 227

[35] He J Z, Qiao Y T, Wang R X *et al*. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 891: 161963

[36] Basem A, Hassan M A, Elkady O A *et al*. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2024, 30: 88

[37] Eißmann N, Klöden B, Weißgärber T *et al*. *Powder Metallurgy*[J], 2017, 60(3): 184

[38] Zhang B G, Huang Y P, Dou Z Y *et al*. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*[J], 2024, 9(2): 100688

[39] Moghaddam A O, Shaburova N A, Samodurova M N *et al*. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 77: 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: 92

[43] Karlsson D, Lindwall G, Lundbäck A *et al*. *Additive Manufacturing*[J], 2019, 27: 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 Q, Fu X Q, Chen D K *et al*. *Materials Today*[J], 2019, 25: 21

[46] Liu B, Wu J F, Cui Y W *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): 10441

[48] Stolze K, Tao J, von Rohr F O *et al*. *Chemistry of Materials*[J], 2018, 30(3): 906

[49] Liu B, Wu J F, Cui Y W *et al*. *ACS Applied Electronic Mate-*

rials[J], 2020, 2(4): 1130
[50] Liu B, Wu J F, Cui Y W *et al*. *Scripta Materialia*[J], 2020, 182: 109
[51] Lee Y S, Cava R J. *Physica C: Superconductivity and its Applications*[J], 2019, 566: 1353520
[52] Acar E, Toker G P, Kurkcu H *et al*. *Intermetallics*[J], 2019, 111: 106518
[53] Hattori Y, Taguchi T, Kim H Y *et al*. *Materials*[J], 2019, 12(5): 798
[54] UrRehman S, Khan M, Khan A N *et al*. *Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 763: 138148
[55] Canadinc D, Trehern W, Ma J *et al*. *Scripta Materialia*[J], 2019, 158: 83
[56] Matsuda H, Sato H, Shimojo M *et al*. *Materials Transactions*[J], 2019, 60(11): 2282
[57] Pecharsky V K, Gschneidner K A. *Physical Review Letters*[J], 1997, 78(23): 4494
[58] Belyea D D, Lucas M S, Michel E *et al*. *Scientific Reports*[J], 2015, 5: 15755
[59] Gao S, Lin Z J, Shen X. *Frontiers in Pharmacology*[J], 2020, 11: 849
[60] Liu M M, Zhang Z H, 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: 2650
[62] Li X, Cao J Y, Chen G L *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: 164
[65] Wang A L, Wan H C, Xu H *et al*. *Electrochimica Acta*[J], 2014, 127: 448
[66] Chen X T, Si C H, Gao Y L *et al*. *Journal of Power Sources*[J], 2015, 273: 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: 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 F *et al*. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2018, 6(24): 11129

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

Wang Yiqing[1,2,3], Tang Ke[2,3], Wen Ming[2,3], Zhang Qiubo[4], Liu Hongxi[1]

(1. School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, 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 Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Kunming 650223, China)

Abstract: High-entropy alloys (HEAs) are composed of five or more principal elements in equimolar or near-equimolar ratios, and exhibit distinctive properties including high-entropy effects, lattice distortion, sluggish diffusion, and cocktail effects. Platinum-group metal high-entropy alloys (PGM-HEAs) combine outstanding catalytic activity with superior corrosion resistance, and also exhibit notable functional properties in superconductivity and magnetocaloric refrigeration, which have rendered them a significant branch of HEA research. This review surveys the state of the art in PGM-HEAs, proceeding from compositional design through fabrication techniques to functional applications. In terms of compositional design, the review outlines multi-scale design methods based on phase-diagram calculations, first-principles calculations, and machine learning-assisted screening, with emphasis on the application of machine learning in adsorption energy prediction. For bulk PGM-HEAs, major fabrication techniques including vacuum melting, powder metallurgy, and laser additive manufacturing are summarized, followed by an assessment of research progress concerning mechanical properties, superconductivity, shape memory effect, and magnetocaloric performance. For nanostructured PGM-HEAs, both “top-down” and “bottom-up” synthesis strategies are categorized, and their application and mechanisms in electrocatalytic reactions, including fuel cells and water electrolysis for hydrogen production are discussed in detail. Finally, persistent challenges related to high material cost, scalable production, and compositional homogenization are analyzed, while future research directions including low-PGM alloy design, green synthesis methodologies, and multi-scale computational modeling are discussed.

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

Corresponding author: Liu Hongxi, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, E-mail: liuhx@kust.edu.cn