

多主元合金熵工程调控实现安培级全解水

顾雨彤, 王雪倩, 姜顺达, 杨绎原, 贾 喆, 沈宝龙

(东南大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 211189)

摘 要: 高性能贵金属电解水催化材料成本高昂、原子利用率低、界面稳定性不足及制备工艺复杂等问题严重制约其规模化应用。因此, 开发低成本低能耗长寿命电解水催化材料迫在眉睫。本工作通过碳热冲击策略在碳纤维上快速合成 10 nm 超细 FeCoNiCrPt 高熵合金 (HEA) 纳米颗粒。结果表明, 在碱性介质中达到 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 析氢反应 (HER) 和 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 析氧反应 (OER) 的电流密度, 分别仅需 34 和 264 mV 的过电位。此外, FeCoNiCrPt 样品分别作为阳极和阴极在碱性电解槽中进行全水解反应, 仅 1.53 V 即可实现 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度且稳定工作超过 100 h。碳热冲击策略以简单通用的方式, 快速合成分散性良好的 HEA 纳米颗粒, 为开发低成本、高稳定性的全解水催化剂提供了新途径。

关键词: 碳热冲击法; 高熵合金; 析氢反应; 析氧反应; 高稳定性

中图分类号: O643.36; TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)09-2298-08

1 引言

氢能因其清洁无污染的特性, 被视为最具发展前景的能源载体之一, 对于推动能源结构转型以及实现“碳中和”目标具有重要意义^[1-4]。由可再生能源驱动的电催化水分解, 因其环境友好性和可直接生产高纯度氢气的优势, 被认为是极具潜力的制氢途径^[5-7]。该过程包含两个半反应: 析氢反应 (hydrogen evolution reaction, HER) 和析氧反应 (oxygen evolution reaction, OER)。然而这两个反应动力学缓慢, 电解过程需要较高的过电位, 严重制约整体能量转换效率^[8-11]。此外, 在安培级大电流密度下的长期运行对催化剂材料的结构稳定性提出了严峻挑战, 这与金属玻璃等非晶材料在热-力耦合载荷下的蠕变行为在物理机制上存在相似性^[12]。因此, 开发高效稳定的双功能电催化剂, 以降低 HER 和 OER 的反应能垒, 对电解水制氢大规模应用至关重要^[13-14]。

尽管铂基合金、Ir/Ru 基氧化物等贵金属材料被视为优异的 HER 和 OER 电催化剂^[15-16], 但其高成本和低储量严重制约了大规模工业应用^[17]。近年来, PtCo 合金在燃料电池氧还原反应中表现出优异的催化活性和稳定性, 成为研究热点^[18]。为解决这一问题, 研究者致力于开发储量丰富的过渡金属 (如 Fe、Co、Ni、Cr) 作为替代催化剂^[19-22]。例如, $\text{MN}_x\text{O}_{4-x}$ 配位结构被证实是提升氧还原和析氧双功能催化性能的有效策略^[23]。研究表明, 多元过渡金属合金中元素间的协同效应可显著优化反应中间体

的吸附行为, 从而提升催化性能: 例如, $\text{NiMo}^{[24]}$ 、 $\text{NiCu}^{[25]}$ 等二元体系可有效促进 HER 过程中的氢吸附, 而 $\text{FeNi}^{[26]}$ 、 $\text{FeCo}^{[27]}$ 、 $\text{FeCoNi}^{[28]}$ 等体系则对 OER 表现出增强的活性。因此, 将微量贵金属与过渡金属合金化, 不仅可保留高活性特性, 还能大幅降低催化剂成本^[29-30]。

高熵合金 (high-entropy alloys, HEAs), 又称多主元合金, 凭借其独特的高熵效应、晶格畸变效应、迟滞扩散效应及多元素协同的“鸡尾酒效应”, 在电催化领域展现出极大的潜力^[31-37]。其单相固溶体结构因多组分原子尺寸差异引发的显著晶格畸变, 可暴露丰富活性位点并优化电子结构, 从而显著提升催化性能^[38-39]。非晶合金中动态弛豫行为的研究表明, 其力学响应与微观结构缺陷 (如准点缺陷) 的演化密切相关^[40]。然而, 传统制备方法 (如化学气相沉积) 常因高温长时间处理引发元素偏析或氧化, 且复杂工艺制约了材料设计的灵活性^[41]。

碳热冲击法作为一种新兴的纳米材料合成策略, 其核心优势在于通过超快升降温动力学过程, 极大抑制高温下元素扩散导致的相分离, 从而实现了多元素原子级的均匀混溶, 并能够精准调控纳米颗粒的尺寸与分布^[42]。Yao 等^[43]证实碳热冲击法可在 55 ms 内将多金属前驱体转化为碳纤维负载的均匀 HEA 纳米颗粒。碳热冲击法在合成 HEA 纳米颗粒方面显示出巨大的前景, 如用于高效再生催化剂^[44], 实现纳米催化剂连续宏量制备^[45], 精准调控材料的晶体结构与电子结构等^[46]。然而, 很少有使

收稿日期: 2025-09-27

基金项目: 国家自然科学基金 (52231005); 国家自然科学基金青年科学基金 (52201174); 国家自然科学基金面上项目 (52571182); 江苏省自然科学基金重点基金 (BK20253026); 江苏省自然科学基金青年基金 (BK20220858)

作者简介: 顾雨彤, 女, 2001 年生, 硕士, 东南大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 211189, E-mail: gyt20010901g@163.com

用此方法的双功能催化(HER/OER)HEA设计体系,特别是低成本过渡金属为主、微量贵金属增效的组分策略。此外,电催化过程中纳米颗粒易受碱腐蚀及气泡冲击而脱落,导致催化剂在整体水分解中稳定性下降。

针对当前高熵合金电催化剂在双功能电解水领域中的应用问题,本研究拟采用碳热冲击方法在碳布载体上高效构筑FeCoNiCrPt五元高熵合金纳米颗粒催化剂。利用碳热冲击过程中超快速升降温的特点,抑制多金属元素氧化及相分离,实现纳米颗粒的均匀分散和高熵固溶体结构构建;同时通过Fe、Co、Ni、Cr等过渡金属与微量Pt元素之间的协同作用,调控催化剂表面电子结构和活性位点分布,以提升HER和OER反应动力学过程。此外,依托高熵合金独特的多主元协同效应以及碳布载体优异的导电性和结构支撑作用,进一步增强催化剂在碱性电解水环境中的结构稳定性和服役耐久性。本研究旨在探索一种高效、经济且易于规模化的高熵合金催化剂制备策略,为开发低贵金属用量、高活性和高稳定性的双功能电解水催化材料提供新的设计思路和理论依据。

2 实验

实验原材料为:六水合氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,纯度99%)、六水合氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,AR)、六水合氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,AR)、六水合氯化铬($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,AR)、氢氧化钾(KOH,95%)均购自上海麦克林生化科技有限公司,六水合氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,ACS)购自上海阿拉丁生化科技有限公司,乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$,AR)购自国药集团化学试剂有限公司,碳布(WOS1011)购自晟尔诺能源商城,WOS1011型碳布具有高导电性($<5\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$),有利于纳米颗粒的高密度、均匀负载,并促进电子传输与气泡释放。

实验与检测设备为:多功能超声波清洗机(深圳歌能清洗设备有限公司,GS-020A),真空干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司,DZF-6012),焦耳加热装置(合肥原位科技,CIS-JH-V4.0.0),电化学工作站(美国Gamry电化学仪器公司,Interface 1000/1010),场发射扫描电子显微镜(德国Zeiss,Ultra PLUS),高分辨透射电子显微镜(赛默飞世尔科技有限公司,Talos F200X),X射线衍射仪(德国Bruker公司,D8-Discover),X射线光电子能谱仪(赛默飞世尔科技有限公司,Thermo Scientific K-Alpha),红外光谱仪(法国HORIBA Scientific,XploRA Plus),拉曼光谱仪(英国Oxford Instruments,alpha300 Access)

将氯化铁、氯化钴、氯化镍、氯化铬和氯铂酸溶解在50 mL乙醇溶液中,使Fe、Co、Ni、Cr的盐浓度为0.2 mol/L,Pt的盐浓度为0.1 mol/L,混合后的溶液超声1 h。然后碳布浸泡在金属盐溶液中30 min,取出碳布放在真空干燥箱中,在60 °C下的真空中干燥12 h,以确保

碳布中的乙醇完全蒸发。

将干燥后的碳布在惰性气体Ar气氛下冲击,冲击时间为1 s,冲击电流为400 A,冲击温度为1100 °C,得到FeCoNiCrPt高熵合金纳米颗粒。通过预实验及相关文献确定参数^[47]。为了系统地揭示FeCoNiCrPt五元高熵合金中各组分的协同作用,设计并合成了一系列对比样品:FeCoNi(三元过渡金属基底)、FeCoNiCr(在基底中加入Cr以探究其对稳定性的影响)、FeCoNiPt(在基底中加入Pt以单独考察贵金属的增效作用)。通过这一系列从三元到五元的对比,可以清晰地评估元素种类增加以及特定元素(Cr和Pt)引入对催化性能的贡献。

借助于场发射扫描电镜、X射线衍射仪、透射电镜以及X射线光电子能谱仪等对产物进行形貌和结构及微区成分分析,使用红外光谱仪和拉曼光谱仪测试电解水的过程中官能团的吸附脱附。

电化学测试在200 mL 1 mol/L KOH水溶液中进行。采用标准的三电极体系,以裁剪为0.3 cm×1 cm的试样为工作电极(测试面积为0.3 cm²),石墨棒为对电极,Hg/HgO电极为参比电极。线性扫描伏安(linear sweep voltammetry, LSV)曲线是以5 mV·s⁻¹的扫描速率进行测试的。Tafel斜率值从LSV曲线上的线性区计算获得。电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)曲线是分别在不同的HER和OER过电位下测试获得的,扫描范围均为100 kHz~0.01 Hz。循环伏安(cyclic voltammetry, CV)曲线是HER在0.265~0.365 V的范围内,OER在0.815~0.915 V的范围内,分别以不同扫描速率(20、40、60、80、100 mV·s⁻¹)测试获得的,并计算得到双电层电容值(C_{dl})。全解水LSV曲线的测试是采用双电极体系,同时使用FeCoNiCrPt高熵合金纳米颗粒为阴极和阳极。电催化剂稳定性的测试是采用恒电流法,在10 mA·cm⁻²的电流密度下连续运行100 h获得的。

3 结果与讨论

3.1 FeCoNiCrPt高熵合金的形貌与结构

图1a~1c的扫描电子显微镜(SEM)图像展示了碳布基底上负载的FeCoNiCrPt高熵合金纳米颗粒在不同放大倍数下的整体形貌,纳米颗粒在碳纤维实现高密度均匀负载,且无明显团聚。

进一步通过TEM进行揭示合金的微观结构,图1d和图1e为高分辨透射电镜(HRTEM)图片及其对应的选区电子衍射(SAED)花样。HRTEM图像中测量的晶格条纹间距为0.127 nm,该值对应于面心立方(fcc)结构的(220)晶面间距。SAED花样呈现多个衍射环,可清晰地标定为fcc相的(111)、(200)、(220)、(311)和(331)晶面族。对图1f中红框区域进行快速傅里叶变换(fast Fourier transform, FFT)分析及相应的反傅里叶变换(inverse fast

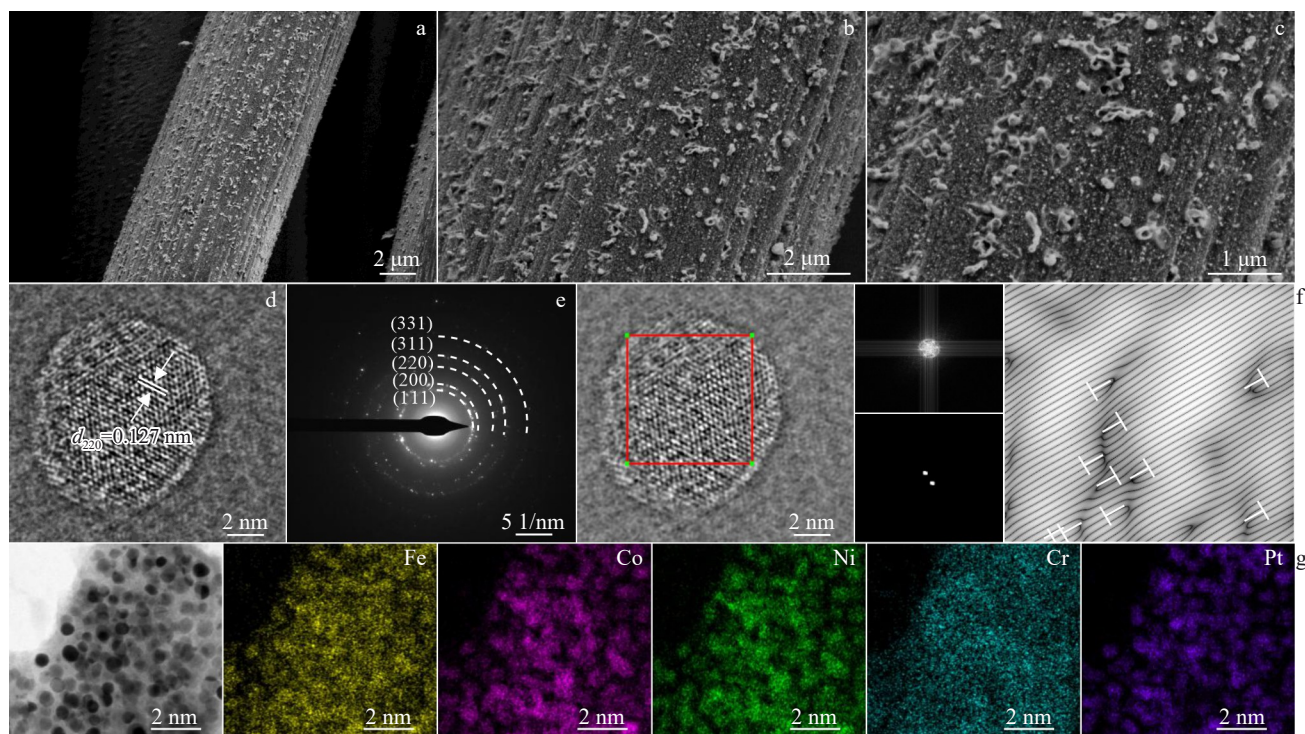


图1 FeCoNiCrPt样品不同放大倍数的SEM图、HRTEM图、SAED花样、红色方框部分的FFT及IFFT图像和HAADF-STEM图像及相应元素分布图

Fig.1 SEM images at different magnifications (a–c), HRTEM image (d), SAED pattern (e), FFT and IFFT images of the region in the red box (f), and HAADF-STEM image and corresponding elemental distribution maps (g) of FeCoNiCrPt sample

Fourier transform, IFFT)处理, IFFT图像揭示了显著的晶格畸变特征,主要表现为连续的晶格弯曲以及高密度的位错缺陷。这些结构缺陷的存在表明合金内部存在强烈的晶格畸变,导致其处于高能量状态。同时缺陷中心可作为潜在的高效催化活性位点,通过优化局域电子结构和降低反应中间体的吸附能垒,有望显著提升电催化反应动力学。最后,高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscope, HAADF-STEM)结合EDS元素面分布(图1g)可见Fe、Co、Ni、Cr和Pt 5种元素在单个HEA纳米颗粒内均匀分布,未观察到明显的元素偏析或相分离现象。这证明成功合成了具有单相固溶体特征的FeCoNiCrPt高熵合金纳米颗粒,且多元素协同作用有望提高催化活性。

图2a展示了通过碳热冲击法制备的FeCoNiCrPt高熵合金纳米颗粒负载于碳布基底上的X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)图谱。图中位于 25.8° 的衍射峰可归属为碳布载体。在 42.4° 、 49.1° 和 71.8° 处的3个衍射峰,分别对应于fcc结构的(111)、(200)和(220)晶面族。这些衍射峰与PDF#04-0802对应,证实了FeCoNiCrPt高熵合金纳米颗粒成功形成了单相fcc固溶体结构,这与选区电子衍射标定的结果一致。相较于标准卡片,合金特征峰均向更高 2θ 角度偏移。这一现象可归因于高熵合金的晶

格畸变效应,Fe、Co、Ni、Cr原子进入fcc固溶体,导致晶格常数收缩。

通过X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)对FeCoNiCrPt高熵合金纳米颗粒催化剂的元素组成与化学态进行表征。位于708.78、711.68和714.08 eV的特征峰分别归属于 Fe^0 2p_{3/2}、 Fe^{2+} 2p_{3/2}和 Fe^{3+} 2p_{3/2}(图2b),其卫星峰位于717.18 eV。该谱图表明Fe同时存在金属态(Fe^0)与氧化态($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)。Co 2p XPS也显示出金属态和氧化态的共存。在778.48 eV(Co^0 2p_{3/2})、781.08 eV(Co^{3+} 2p_{3/2})和782.78 eV(Co^{2+} 2p_{3/2})处出现特征峰,787.08 eV处为卫星峰,证实Co呈金属-氧化物混合态。853.58 eV(Ni^0 2p_{3/2})和856.28 eV(Ni^{2+} 2p_{3/2})双峰结构及861.88 eV卫星峰,说明Ni存在零价与二价氧化态。574.58(Cr^0)和576.78(Cr^{3+}) eV峰证实Cr的金属态与三价氧化态共存;71.98 eV、75.18 eV双峰(Pt^0 4f_{7/2})及73.18 eV、76.58 eV双峰(Pt^{2+} 4f_{7/2})表明Pt以金属态为主导,伴生少量二价氧化物。所有金属组分均检测到显著零价态信号,证实高熵合金纳米颗粒形成金属固溶体,各元素伴随的高价态氧化物峰主要源于碳热冲击过程中表界面的轻微氧化,这为成功构建FeCoNiCrPt高熵合金固溶体提供了关键化学态证明。

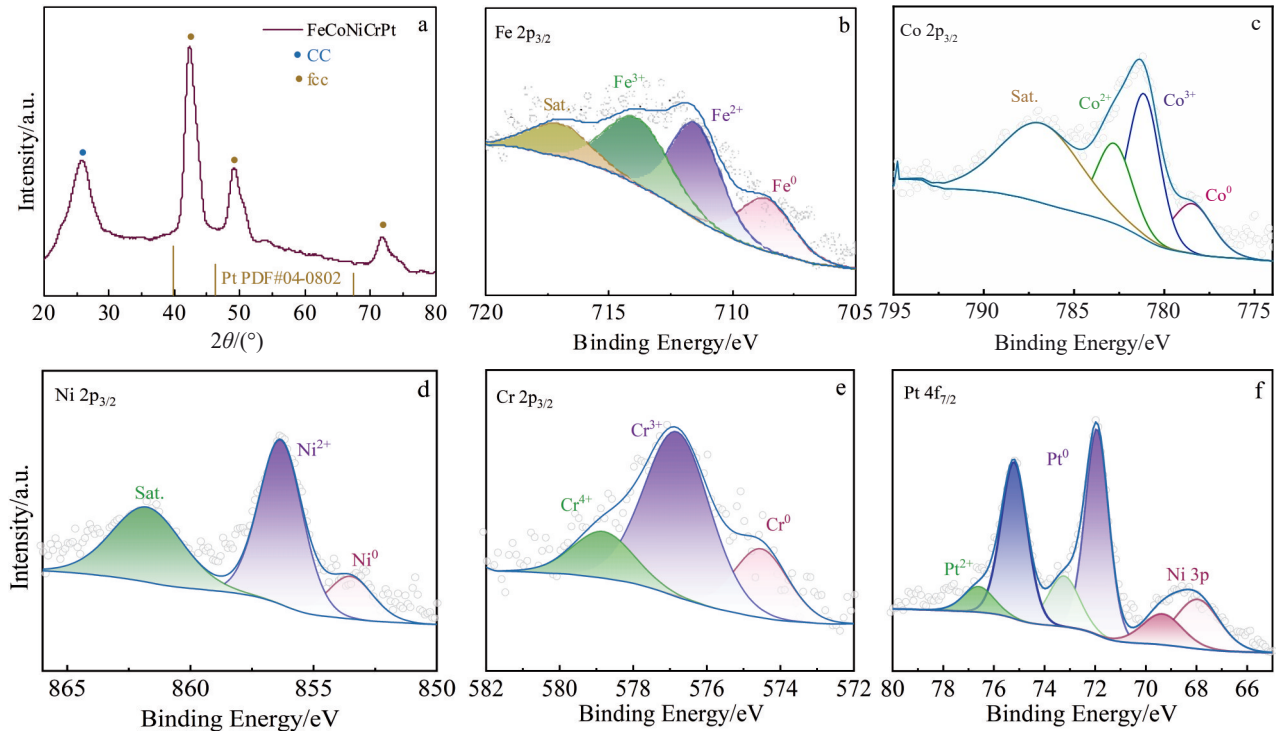


图2 FeCoNiCrPt样品的XRD图谱以及Fe 2p、Co 2p、Ni 2p、Cr 2p和Pt 4f的XPS图
Fig.2 XRD pattern of FeCoNiCrPt sample (a); XPS spectra of Fe 2p (b), Co 2p (c), Ni 2p (d), Cr 2p (e), and Pt 4f (f)

3.2 FeCoNiCrPt高熵合金的电催化析氢性能

通过标准三电极体系在碱性电解质中评估了FeCoNiCrPt高熵合金纳米颗粒催化剂析氢反应的性能。图3a给出了FeCoNi、FeCoNiCr、FeCoNiPt和FeCoNiCrPt的极化曲线。FeCoNiCrPt在10 mA·cm⁻²时,过电位为34 mV,催化活性最高,明显低于FeCoNi(196 mV)、FeCoNiCr(221 mV)和FeCoNiPt(49 mV)。此外,FeCoNiCrPt在100和1000 mA·cm⁻²对应的过电位分别为89和250 mV。因此,随着合金中元素种类从3种增加到5种,各元素的含量相应降低。这种元素含量降低的趋势同时伴随着催化活性的增强,表明高熵合金中各元素间的协同效应有效提升了催化剂的活性。图3b展示了塔菲尔(Tafel)斜率,以进一步探究FeCoNiCrPt高熵合金纳米颗粒催化剂在碱性条件下的反应动力学。FeCoNiCrPt的Tafel斜率最低,为40.1 mV·dec⁻¹,低于FeCoNi(181.8 mV·dec⁻¹)、FeCoNiCr(147.7 mV·dec⁻¹)和FeCoNiPt(67.6 mV·dec⁻¹),这表明该催化剂具有良好的析氢反应动力学。

根据图3c阻抗谱经Zview软件拟合后分析,FeCoNiCrPt的电荷转移电阻(R_{ct})为2.5 Ω 。相较于FeCoNi(2.7 Ω)、FeCoNiCr(2.6 Ω)和FeCoNiPt(3.2 Ω),该催化剂表现出较低的阻抗值,这主要归因于其纳米颗粒表面存在大量缺陷,从而促进了电子转移。如图3g所示,双电层电容(C_{dl})与催化剂的电化学活性表面积(ECSA)密切相关。通过在20~100 mV·s⁻¹扫描速率下的

循环伏安法计算得出ECSA。FeCoNiCrPt的 C_{dl} 值为141.05 mF·cm⁻²,超过了FeCoNi(102.40 mF·cm⁻²)、FeCoNiCr(55.01 mF·cm⁻²)和FeCoNiPt(133.16 mF·cm⁻²),表明该样品暴露的活性位点数量最多。

3.3 FeCoNiCrPt高熵合金的电催化析氧性能

FeCoNiCrPt高熵合金纳米颗粒在析氧反应(OER)中也展现出卓越的催化性能。在电流密度为100 mA·cm⁻²时,过电位为264 mV。优于FeCoNi(273 mV)、FeCoNiPt(270 mV)和FeCoNiCr(277 mV)(图3d)。此外,在电流密度为1000 mA·cm⁻²时,FeCoNiCrPt的过电位为359 mV。随后通过图3e中的Tafel斜率确定了OER反应动力学。FeCoNi、FeCoNiCr、FeCoNiPt和FeCoNiCrPt的Tafel斜率分别为55.0、51.2、118.0和92.9 mV·dec⁻¹。EIS数据结果表明该催化剂具有良好的析氧反应动力学。FeCoNiCrPt样品在进行OER反应时也具有最大的活性面积,也展示了该催化剂优异的性能。

3.4 FeCoNiCrPt高熵合金的整体水分解性能

FeCoNiCrPt高熵合金纳米颗粒在析氢反应中表现出最佳性能,同时在析氧反应中也具有良好的催化活性,因此被同时用作HER阴极和OER阳极,以实现整体水分解。FeCoNiCrPt样品在1.0 mol/L KOH电解液中维持10及1000 mA·cm⁻²时,FeCoNiCrPt/FeCoNiCrPt电极对所需电压仅为1.53和3.26 V。如图3i所示,在10 mA·cm⁻²连续运行100 h后,FeCoNiCrPt高熵合金纳米颗粒催化剂的过电势仅衰减了1.3%,1000 mA·cm⁻²运行40 h后,

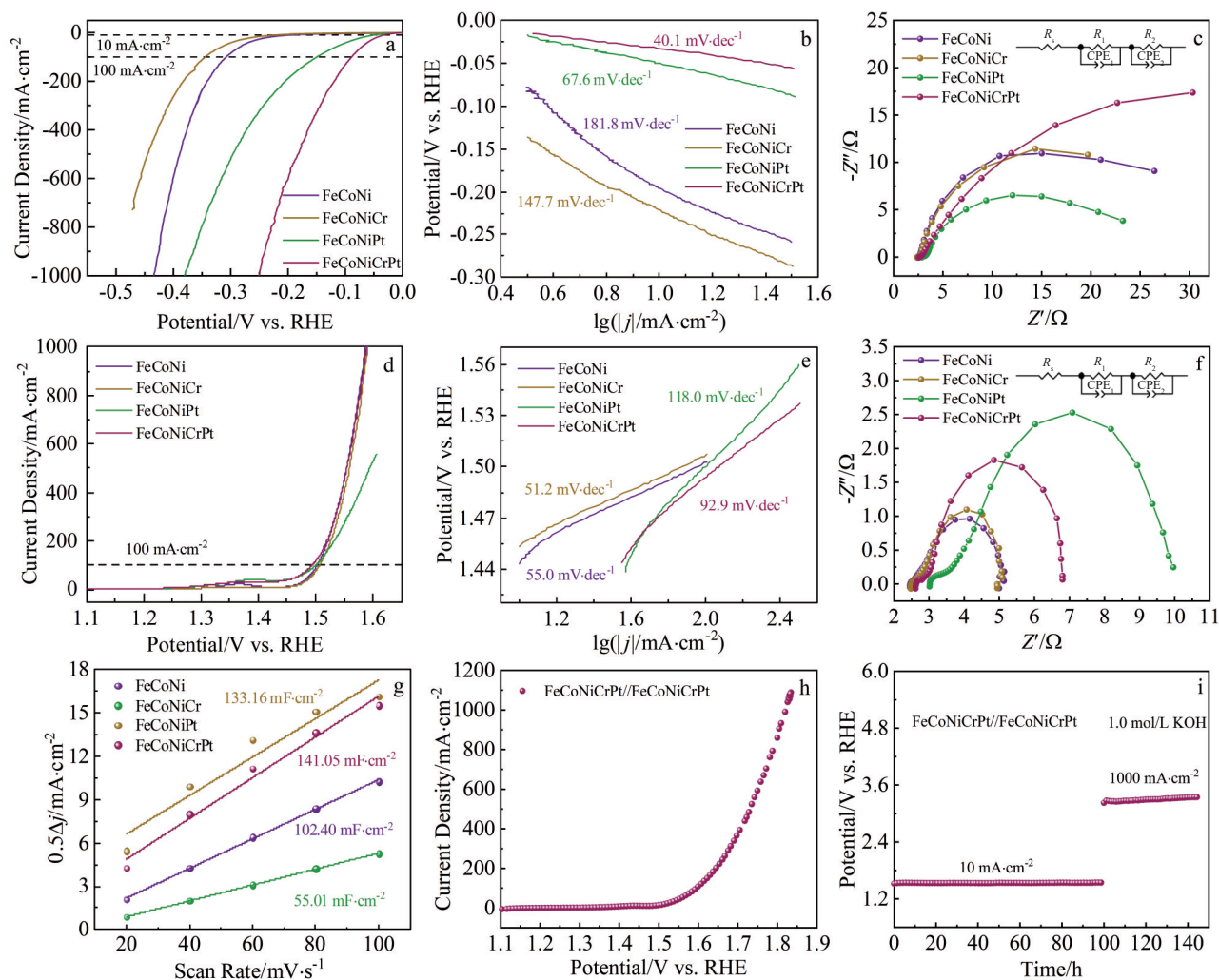


图3 不同电催化剂在 1 mol/L KOH 中的电化学性能

Fig.3 Electrochemical performance of different electrocatalysts in 1 mol/L KOH: (a) LSV curves for HER, (b) Tafel slopes for HER, (c) EIS curves for HER with inset of equivalent circuit, (d) LSV curves for OER, (e) Tafel slopes for OER, (f) EIS curves for OER with inset of equivalent circuit, (g) C_{dl} values for OER, (h) overall water-splitting polarization curve, and (i) chronopotentiometry curves of FeCoNiCrPt sample maintaining current densities of 10 and 1000 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

过电势仅衰减了 3.8%。碳布是一种优异的导电基底,通过将高熵合金负载于碳布上,纳米颗粒与基底紧密结合,不易脱落,提高了催化材料的耐久性。该材料的全解水稳定性证明了 FeCoNiCrPt 高熵合金纳米颗粒催化剂在整体水分解过程中具有广阔的应用前景。

下面对该催化剂的稳定性来源进行分析。在 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下进行 100 h 稳定性测试后,进一步通过 SEM、XRD 和 XPS 对 FeCoNiCrPt 高熵合金纳米颗粒进行了表征。SEM 显示 FeCoNiCrPt 高熵合金纳米颗粒仍保持原始形貌(图 4a、4b),XRD 图谱中未出现新的衍射峰(4c、4d),说明高熵合金结构保持完好。XPS 分析表明,在 Fe、Co、Ni、Cr 图谱中,由于表面氧化,金属态完全消失(图 4e、4f)。说明催化剂表面经历了重构,形成了一层稳定的混合金属氧化物/羟基氧化物层。Pt 元素的峰强度与原样品相比出现了显著的变化,在阴极测试后,

Pt²⁺ 的相对含量增多,这一现象在阳极测试后更明显,Pt²⁺ 对应的峰强度明显超出 Pt⁰ 对应的峰。

XPS 分析表明,在稳定性测试后,催化剂表面形成了一层混合金属氧化物/羟基氧化物层。这层原位生成的表面重构层是稳定性的关键:一方面,它作为“自我保护层”,阻止了电解液对高熵合金内核的进一步腐蚀和溶解;另一方面,由于该层与内核合金之间紧密的化学结合以及内核本身优良的金属导电性,电子仍能有效地从基底传输至表面活性位点,保证了催化反应的持续进行。这种动态稳定的结构是 FeCoNiCrPt HEA 能够实现长达 100 h 稳定运行的重要原因。

3.5 FeCoNiCrPt 高熵合金的催化机理分析

3.5.1 HER 过程表面结构稳定性

原位拉曼光谱(图 5a)表明,在 HER 电位区间内,418 与 466 cm^{-1} 处持续存在的特征峰归属于过渡金属氧

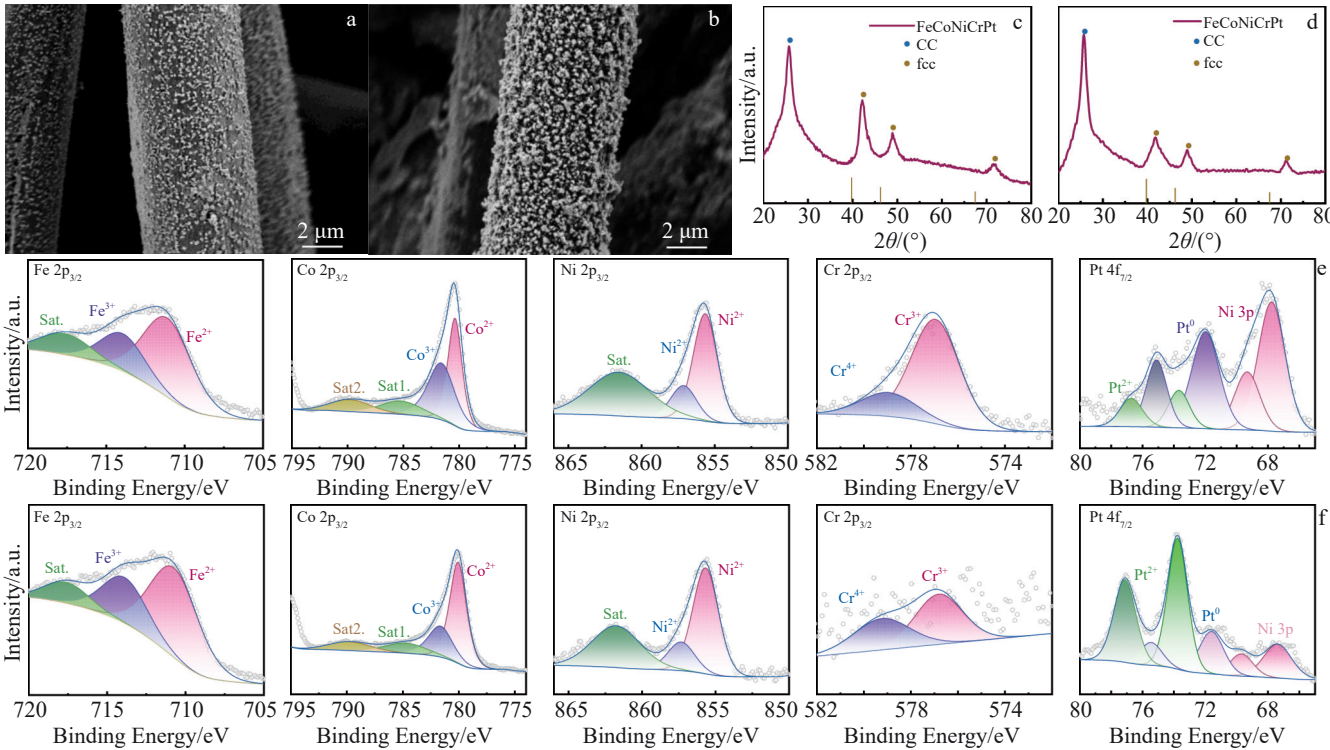


图4 全解水催化剂稳定性测试后阴极和阳极催化剂的SEM照片、XRD图谱以及阴极和阳极催化剂各元素XPS图
Fig.4 SEM images (a–b) and XRD patterns (c–d) of cathode (a, c) and anode (b, d) catalysts after full water-splitting catalyst stability test; XPS spectra of each element in the cathode catalyst (e) and anode catalyst (f)

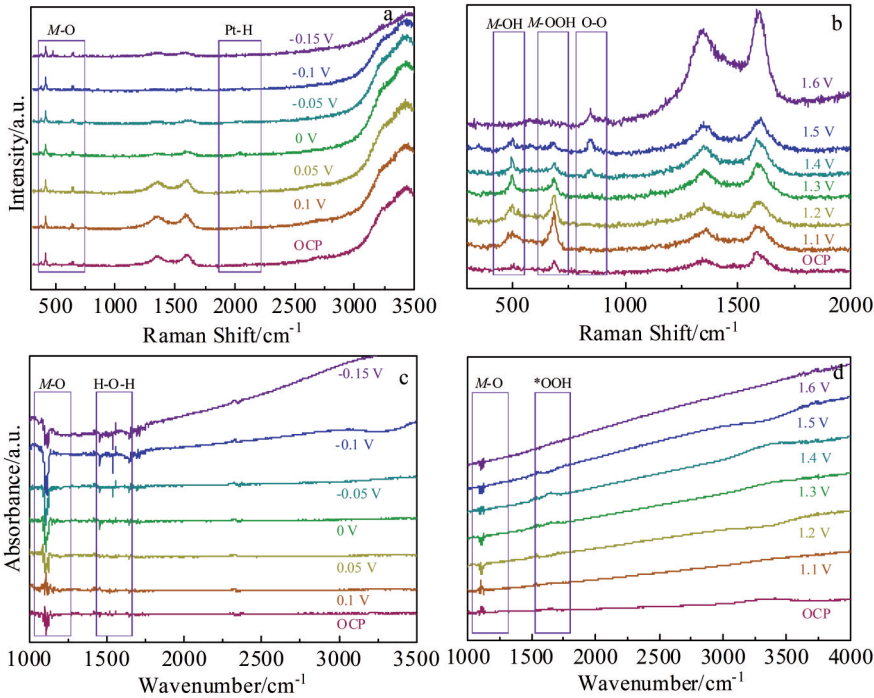


图5 电解水阴极反应和阳极反应的拉曼测试及红外测试结果
Fig.5 Raman tests (a–b) and infrared tests (c–d) of cathode reaction (a, c) and anode reaction (b, d) of water electrolysis

化物的晶格振动模式。该信号稳定性证实催化剂表面存在金属氧化物薄层,其作为导电骨架保护高熵合金内核免受深度还原。2050 cm⁻¹处出现瞬态Pt-H伸缩振动峰,其强度随阴极电位负移先增强(H^{*}吸附)后减弱(H₂脱

附),直接揭示了Pt活性位点遵循Volmer-Heyrovsky反应路径。

3.5.2 HER过程的界面化学态

在阴极电位下(图5c),1100 cm⁻¹处出现的稳定特征

峰归属于金属氧($M-O$)的伸缩振动,表明催化剂表面存在稳定的氧化物薄层,为质子还原提供结构支撑。同时, 1650 cm^{-1} 处的峰源自界面吸附水分子的 $H-O-H$ 弯曲振动(δ_{H_2O}),其强度随电位负移而增强,证实电解液-催化剂界面处富集的水分子层参与 Volmer 步骤($H_2O+e^- \rightarrow H^*+OH^-$)的质子供给。

3.5.3 OER 过程的动态表面重构

随着阳极电位升高,原位拉曼光谱(图 5b)捕捉到表面活性相的演化。低价活化阶段: 500 cm^{-1} 处特征峰增强,源于 $M(OH)_x$ 中金属-羟基的对称弯曲振动,表明催化剂表面形成活性氢氧化物层;高价转化阶段: 684 cm^{-1} 峰($M-O$ 非对称伸缩振动)出现后衰减,证实金属位点氧化为高价氧羟基($M-OOH$);同时 500 cm^{-1} 峰消失,标志低价相完全转化; $O-O$ 耦合阶段: 846 cm^{-1} 处过氧键($O-O$)振动强度随电位正移增强,且与 684 cm^{-1} 峰衰减呈动力学耦合。此现象明确表示表面累积的 $*OOH$ 中间体通过 $O-O$ 键形成直接参与 O_2 脱附,遵循吸附质演化机制。

3.5.4 OER 过程的关键中间体演化

阳极极化过程中(图 5d),红外光谱动态揭示了两类关键物种: 1100 cm^{-1} 峰持续存在,对应 $M-O$ 键的对称振动,反映高熵合金表面形成的稳定金属氧骨架在 OER 全电位区间维持结构完整性,为高价活性物种提供锚定位点。 1650 cm^{-1} 峰位与 $*OOH$ 中间体的 $O-O$ 非对称伸缩振动高度匹配,其“出现-增强-消失”的三阶段演化直接证实了 $*OOH$ 的生成、累积及消耗过程,与拉曼观测的 $O-O$ 偶联步骤(846 cm^{-1})相互印证。

光谱证据链共同表明,高熵合金的多金属协同效应通过优化表面电子结构,同步稳定了 HER 的质子还原界面与 OER 的 $*OOH$ 中间体吸附能,使催化剂在双反应中实现高效且稳定的催化循环。其中 Pt 微量引入显著优化合金对 H 的吸附自由能。此外,Pt 的高电负性也诱导其周围原子(如 Ni、Co)的电子重排,进一步优化了界面电子结构。在碱性环境中 Cr 会在颗粒表面迅速形成一层薄而致密的氧化物层。这层稳定的表面层有效保护了高熵合金内核在长期电解过程中免受腐蚀,这是催化剂具有卓越稳定性的关键原因之一。而 Fe、Co、Ni 三者构成了催化剂的反应主体。Fe 被广泛认为可以优化 OER 中间体($*O$ 和 $*OOH$)的吸附能;Co 有助于调节 d 带中心,增强导电性;Ni 则是优良的析氢和析氧活性中心。它们的共存产生了强烈的“鸡尾酒效应”,实现了对双功能反应能垒的协同降低。此机理为设计兼具成本效益与高耐久性的 HEA 电解水催化剂提供了理论基础。

本工作不仅提供了一种高效、经济的合成策略,也为设计兼具高活性与高耐久性的贵金属-过渡金属高熵合金电解水催化剂开辟了新的途径。

4 结 论

1) 本研究成功通过碳热冲击法,在碳布上快速、均匀地合成了 FeCoNiCrPt 高熵合金纳米颗粒催化剂。该方法利用强热应力诱导了丰富的位错缺陷,结合多金属元素的协同效应,显著增强了催化剂的本征活性。

2) 电化学测试表明,FeCoNiCrPt 催化剂在碱性介质中展现出卓越的双功能特性,在电流密度为 $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,该催化剂在 HER 和 OER 中分别仅需 89 和 264 mV 的过电位。更重要的是,得益于稳定的高熵结构与表面形成的保护性氧化层,该催化剂在全解水测试中表现出超过 100 h 的优异稳定性。

参考文献 References

- [1] Yan R, Chen Y W, Zhu X N. *Energies*[J], 2022, 15(14): 5015
- [2] Dawood F, Anda M, Shafiullah G M. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2020, 45(7): 3847
- [3] Sharma S, Basu S, Shetti N P et al. *Science of The Total Environment*[J], 2020, 713: 136633
- [4] Pan Y, Yang F H. *Journal of Energy Storage*[J], 2024, 87: 111492
- [5] Hu C L, Zhang L, Gong J L. *Energy & Environmental Science*[J], 2019, 12(9): 2620
- [6] Roger I, Shipman M A, Symes M D. *Nature Reviews Chemistry*[J], 2017, 1(1): 3
- [7] Sardar K, Petrucco E, Hiley C I et al. *Angewandte Chemie*[J], 2014, 53(41): 10960
- [8] Li X L, Xue W M, Mo R et al. *Chinese Journal of Catalysis*[J], 2019, 40(10): 1576
- [9] Zhang R L, Li Y Z, Zhou X et al. *Nature Communications*[J], 2023, 14: 2460
- [10] Li G K, Jang H, Liu S G et al. *Nature Communications*[J], 2022, 13: 1270
- [11] Luo Z, Wang J W, Tan J B et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(9): 8231
- [12] Cui J B, Xing G H, Lyu G J et al. *International Journal of Plasticity*[J], 2025, 195: 104511
- [13] Wang S N, Yuan D, Sun S H et al. *Small*[J], 2024, 20(36): 2311770
- [14] Zhang Y, Feng B, Yan M L et al. *Nano Research*[J], 2024, 17(5): 3769
- [15] Wan Z X, He Q T, Chen J D et al. *Chinese Journal of Catalysis*[J], 2020, 41(11): 1745
- [16] Zhang J X, Zhao X, Du L et al. *Nano Letters*[J], 2019, 19(10): 7457
- [17] Liu Z Y, Ge J J, Yu L et al. *Small*[J], 2025, 21(31): 2504076
- [18] Li Hongpeng(李鸿鹏), Pi Xiaolin(皮晓琳), Ni Wenruo(倪文若) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(10): 2987
- [19] Li D H, Zhang Y, Xie W Q et al. *Energy & Environmental Science*[J], 2025, 18(3): 1320

- [20] Yang Y Y, Jia Z, Zhang X Y *et al. Materials Today*[J], 2024, 72: 97
- [21] Jia Z, Zhao Y L, Wang Q *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2022, 14(8): 10288
- [22] Jia Z, Yang T, Sun L G *et al. Advanced Materials*[J], 2020, 32(21): 2000385
- [23] Wei Shiqian(卫诗倩), Liu Xinrui(刘馨蕊), Zhao Yunshu(赵云舒) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(8): 2250
- [24] Lv Q Y, Yao B X, Zhang W W *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2022, 446: 137420
- [25] Su H, Jiang J, Li N *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2022, 446: 137226
- [26] Ma H, Wu X W, Fu X L *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2024, 313: 128701
- [27] Song L H, Zhang J, Sarkar S *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2022, 433: 133686
- [28] Meng X Y, Yuan Y, Feng J G *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2024, 479: 147648
- [29] Yang Y Y, Jia Z, Wang Q Q *et al. Energy & Environmental Science*[J], 2024, 16: 5854
- [30] Zhang X Y, Yang Y Y, Liu Y J *et al. Advanced Materials*[J], 2023, 35(38): 2303439
- [31] Chen Y F, Zhan X, Bueno S L A *et al. Nanoscale Horizons*[J], 2021, 6(3): 231
- [32] Huang K, Zhang B W, Wu J S *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2020, 8(22): 11938
- [33] Jin Z Y, Lv J, Jia H L *et al. Small*[J], 2019, 15(47): 1904180
- [34] Jin Z Y, Lv J, Zhao Y L *et al. Chemistry of Materials*[J], 2021, 33(5): 1771
- [35] Zhang W T, Wang X Q, Zhang F Q *et al. Rare Metals*[J], 2024, 43: 4639
- [36] Jia Z, Yang Y Y, Wang Q *et al. ACS Materials Letters*[J], 2022, 4(8): 1389
- [37] Kuang J, Wang Q Q, Jia Z *et al. Materials Today*[J], 2024, 80: 156
- [38] Zhang L C, Jia Z, Lyu F C *et al. Progress in Materials Science*[J], 2019, 105: 100576
- [39] Jia Z, Nomoto K, Wang Q *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2021, 31(38): 2101586
- [40] Chen Y M, Xiao Y H, Lyu G J *et al. International Journal of Engineering Science*[J], 2025, 217: 104394
- [41] Matsuoka S, Sharma K P, Saida T *et al. Chemical Physics Letters*[J], 2024, 841: 141178
- [42] Xie P F, Yao Y G, Huang Z N *et al. Nature Communications*[J], 2019, 10: 4011
- [43] Yao Y G, Huang Z N, Xie P F *et al. Science*[J], 2018, 359(6383): 1489
- [44] Xie H, Hong M, Hitz E M *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2020, 142(41): 17364
- [45] Qiao Y, Chen C J, Liu Y *et al. Nano Letters*[J], 2021, 21(11): 4517
- [46] Wang Z L, Huang G Y, Zhu G R *et al. Applied Catalysis B: Environment and Energy*[J], 2025, 361: 124585
- [47] Kim C, Song J Y, Choi C *et al. Advanced Materials*[J], 2022, 34(40): 2205270

Ampere-Level Complete Water Splitting Through Entropy Engineering Regulation of Multi-principal Element Alloy

Gu Yutong, Wang Xueqian, Jiang Shunda, Yang Yiyuan, Jia Zhe, Shen Baolong
(School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract: High-performance noble metal electrocatalysts for water splitting face significant challenges including high cost, low atomic utilization, insufficient interface stability, and complex preparation processes, which severely limit their large-scale application. Therefore, developing low-cost, low-energy-consumption, and long-life electrocatalysts for water splitting is urgently needed. In this work, a carbon thermal shock strategy was used to rapidly synthesize ultrafine (10 nm) FeCoNiCrPt high-entropy alloy (HEA) nanoparticles on carbon fibers. Results show that in alkaline medium, the catalyst achieves current densities of 10 mA·cm⁻² for the hydrogen evolution reaction (HER) and 100 mA·cm⁻² for the oxygen evolution reaction (OER) with overpotential of only 34 and 264 mV, respectively. Furthermore, when FeCoNiCrPt samples are used as both anode and cathode in an alkaline electrolyzer for overall water splitting, a current density of 10 mA·cm⁻² is achieved at only 1.53 V, with stable operation for more than 100 h. This carbon thermal shock strategy provides a simple and versatile approach for rapidly synthesizing well-dispersed HEA nanoparticles, offering a new pathway for developing low-cost, highly stable catalysts for overall water splitting.

Key words: carbon thermal shock method; high-entropy alloy; hydrogen evolution reaction; oxygen evolution reaction; high stability

Corresponding author: Jia Zhe, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, P. R. China, E-mail: zhejia@seu.edu.cn; Shen Baolong, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, P. R. China, E-mail: blshen@seu.edu.cn