

Mo掺杂柔性高熵合金析氧反应电催化性能研究

龚颖琪¹, 赵慧峰^{1,2}, 张涛³, 于海滨¹

(1. 华中科技大学 物理学院 武汉国家脉冲强磁场中心, 湖北 武汉 430074)

(2. 潍坊学院 物理与电子信息学院, 山东 潍坊 261061)

(3. 中国科学院 深圳先进技术研究院 碳中和技术研究所, 广东 深圳 518055)

摘要: 析氧反应 (oxygen evolution reaction, OER) 的动力学迟缓严重制约了水分解与金属-空气电池的实际应用效能。采用磁控溅射技术在碳布衬底上成功制备了系列CrFeCoNiMo_x (x=0, 0.2, 0.5, 1) 柔性高熵合金一体化电极, 系统研究了Mo掺杂量对其析氧反应电催化性能的影响。实验结果表明, 适量Mo掺杂能显著提升电极的OER活性, 其中CrFeCoNiMo_{0.5}表现最优, 达到10 mA/cm²电流密度仅需过电位212 mV, Tafel斜率为37.4 mV/dec, 且在100 mA/cm²高电流密度下稳定运行140 h未见明显衰减。通过XPS、TEM、原位拉曼等表征方法发现, Mo掺杂可有效调节Fe、Ni等3d金属的电子结构, 提高了其氧化态, 促进了电极表面非晶化重构, 增强了对反应中间体的吸附能力。结合密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的计算表明, Mo掺杂优化了反应路径, 降低了氧空位形成能垒。该研究为柔性高熵合金电极在能源转换领域的应用提供了实验依据与理论支持。

关键词: 高熵合金; 析氧反应; 高价态元素调控; DFT计算

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)09-2291-07

1 引言

氢能作为一种清洁、高效、可再生的能源载体,被认为是实现碳中和目标的重要解决方案^[1-2]。未来实现“零碳”规模化制备需要依赖于电解水技术^[3-4]。然而,阳极析氧反应(oxygen evolution reaction, OER)涉及四电子转移过程,动力学缓慢,过电位高,成为制约电解水效率的瓶颈^[5-7]。开发高效、稳定、低成本的OER电催化剂是当前研究的热点和难点^[8-13]。

高熵合金(high-entropy alloys, HEAs)由5种或更多主元组成^[14],凭借其高熵效应、晶格畸变效应、缓慢扩散效应以及“鸡尾酒效应”等独特性质^[15-21],在电催化领域展现出广阔的应用前景^[22-25]。这些特性使高熵合金具有可调的电子结构和丰富的活性位点,有利于催化反应的进行^[26-29]。

近年来的研究表明,引入高价态金属(如Mo)能够有效调节高熵合金中过渡金属的电子结构^[30],优化氧中间体的吸附自由能,从而显著提升OER性能^[31-33]。此外,以碳布为基底构建高熵合金材料,可充分利用其优良导电性、柔性结构及高比表面积等优势,协同增强催化活性和电极稳定性^[34-36]。

基于上述背景,本研究采用磁控溅射方法制备了

CrFeCoNiMo_x柔性高熵合金电极,系统研究了Mo掺杂对OER性能的调控机制。实验表明,适量Mo元素的引入可调节Fe/Ni位点的电子态,强化*OH吸附,促进表面非晶化,并降低OER关键中间体的能垒,从而提高催化效率。结合光谱表征与理论计算,进一步揭示了其内在作用机制,为高性能柔性高熵合金电极的理性设计提供了理论参考和实践路径。

2 实验

采用高真空电弧熔炼结合磁控溅射技术制备柔性高熵合金电极。首先,按目标原子比称取高纯度(≥99.9%)的Cr、Fe、Co、Ni、Mo金属原料,在DHL300型高真空电弧炉中反复熔炼(≥4次)获得成分均匀的铸锭,随后经线切割、打磨、抛光及清洗干燥,加工成表面洁净的磁控溅射靶材。采用PD400C-L型磁控溅射系统,在碳布衬底(carbon cloth, CC)上沉积CrFeCoNiMo_x (x=0, 0.2, 0.5, 1)高熵合金薄膜。优化沉积参数(真空环境 1×10^{-5} Pa, 溅射功率40 W, 沉积时间2 h)以确保薄膜均匀性和重现性。

利用D2 phaser型X射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)、Scios 2 DualBeam扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)、Talos F200X透射电子显微镜

收稿日期: 2025-09-22

基金项目: 国家“青年千人计划”; 中央高校基本科研业务费专项资金(2018KFYXKJC009)

作者简介: 龚颖琪, 女, 2004年生, 华中科技大学物理学院武汉国家脉冲强磁场中心, 湖北 武汉 430074, E-mail: u202210150@hust.edu.cn

(transmission electron microscope, TEM) 及 VG Microtech 2000 型 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 等技术对样品的晶体结构、表面形貌、元素分布和化学状态进行表征。并采用能量色散光谱 (energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS) 进行元素面分布分析, 保证元素的均匀性。

采用标准三电极体系, 以制备的样品作为工作电极, Hg/HgO 电极作为参比电极, 铂片作为对电极, 在 1 mol/L KOH 电解液中进行 OER 性能测试。通过 CHI 760E 电化学工作站进行线性扫描伏安 (linear sweep voltammetry, LSV)、电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 和循环伏安 (cyclic voltammetry, CV) 等测试, 评估催化剂的活性、动力学过程及稳定性。所有电位均换算为可逆氢电极 (reversible hydrogen electrode, RHE) 电位。

使用维也纳从头模拟软件包 (Vienna ab-initio simulation package, VASP) 进行第一性原理计算, 结合自旋极化的密度泛函理论和 Hubbard 模型, 采用投影增强波 (projector augmented wave, PAW) 方法和 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函, 并使用 $3 \times 3 \times 1$ 的 k 点配置进行几何优化。建立了四层原子的晶体结构, 采用特殊准

随机结构 (special quasirandom structure, SQS) 方法构建初始的 HEA 模型。基于实验上表面重构的表征结果, 在表面添加氧原子并与表面两层金属原子共同弛豫以模拟真实的催化过程, 力和总能量的收敛标准分别设定为 0.5 eV/nm 和 1×10^{-5} eV。

3 结果与讨论

3.1 样品制备

基于高机械柔韧性和优异导电性的综合优势, 本研究选用 CrFeCoNiMo_x 高熵合金体系构建高性能柔性电极。以柔性碳布作为三维多孔基底, 实现了合金材料的高均匀性沉积。通过磁控溅射技术成功制备出结构致密、原子级均匀的合金薄膜, 且薄膜与基底之间表现出优异的结合强度 (图 1a)。

为探究不同 Mo 掺杂的微观结构演变, 对系列样品进行了 X 射线衍射分析 (图 1b)。原始碳布呈现出典型的非晶态宽弥散峰, 而沉积后合金样品显示出微弱的衍射峰, 证实其结晶特性。

利用扫描电子显微镜对电极材料的表面形貌和薄膜均匀性进行系统表征 (图 1c、图 1d)。低倍图像显示碳纤维的三维网络结构在合金沉积后保持完整, 表明柔性骨架结构未受破坏。高倍图像显示合金层均匀包覆于纤维

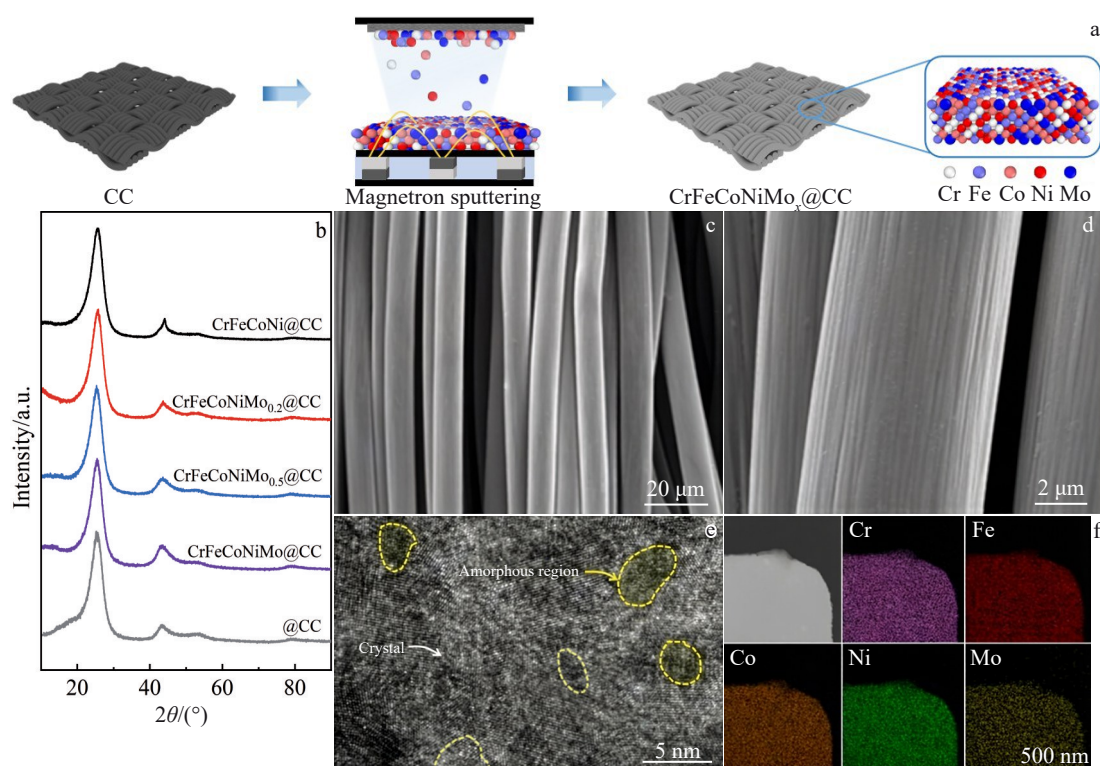


图1 磁控溅射制备示意图、CrFeCoNiMo_x的XRD图谱、纤维结构及均匀的合金涂层的SEM照片和晶态与非晶态区域的HRTEM照片及CrFeCoNiMo_{0.5}的HAADF-TEM图及相应的EDS面分布图

Fig.1 Schematic diagram of magnetron sputtering process (a); XRD patterns of CrFeCoNiMo_x HEAs (b); SEM images of fibrous structure and uniform alloy coating (c-d); HRTEM image of crystalline and amorphous regions (e); HAADF-TEM image of CrFeCoNiMo_{0.5} and corresponding EDS element maps of Cr, Fe, Co, Ni, and Mo (f)

表面,界面结合紧密,无裂纹或剥离现象,表明所制备薄膜具有优良的结构稳定性。

通过高分辨率透射电子显微镜 (high-resolution transmission electron microscope, HRTEM) 进一步观察 CrFeCoNiMo_{0.5} 样品的局部精细结构 (图 1e)。样品中同时存在有序晶区与无序非晶区,晶格条纹与无序区域相互交织,证实晶态-非晶态杂化结构的形成。

借助能量色散 X 射线光谱进行元素分布分析 (图 1f)。结果显示 Cr、Fe、Co、Ni 和 Mo 元素均匀分布在碳纤维表面,未观察到元素偏析或团聚现象。这种元素均匀分布特性有利于实现电子结构的协同调控,增强材料整体稳定性,同时确保 Mo 元素能够充分发挥其全局性结构调控作用。

综上,本研究通过磁控溅射技术在碳布基底上成功构建了柔性 CrFeCoNiMo_x 高熵合金电极,兼具优良的机械柔韧性和结构稳定性。

3.2 OER 电催化活性测试

为探究不同 Mo 掺杂 CrFeCoNiMo_x 之间的催化活性差异,使用标准的三电极系统在室温下 1 mol/L KOH 的电解质中对样品进行了电化学性能测试。

电化学测试表明 (图 2a), Mo 掺杂显著提升了 CrFeCoNi 基体的 OER 活性,且性能改善与 Mo 含量相关。考虑到电解水阳极反应的平衡电位为 1.23 V,本工作以达到 10 mA/cm² 电流密度所需的过电位为 OER 性能

评估标准。由 LSV 曲线 (图 2a) 可以得到, CrFeCoNiMo_{0.5} 具有最优性能,过电位仅为 212 mV,远低于未掺杂样品 (247 mV, $x=0$) 和过量掺杂样品 (257 mV, $x=1$)。同时, Tafel 斜率分析 (图 2b) 也显示 CrFeCoNiMo_{0.5} 具有最小的 Tafel 斜率 (37.4 mV/dec), 表明其具有更快的反应动力学过程。此外,测量不同扫速下非法拉第区间的循环伏安曲线,将双电层电容充电电流差值的一半 (Δj) 与扫速进行线性拟合,所得直线斜率即为双电层电容 (C_{dl}),可以用于评估电催化活性表面积 (ECSA)。结果显示 CrFeCoNiMo_{0.5} 具有最大的 C_{dl} 值,表明适量的 Mo 掺杂引入了更多的活性位点。电化学阻抗谱 (EIS) 测试结果以 Nyquist 图呈现 (图 2d), 其横坐标为阻抗实部 (Z'), 纵坐标为阻抗虚部 ($-Z''$), 半圆弧直径反映了电极表面的电荷转移电阻。测试进一步证实,该样品具有最小的电荷转移电阻,有利于反应过程中的电荷传输。上述各参数测试结果一致体现 CrFeCoNiMo_{0.5} 具有最优异的 OER 电催化性能。与文献报道的其他先进 OER 催化剂相比,本工作制备的 CrFeCoNiMo_{0.5} 在过电位和 Tafel 斜率方面也表现出明显的竞争优势 (图 2e)。

此外,稳定性也是评价电催化剂实际应用价值的关键指标。在 100 mA/cm² 高电流密度下连续测试 140 h 后, CrFeCoNiMo_{0.5} 电极的过电位仍然保持稳定 (图 2f), 展现了长期稳定性的潜力,使其在未来的能源转换和储存设备中具有重要的应用前景。

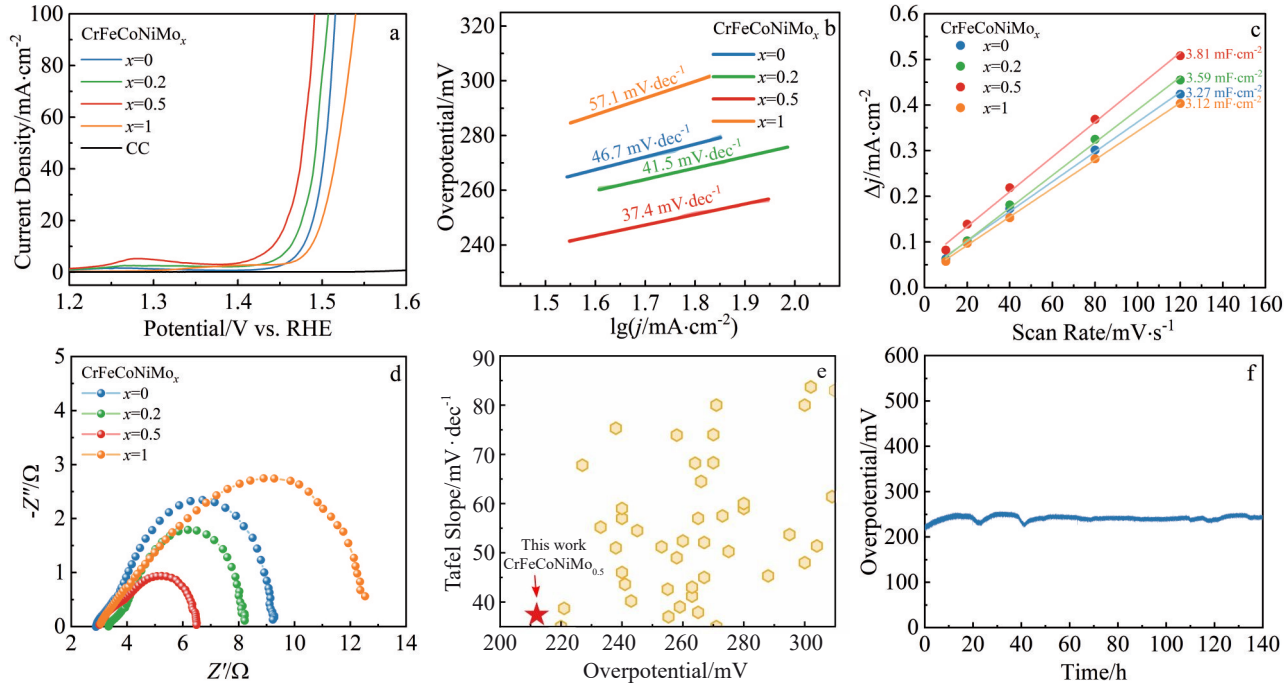


图2 CrFeCoNiMo_x 体系催化剂的 OER 性能

Fig.2 OER performance of CrFeCoNiMo_x catalyst series: (a) LSV polarization curves of CrFeCoNiMo_x; (b) Tafel slopes; (c) electrochemical double-layer capacitance (C_{dl}) measurements; (d) EIS analysis; (e) OER benchmarking of overpotential at 10 mA·cm⁻² and Tafel slope in 1.0 mol·L⁻¹ KOH; (f) stability test of CrFeCoNiMo_{0.5} at constant current density of 100 mA·cm⁻²

3.3 机理分析

为揭示电极在 OER 过程中的结构与电子演化,对反应后的样品进行了多种表征。

X 射线光电子能谱分析(图 3)显示,高熵合金材料中的 Cr 元素信号微弱,而 Fe、Co、Ni 和 Mo 元素出现高价状态。结合 EDS 定量数据分析,发现在碱性 OER 反应中,标准电极电位较低的 Cr 优先氧化溶解,触发了催化剂表面的动态重构,有助于催化剂体相向表面的转化,进一步促进了表层金属(如 Ni、Fe、Co)暴露并氧化为氧化物/氢氧化物^[37],从而优化了 OER 性能。值得注意的是,CrFeCoNiMo_{0.5} 在 M-O 处的峰面积占比最大,说明其表面金属氧化物参与反应的程度最高。通过对比发现,CrFeCoNiMo_{0.5} 中 Fe³⁺ 的结合能(712.66 eV)相较于 CrFeCoNi(712.32 eV)和 CrFeCoNiMo(712.58 eV)发生了正移,表明其具有更高的氧化态。类似的现象也存在于 Co 和 Ni 元素中。CrFeCoNiMo_{0.5} 的 Mo 3d_{5/2} 谱仅显示出 Mo⁶⁺ 价态(232.09 eV),表明 Mo 以最高价态存在。这些结果表明,Mo⁶⁺ 的引入有效调节了催化剂表面 3d 金属的电子结构,提升了其氧化态,从而优化了催化剂的电子结构。

SEM 及 HRTEM 分析(图 4)发现,OER 反应后材料

表面发生了显著的重构现象。CrFeCoNiMo_{0.5} 表面呈现出粗糙的微观结构,同时形成了大量的氧化物纳米纤维(图 4a),增加了其活性表面积。与重构前的 HRTEM 表征(图 1e)对比,高分辨率图像(图 4b)显示重构后的样品表面出现无序化倾向,非晶区域显著增加,选区电子衍射(selected area electron diffraction, SAED)图谱也呈现出弥散环特征,表明材料经历了非晶化转变^[38]。这种无序非晶区域能产生大量悬键和不饱和配位点,显著增强了电极的界面反应活性^[39],为 OER 反应提供了丰富的活性位点^[40-42]。此外,CrFeCoNiMo_{0.5} 样品在活化后表现出最显著的非晶化倾向,同时具有最优的性能。这表明,适量的 Mo 掺杂可以促进更彻底和更有利的表面重构,并且电化学活化诱导的表面非晶化程度越高,OER 性能提升越显著。

为了探究反应中间体的吸附行为,进行了甲醇氧化探针实验(图 5a~5d)。结果表明,不同 Mo 含量的电催化剂在甲醇氧化反应中的动力学展现出不同的情况。其中 CrFeCoNiMo_{0.5} 在加入甲醇+KOH 混合电解液后,电流密度随电位增加的速度最快,表明其表面对 *OH 的吸附能力最强^[43]。

通过原位拉曼光谱进一步研究了 OER 过程中间产

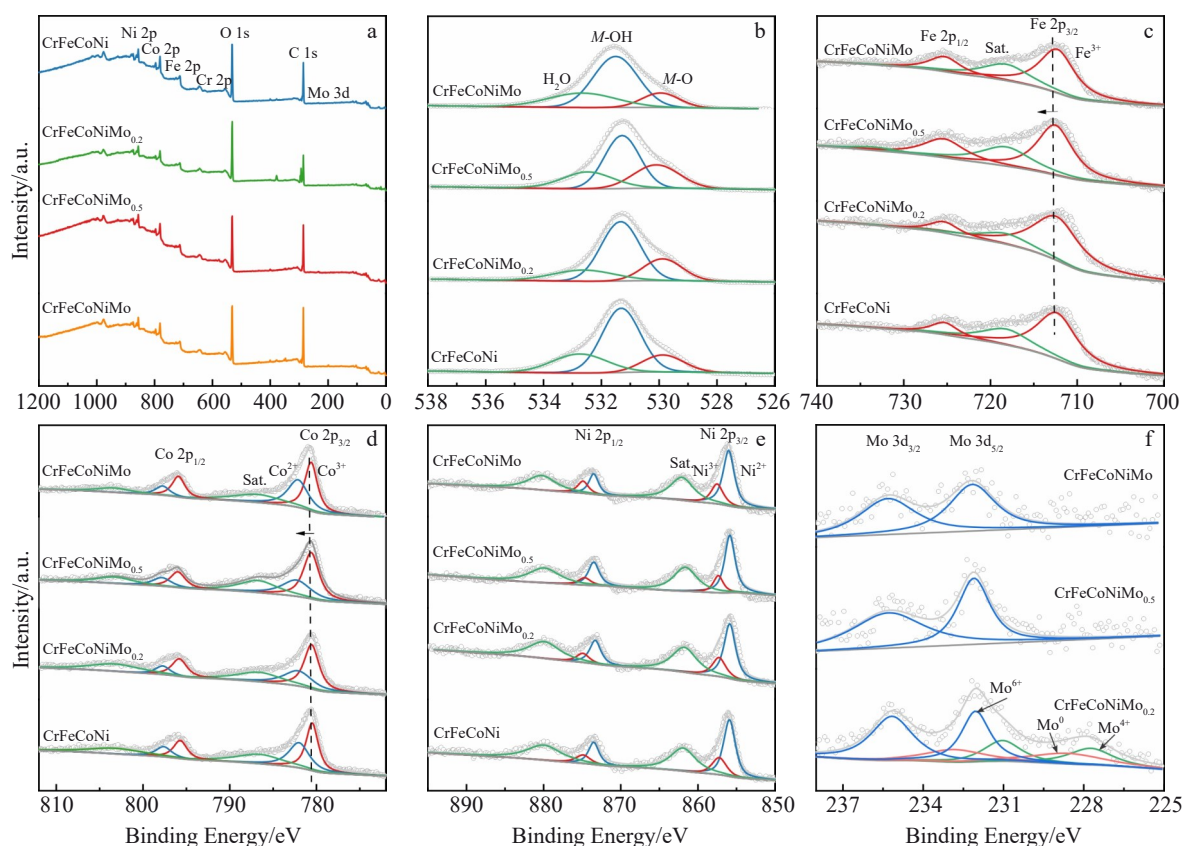


图 3 CrFeCoNiMo_x 体系催化剂 OER 反应后的高分辨 XPS 谱

Fig.3 High-resolution XPS spectra of CrFeCoNiMo_x catalysts after OER: (a) survey spectra, (b) O 1s, (c) Fe 2p, (d) Co 2p, (e) Ni 2p, and (f) Mo 3d

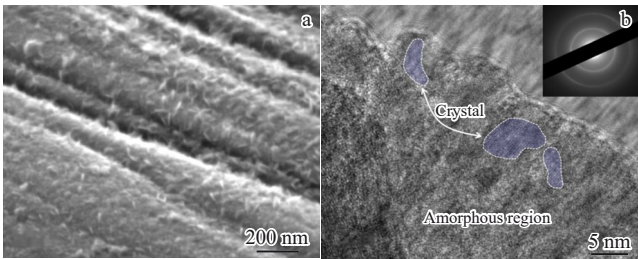


图4 CrFeCoNiMo_{0.5}表面氧化物的SEM照片和表面结构HRTEM分析

Fig.4 SEM image of surface oxides on CrFeCoNiMo_{0.5} (a) and HRTEM image of surface structure on CrFeCoNiMo_{0.5} (b)

物的演变情况(图5e~5h)。在低电压区间,拉曼光谱在400~600 cm⁻¹范围内出现宽峰,可依次分解为3个特征峰:分别对应于M-OOH中M-O的弯曲和伸缩振动模式以及M-OH中M-O的振动模式。在1068 cm⁻¹附近出现的电压依赖性峰被指认为μ-OO(超氧物种)^[44]。与未掺杂样品相比,Mo的引入使Mo-O峰和μ-OO峰显著增强,且在x=0.5时达到峰值,表明在催化过程中具有更强的中间体吸附能力,从而表现出更优异的催化性能。

3.4 理论计算分析

为进一步揭示Mo掺杂对CrFeCoNi基高熵合金提升OER活性的本质原因,采用密度泛函理论(density functional theory, DFT)进行了系统计算与分析。

理论计算进一步揭示了不同反应路径下的催化机理差异(图6d、6e)。在吸附演化机制(absorbate evolution mechanism, AEM)与晶格氧机制(lattice oxygen mechanism, LOM)中,CrFeCoNiMo_{0.5}电极均展现出最低过电位,表明其在两种路径下均具有最优的反应构型和电子环境。相比之下,LOM的动力学过程更为有利,其速率决定步为*O→*OO转变,对应过电位(η)仅为0.31 V,显著低于AEM。这一结果表明适量Mo掺杂不仅优化了过渡金属的电子结构,还有效降低了氧空位形成能,使得晶格氧更易参与反应,从而赋予材料在OER中更高的催化活性与动力学优势^[45]。

态密度(density of states, DOS)分析结果(图6c)进一步揭示了电子结构调控机制。图中纵坐标为以费米能级为基准的能量,由此对比不同样品所处的电子环境。ε_d和ε_p分别为金属元素的d带中心和氧元素的p带中心。Mo的引入使得过渡金属(Fe、Ni、Co)的d轨道中心发生偏移,缩小了O 2p与金属d轨道的能级差,增强了金属-氧相互作用,从而优化了反应中间体(*OH、*O、*OOH)的吸附强度^[46-47]。这与实验中XPS观察到的高价态Fe³⁺/Ni³⁺比例增加和原位拉曼检测到的高价态M-OOH生成过程高度一致。

综上,理论计算表明适量Mo掺杂能降低关键反应能垒、促进氧空位形成以及调控电子结构,显著提升了

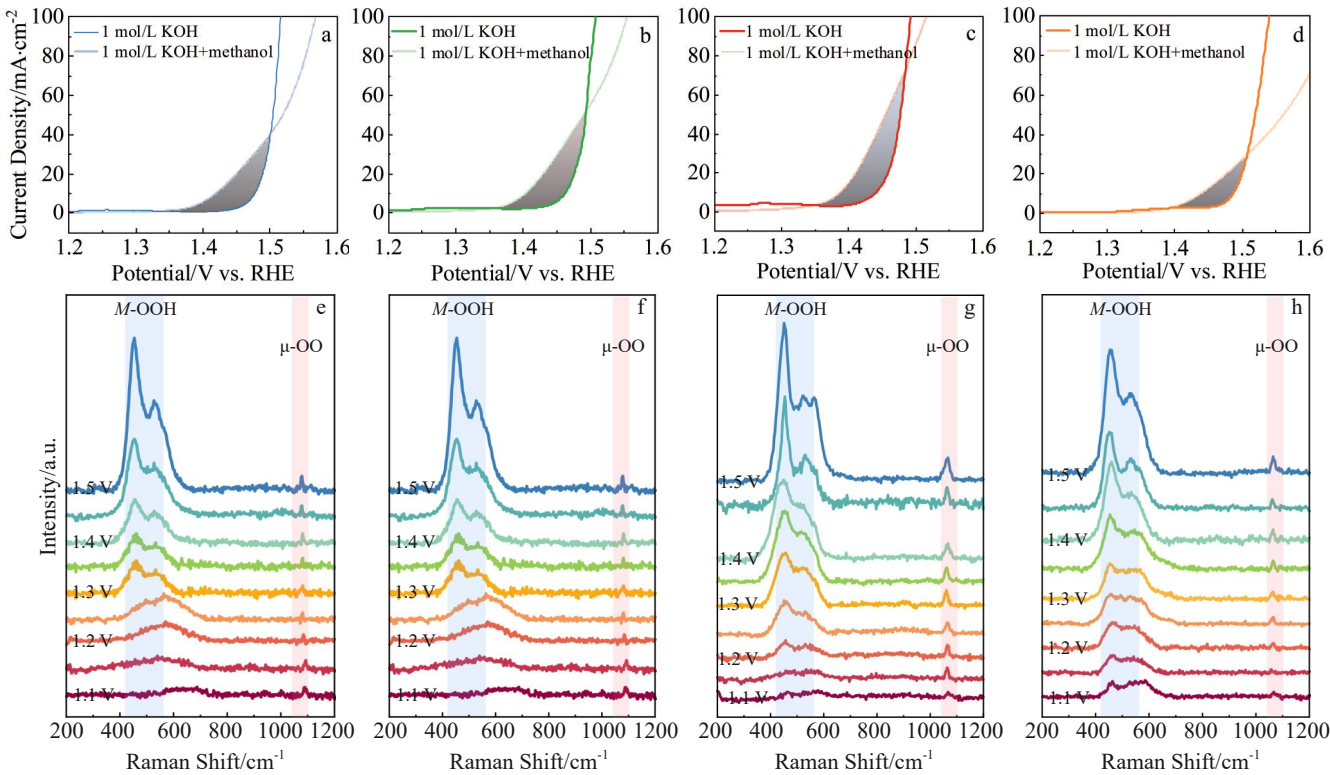


图5 CrFeCoNi、CrFeCoNiMo_{0.2}、CrFeCoNiMo_{0.5}和CrFeCoNiMo在含甲醇和不含甲醇的KOH中的LSV极化曲线以及原位拉曼测试分析

Fig.5 LSV curves in KOH with/without methanol (a – d) and in-situ Raman analyses (e – h) of CrFeCoNi (a, e), CrFeCoNiMo_{0.2} (b, f), CrFeCoNiMo_{0.5} (c, g), and CrFeCoNiMo (d, h)

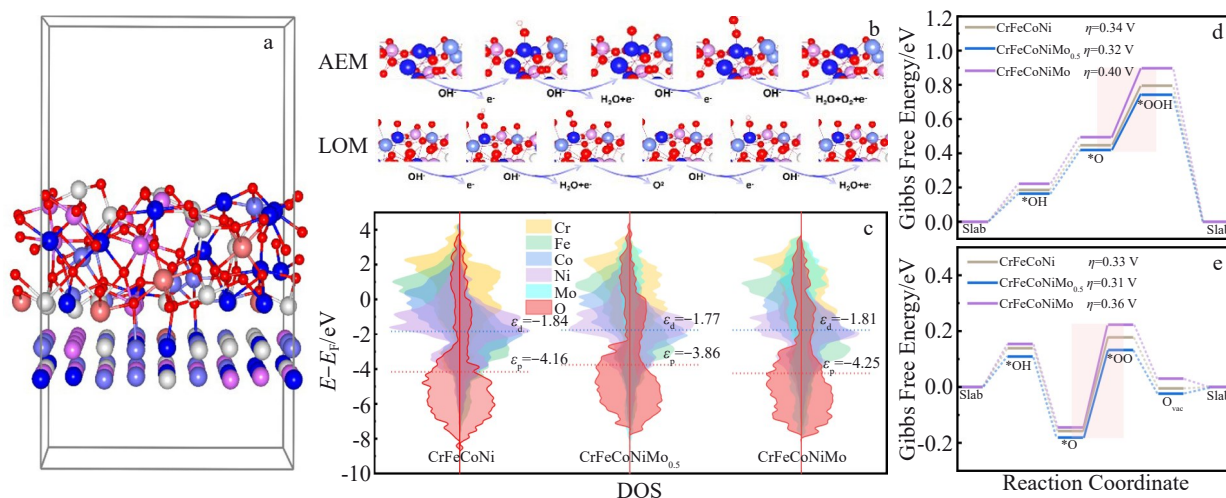


图6 CrFeCoNiMo_{0.5}催化剂的结构模型、AEM和LOM路径示意图以及CrFeCoNi、CrFeCoNiMo_{0.5}、CrFeCoNiMo的投影态密度在AEM和LOM路径下OER的吉布斯自由能图

Fig.6 Structural model of CrFeCoNiMo_{0.5} (a); schematics of AEM and LOM pathways (b); projected density of states (c) and Gibbs free energy diagrams for OER via AEM (d) and LOM (e) on CrFeCoNi, CrFeCoNiMo_{0.5} and CrFeCoNiMo

CrFeCoNi基高熵合金的OER活性,为实验结果提供了坚实的理论支持。

本工作不仅提出了一种高性能柔性电催化电极的设计策略,也为理解和调控高熵合金电催化材料的反应机理提供了新思路,对推动高效清洁能源转化技术的发展具有重要意义。

4 结论

1)通过磁控溅射技术成功制备了Mo掺杂的CrFeCoNiMo_x柔性高熵合金电极,系统研究了其在析氧反应中的电催化性能与机理。研究表明,适量的Mo掺杂能够显著提升材料的催化活性与稳定性,其中CrFeCoNiMo_{0.5}表现出最优性能,达到10 mA/cm²电流密度所需的过电位仅为212 mV, Tafel斜率为37.4 mV/dec,同时还具有最大的C_{dl}值和最小的转移电阻,且在100 mA/cm²高电流密度下稳定运行140 h未见明显衰减。

2)Mo掺杂的作用机制主要包括调控电子结构、促进表面结构重构以及优化反应路径。XPS、TEM和原位拉曼等表征手段表明,Mo⁶⁺的引入调节了Fe、Ni等3d金属的电子结构,提升了其氧化态,促进了电极表面非晶化重构,增强了对反应中间体的吸附能力。此外,理论计算进一步证实,适量Mo的引入有效降低了反应能垒,有利于氧空位的形成,增加了晶格氧机制(LOM)的反应动力学优势。

参考文献 References

- [1] De Luna P, Hahn C, Higgins D *et al. Science*[J], 2019, 364(6438): eaav3506
- [2] Chu S, Majumdar A. *Nature*[J], 2012, 488(7411): 294
- [3] Liu X, Guo R T, Ni K *et al. Advanced Materials*[J], 2020, 32(40): 2001136

- [4] Wu Q, Gao Q P, Shan B *et al. Acta Physico-Chimica Sinica*[J], 2023, 39(12): 2303012
- [5] Li H L, Wang Y Y, Liu C M *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2022, 47(48): 20718
- [6] Zhang Y, Dai W J, Zhang P F *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 868: 159064
- [7] Wu Y Z, Zhao Y Y, Zhai P L *et al. Advanced Materials*[J], 2022, 34(29): 2202523
- [8] Ou Y Q, Twight L P, Samanta B *et al. Nature Communications*[J], 2023, 14: 7688
- [9] Tao H B, Xu Y H, Huang X *et al. Joule*[J], 2019, 3(6): 1498
- [10] Chung D Y, Lopes P P, Martins P F B D *et al. Nature Energy*[J], 2020, 5(3): 222
- [11] Zhang N, Feng X B, Rao D W *et al. Nature Communications*[J], 2020, 11: 4066
- [12] Zhou T T, Cao Zhen, Tai X S *et al. Polymers*[J], 2022, 14(8): 1510
- [13] Wu Q, Li J, Wu T W. *ChemElectroChem*[J], 2019, 6(7): 1996
- [14] Lu Yidi(鲁一荻), Zhang Xiaoyong(张骁勇), Hou Shuo(侯硕) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(1): 333
- [15] Liu Yuan(刘源), Chen Min(陈敏), Li Yanxiang(李言祥) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(9): 1602
- [16] Feng Li(冯力), Wang Mengqi(王梦琪), Zhao Yanchun(赵燕春) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(1): 85
- [17] Guo Z H, Shen X Y, Liu F *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 960: 170739
- [18] Moniri S, Yang Y, Ding J *et al. Nature*[J], 2023, 624(7992): 564
- [19] He Q F, Wang J G, Chen H A *et al. Nature*[J], 2022, 602(7896): 251
- [20] Chen X F, Wang Q, Cheng Z Y *et al. Nature*[J], 2021, 592(7856): 712
- [21] Wang H, Yang P Y, Zhao W J *et al. Nature Communications*[J],

- 2024, 15: 6782
- [22] Varalakshmi S, Appa R G, Kamaraj M *et al. Journal of Materials Science*[J], 2010, 45(19): 5158
- [23] Han M, Wang C H, Zhong J *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2022, 301: 120764
- [24] Cui Y F, Jiang S D, Fu Q *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2023, 33(50): 2306889
- [25] Zhao H F, Li L, Zhang T *et al. Science Advances*[J], 2025, 11(28): eadx6121
- [26] Ren J T, Chen L, Wang H Y *et al. Chemical Society Reviews*[J], 2023, 52(23): 8319
- [27] Batchelor T A A, Pedersen J K, Winther S H *et al. Joule*[J], 2019, 3(3): 834
- [28] Zhang T, Zhao H F, Wang K Y *et al. Materials Futures*[J], 2023, 2(4): 045101
- [29] Zhao H F, Yao J Q, Wang Y S *et al. Advanced Science*[J], 2024, 11(36): 2404095
- [30] Li Yuan(李 远), Yang Zhong(杨 忠), Duan Hongbo(段洪波) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(1): 95
- [31] Antink W H, Lee S, Lee H S *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2024, 34(1): 2309438
- [32] Zhang B, Wang L, Cao Z *et al. Nature Catalysis*[J], 2020, 3(12): 985
- [33] He R, Yang L L, Zhang Y *et al. Energy Storage Materials*[J], 2023, 58: 287
- [34] Dou N N, Qu J Y. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*[J], 2021, 413(3): 813
- [35] Xie M K, Xiao X, Wu D J *et al. Nano Research*[J], 2024, 17(6): 5288
- [36] He X M, Zhang Z Q, Jiang X W *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2024, 1004: 175874
- [37] Ma P Y, Zhang S C, Zhang M T *et al. Science China Materials*[J], 2020, 63(12): 2613
- [38] Wu W H, Shen B, Zhai J W *et al. Applied Physics Letters*[J], 2019, 115(2): 021903
- [39] Bai L, Wen X D, Guan J Q. *Materials Today Energy*[J], 2019, 12: 311
- [40] Xu D Y, Stevens M B, Rui Y *et al. Electrochimica Acta*[J], 2018, 265: 10
- [41] Yin Z Z, He R Z, Zhang Y C *et al. Journal of Energy Chemistry*[J], 2022, 69: 585
- [42] Gao L K, Cui X, Sewell C D *et al. Chemical Society Reviews*[J], 2021, 50(15): 8428
- [43] Huang W Z, Xu K Y, Liang L C *et al. Chemical Engineering Science*[J], 2024, 292: 119991
- [44] Wang H Y, Hung S F, Hsu Y Y *et al. The Journal of Physical Chemistry Letters*[J], 2016, 7(23): 4847
- [45] Liu H, Li X N, Peng C L *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2020, 8(26): 13150
- [46] Kuang S F, Pi Z G, Li X W *et al. Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2025, 679: 296
- [47] Wang S H, Jiang Q, Ju S H *et al. Nature Communications*[J], 2022, 13: 6650

Electrocatalytic Oxygen Evolution Performance of Mo-Doped Flexible High-Entropy Alloys

Gong Yingqi¹, Zhao Huifeng^{1,2}, Zhang Tao³, Yu Haibin¹

(1. Wuhan National High Magnetic Field Center, School of Physics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

(2. School of Physics and Electronic Information, Weifang University, Weifang 261061, China)

(3. Institute of Technology for Carbon Neutrality, Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

Abstract: The intrinsically sluggish kinetics of the oxygen evolution reaction (OER) severely restricts the practical efficiencies of water splitting and metal-air batteries. In this research, a series of flexible CrFeCoNiMo_x ($x=0, 0.2, 0.5, 1$) high-entropy alloy (HEA) monolithic electrodes were directly fabricated on carbon cloth by magnetron sputtering, and the influence of Mo doping content on their OER electrocatalytic performance was investigated. The results show that the appropriate Mo doping can significantly enhance the OER activity of the electrode. Among the prepared electrodes, CrFeCoNiMo_{0.5} exhibits the highest catalytic activity, delivering a current density of 10 mA/cm² at an overpotential of only 212 mV with a Tafel slope of 37.4 mV/dec. Moreover, the electrode operates stably at 100 mA/cm² for 140 h without noticeable degradation. XPS, TEM and in-situ Raman analyses reveal that Mo doping tailors the electronic structure of 3d metals (Fe, Ni), elevates their oxidation states and promotes surface amorphization/reconstruction, thereby strengthening the adsorption of reaction intermediates. Density functional theory (DFT) calculations further demonstrate that Mo doping optimizes the reaction pathway and lowers the energy barrier for oxygen-vacancy formation. These findings provide both experimental evidence and theoretical support for the application of flexible HEA electrodes in advanced energy-conversion devices.

Key words: high-entropy alloy; oxygen evolution reaction; high-valence-element regulation; DFT calculation

Corresponding author: Yu Haibin, Ph. D., Professor, Wuhan National High Magnetic Field Center, School of Physics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, P. R. China, E-mail: haibinyu@hust.edu.cn; Zhao Huifeng, Ph. D., School of Physics and Electronic Information, Weifang University, Weifang 261061, P. R. China, E-mail: hf_zhao@foxmail.com