

# 高熵析氧催化剂的研究进展

李泽娟, 丁丽萍\*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2022年6月25日; 录用日期: 2022年11月4日; 发布日期: 2022年11月14日

## 摘要

高熵材料是一类由多种元素以等摩尔比或者近等摩尔比组成的新型多主元材料, 包括高熵合金和一系列高熵化合物, 如高熵氧化物和氢氧化物、高熵磷化物、高熵硫化物、高熵甘氨酸盐等。高熵材料具备无序的组成成分、广泛的可调控性和特殊的物理化学性质, 具有成为高效析氧催化剂的潜力, 有望成为一种新型的电解水析氧反应催化剂, 能够取代传统金属氧化物和标准贵金属基催化剂用于催化电解水析氧反应。本文主要对近年来高熵材料在析氧反应催化剂方面的研究进展进行了总结, 对高熵材料未来在电解水制氢领域的发展趋势和应用前景进行了展望。

## 关键词

高熵材料, 电解水, 析氧反应, 催化剂

# Research Progress of High Entropy Catalysts for Oxygen Evolution Reaction

Zejuan Li, Liping Ding\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Jun. 25<sup>th</sup>, 2022; accepted: Nov. 4<sup>th</sup>, 2022; published: Nov. 14<sup>th</sup>, 2022

## Abstract

High entropy materials are a new kind of multi-principal component materials composed of many elements in equal or near equal molar ratio, including high entropy alloys and a series of high entropy compounds, such as high entropy oxides and hydroxides, high entropy phosphates, high entropy sulfides, high entropy glycine salts, etc. High entropy materials have disordered components, wide adjustability, and special physical and chemical properties. They have the potential to become high-efficiency oxygen evolution catalysts, and may become a new type of electrolytic water oxy-

\*通讯作者。

gen evolution reaction catalyst, which can replace the traditional metal oxides and standard noble metal-based catalysts for catalytic electrolytic water oxygen evolution reaction. In this paper, the research progress of high entropy materials in oxygen evolution reaction catalysts in recent years is summarized, and the development trend and application prospect of high entropy materials in hydrogen production from electrolytic water in the future are prospected.

## Keywords

High Entropy Materials, Electrolytic Water, Oxygen Evolution Reaction, Catalyst

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

在世界各国致力于实现碳达峰、碳中和目标的大背景下, 积极发展新能源来代替传统化石能源成为必然选择。氢能具有燃烧热值高、清洁无污染、来源丰富、可持续发展等优点, 有可能成为一种在世界能源舞台举足轻重的能源[1]。在当前化石燃料日益枯竭和环保需求日益高涨的情况下, 电解水制氢成为一种可以很好地取代目前基于化石燃料输入的蒸汽甲烷重整或煤气化来获取氢气的绿色制氢技术。然而水电解受到缓慢动力学的严重阻碍, 特别是阳极的析氧反应(OER), 析氧反应过程是一个四电子的转移过程, 被认为是动力学上的一种迟滞, 因此, 科学家一直专注于开发高性能的 OER 催化剂。目前, 贵金属电催化剂铱基和钌基材料被认为是 OER 最先进的催化剂[2], 然而这些催化剂的成本高、丰度低和稳定性差, 显著阻碍了它们在商业电解槽中的广泛应用。除此之外, 目前的 OER 催化剂还包括镍基、铁基、钴基、双金属基、三金属基、生物质基等, 催化性能比较有限。因此, 寻找能够实现高效制氢的非贵金属催化剂对实现电解水技术的大规模应用具有重要意义。

近年来, 提出的新型多主元高熵材料由于其无序组成、广泛的可调控性和特殊的物理化学性质, 具有成为 OER 高效催化剂的潜力, 有取代传统金属氧化物和贵金属作为电解水析氧反应催化剂的可能[3]。本文主要对近年来高熵材料在析氧反应催化剂方面的研究进展进行了总结, 对高熵材料未来在电解水制氢领域的发展趋势和应用前景进行了展望。

## 2. 析氧反应催化剂研究现状

### 2.1. 贵金属催化剂

贵金属催化剂是析氧反应的传统催化剂, 其中,  $\text{RuO}_2$  和  $\text{IrO}_2$  在不同电解液介质中均表现出优异的 OER 催化活性, 现被广泛用作催化电解水析氧反应的标准催化剂使用, 然而在高阳极电位的电解液中, 它们的稳定性会随着  $\text{RuO}_4$  和  $\text{IrO}_4$  的氧化反应和溶解作用而逐渐减少, 两者相比较, 在对析氧反应的催化活性方面表现出  $\text{RuO}_2 > \text{IrO}_2$ , 在连续工作的稳定性方面表现出  $\text{RuO}_2 < \text{IrO}_2$ , 因此, 研究人员在贵金属催化剂的优化方面致力于对  $\text{IrO}_2$  在电解水析氧反应催化活性方面的性能进行提升, 而对于  $\text{RuO}_2$  则是在其持续工作的稳定性方面做出努力。虽然存在与 Ru、Ir 相比更稳定的其他贵金属(Pt、Rh、Pd 等), 但它们在整体 pH 范围内的催化活性相对较低。

有科学家通过将贵金属基电催化剂沉积在低成本的载体上来降低贵金属负载量, 这样还可以提高电

催化剂的分散性和电化学稳定性, 或者通过球磨法等方式来增大支撑体的表面积, 提高催化剂在载体上的分散性, 增加可及的催化活性位点, 如图 1 所示, Pt-Au-Sn 核壳结构纳米棒催化剂[4]就是通过改变催化剂结构的方式来达到提高催化剂活性的目的。也有研究在保证贵金属催化剂优异催化活性的基础上, 通过在其中引入过渡金属元素的方法来提高其稳定性、降低贵金属的使用含量, 两者的协同作用对于提高催化剂的析氧反应催化活性也有一定的帮助。但高成本仍然是限制贵金属电催化剂大规模商业化应用的主要因素, 在过去的几十年里, 科学家们一直在努力寻找能够替代传统贵金属催化剂的, 催化性能优异且稳定的电解水析氧反应催化剂。

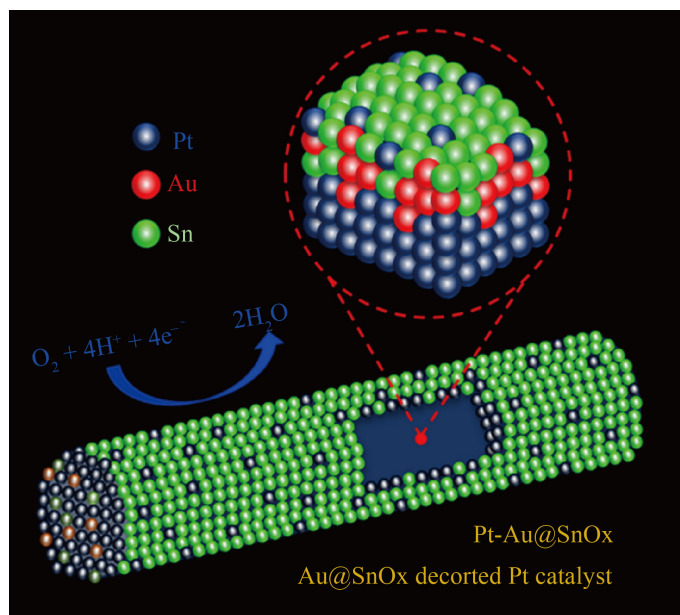


Figure 1. Pt-Au-Sn core-shell nanorod catalyst [4]

图 1. Pt-Au-Sn 核壳结构纳米棒催化剂[4]

## 2.2. 过渡金属催化剂

贵金属基催化剂的成本高、丰度低和稳定性差等缺陷显著阻碍了它们在商业电解槽中的广泛应用。过渡金属氧化物、层状双氢氧化物、氮化物、硼化物、过渡金属基有机骨架等过渡金属催化剂与贵金属基的电极相比, 在 OER 过程中都显示出了不同程度的高催化活性, 又因为来源充足、价格低廉而受到人们的广泛关注, 有可能取代传统贵金属基催化剂用于催化电解水析氧反应, 尤其是过渡金属氧化物中有关  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{NiO}$  这两种氧化物的研究较为丰富, 研究人员主要通过控制它们的尺寸、形貌、表面结构, 或者引入氧空位等方式来达到提升其析氧反应催化活性的效果, 而毒性更小、储量更丰富的 Fe 元素由于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的催化活性较低而未受到人们大量关注, 但也常用于作催化剂的引入元素使用。Cheng 等[5]在泡沫镍上制备了 Ni-Fe-Mo 合金反蛋白石作为碱性电解水分解的双功能催化剂, 在  $10 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度下, OER 反应表现出  $198 \text{ mV}$  的低过电位, 仅  $1.47 \text{ V}$  的超低电压就足以提供  $10 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度进行整体水分解, 在  $500 \text{ mA/cm}^2$  的高电流密度下能连续稳定工作 50 小时。该催化剂的成功归因于泡沫镍上的反蛋白石结构显著增加了活性位点的数目, 三个组分之间的协同作用显著增强了活性位点的内在活性。

## 2.3. 非金属催化剂

金属氧化物基催化剂的一个主要缺点就是导电性差, 而成本较低、容易获得的碳基材料(纳米管、纳

米片、纳米线、微球等)由于良好的导电性、导热性、耐腐蚀性以及大的表面积, 现已作为高效析氧反应电催化剂的载体而被人们深入探索和研究。虽然直接使用碳材料对电解水析氧反应的催化效果并不如意, 但是可以通过调整其电子分布和几何结构形态, 或者利用掺杂 B、N、O、P、S 等杂原子形成的碳缺陷和弹性协同效应来提高其电催化性能, 也可以通过制造碳基复合材料来达到同样的效果。此外, 碳纳米管优异的机械强度、较大的比表面积、柔性的几何结构、良好的疏水性和导电性以及杂化碳原子的耐腐蚀性为其成为理想的析氧反应电催化剂支撑平台提供了可能; 生物质衍生碳材料特殊的表面形貌、高的比表面积、大量多孔结构以及杂原子的存在使其在电催化领域的应用前景十分广阔[6]。

### 3. 高熵析氧反应催化剂的研究进展

#### 3.1. 高熵合金

高熵材料中“高熵”这一概念最初是从高熵合金中引申而来的, 叶均蔚教授将高熵合金定义为含有五种以上的主要元素且每种主要元素的含量在 5%~35% (原子分数)之间的合金, 另一种定义认为由五种以上的元素按等原子比或接近等原子比合金化, 其混合熵高于合金的熔化熵, 形成高熵固溶体相的一类合金称之为高熵合金。高熵合金组成和结构的可设计性、优异的催化活性以及在电解质中的稳定性使其非常适合成为电解水析氧反应的催化剂, 备受人们关注。目前, 贵金属催化剂存在成本高、丰度低和稳定性差等缺陷, 高熵合金的出现让人们开始思考将贵金属与过渡金属合金化制备贵金属基高熵合金催化剂, 既有利于催化性能的提高, 又可以减少贵金属的用量。Zhu 等[7]在电纺碳纳米纤维中成功合成了 FeCoNiIrRu 纳米高熵合金, 其具备优异的析氧反应催化性能, 驱动 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度仅需 241 mV, 同时表现出 205 mA/mg Ir + Ru 的高质量活性。

同时, 人们也在尝试制备无贵金属的过渡金属基高熵合金来实现高效的析氧反应催化性能, 并且取得了一定成果。Tang 等[8]首次采用微波烧结法结合镁填充剂制备得 CoCrFeNiMo 高熵合金, 它的多孔结构显著增加了其作为催化剂的活性位点, 在电化学测试的过程中会产生绒毛状的氢氧化物, 进一步增加了它的活性表面积, 使其在驱动 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度时仅需 220 mV, 并表现出了长达 24 小时的耐久性; Wang 等[9]将熔融纺丝与电化学腐蚀工艺相结合制备非晶 Fe<sub>29</sub>Co<sub>27</sub>Ni<sub>23</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>12</sub> 纳米结构高熵合金带, 如图 2 所示, 并将其与晶态的高熵合金作比较发现非晶高熵合金具有更高的 OER 活性, 且电化学腐蚀 3 小时后得到的纳米结构使其在驱动 10 mA/cm<sup>2</sup> 和 100 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度与未处理的同一类高熵合金带相比分别由 277 mV 和 481 mV 降至 230 mV 和 409 mV。

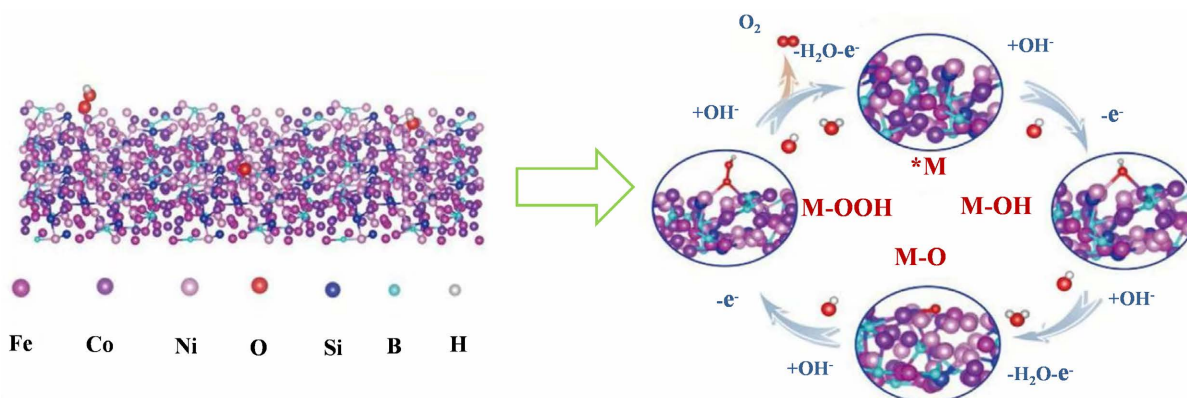


Figure 2. Atomic model and OER path of amorphous Fe<sub>29</sub>Co<sub>27</sub>Ni<sub>23</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>12</sub> nanohigh entropy alloy ribbon [9]

图 2. 非晶 Fe<sub>29</sub>Co<sub>27</sub>Ni<sub>23</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>12</sub> 纳米高熵合金带的原子模型和 OER 路径[9]

Zhou 等[10]则采用大规模 3D 打印技术制备得  $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$  块状高熵合金, 首次采用易于操作的腐蚀工程技术在高熵合金的表面构筑了一层蜂窝状纳米结构活性层, 无粘结剂的自支撑蜂窝状纳米结构和电化学测试中产生的多组分氢氧化物显著提高了该高熵催化剂的本征活性, 增加了丰富的活性位点, 降低了界面电阻, 从而获得了超高的 OER 催化性能, 在 1M KOH 电解液中驱动  $10 \text{ mV}/\text{cm}^2$  的电流密度仅需 247 mV, 且在  $100 \text{ mV}/\text{cm}^2$  电流密度下的耐久性可长达 60 小时, 稳定性极好, 这与 Wang 等通过电化学腐蚀获得纳米结构来增加催化活性位点相比是一大进步, 使利用腐蚀工程制备大规模高熵合金电催化剂的工业应用成为可能。

近年来, 低电流密度下的 OER 催化剂研究成果显著, 因此, 不少科学家将目光放在如何制备高电流密度下仍能稳定工作的无贵金属电催化剂上。Liu 等[11]结合脱合金法与极化法制备了一种自支撑纳米多孔高熵合金箔, 在碱性电解液中表现出了优异的电催化活性, 在  $1000 \text{ mV}/\text{cm}^2$  的电流密度下过电位的极小值可达 150 mV, 塔菲尔斜低至  $29.0 \text{ mV}/\text{dec}$ , 此时的 OER 过电位仅为 350 mV, 是一种大电流下高效的双功能电催化剂。

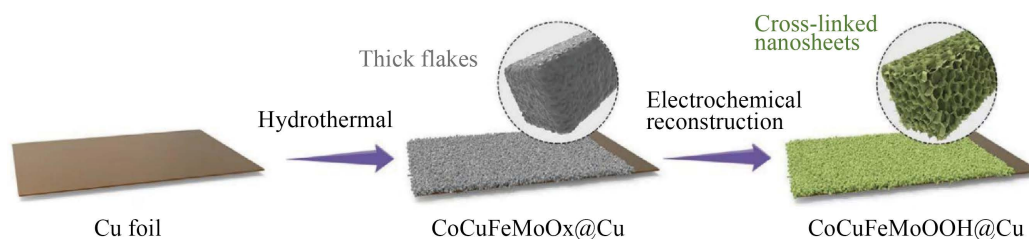
### 3.2. 高熵氧化物和氢氧化物

传统的过渡金属氧化物和氢氧化物由于成本低、储量丰富以及固有活性高而被视为有潜力的 OER 电催化剂, 但导电性和传质能力的不足使其在实际应用上受到阻碍, 而高熵金属氧化物和氢氧化物由于自身独特的电子效应和多元素协同效应引起了人们的关注。Zhao 等[12]采用磁控溅射法在氧气流量达 80% 时制备得  $(\text{Fe}_{0.73}\text{Cr}_{0.71}\text{Co}_{0.78}\text{Ni}_{0.81}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{4.01}$  高熵氧化物薄膜, 此时的 HEO 薄膜具备尖晶石型的固溶体结构, 在  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  的电流密度时, 过电位为 381 mV, 在碱性电解液中表现出长达 120 小时的电解稳定性, 特别是将此薄膜在  $700^\circ\text{C}$  下真空退火 5 小时形成的  $\text{NiCo}-(\text{FeCrCoNiAl}_{0.1})\text{O}_x$  异质结薄膜受高熵氧化物和 NiCo 之间的协同作用的影响, 在稳定性测试后表现出了更好的 OER 活性; Liu 等[13]首次通过静电纺丝技术开发了岩盐型高熵氧化物  $\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$  作为析氧反应的电催化剂, 在  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  的电流密度时, 过电位为 360 mV, OER 活性远高于二元的 CoO 和 NiO, 且在 1.65 V 时的翻转频率为  $0.023 \text{ s}^{-1}$ , 分别为两者的 15 倍和 84 倍, 提供了一种从机械方面理解高熵氧化物优异析氧活性的途径; Wang 等[14]通过简单的化学还原法在碱性介质中制备得 FeCoNiPB 非贵金属基非晶高熵氧化物作为 OER 高效电催化剂, 由于其独特的无定形高熵纳米结构、多元素的协同作用以及在长期 OER 测试过程中边缘产生的薄  $(\text{FeCoNi})\text{OOH}$  无定形片, 表现出优异的 OER 催化性能和稳定性, 分别在  $10 \text{ mV}/\text{cm}^2$  和  $100 \text{ mV}/\text{cm}^2$  的电流密度下表现出 235 mV 和 306 mV 的超电势, 稳定性达 40 小时。

Zhang 等[15]提出了一种新型的顶层设计策略, 通过建立反应模型来指导和设计高效的高熵电催化剂, 据此, 采用低温电化学重构法制备得 Co-Cu-Fe-Mo 高熵(氧)氢氧化物纳米薄片, 合成示意图如图 3 所示, 在 1M KOH 电解液中,  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  的电流密度下, 过电位为 199 mV, 在 OER 过程中表现出了优异的催化活性和结构稳定性, 耐久性达 72 小时; Li 等[16]近来开发了一种制备高熵层状(氧)氢氧化物(HE-LH)纳米片的绿色途径, 以低成本的金属箔和电解质作为反应物, 设计出了五元层状(氧)氢氧化物  $(\text{CoFeNiCrV-LH})$  高熵纳米片, 在  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  的电流密度下, 表现出 232 mV 的低过电位, 该方法的优势在于原料简单, 不需要额外的有机试剂和碱金属盐, 所得到的的纳米片具有多级缺陷结构、低结晶度和高比表面积, 可使催化剂的活性位点被充分利用, 且通过简单调整金属箔的组成即可制备含不同组元的高熵氢氧化物纳米片, 结构广泛可调。

### 3.3. 高熵磷化物

过渡金属磷酸盐由于其独特的带电性质而被用作 OER 催化剂, Zhao 等[17]采用一种基于低共熔溶剂



**Figure 3.** Schematic diagram of synthesis of Co-Cu-Fe-Mo high entropy (oxygen) hydroxide nanoflakes [15]  
**图 3.** Co-Cu-Fe-Mo 高熵(氧)氢氧化物纳米薄片的合成示意图[15]

法, 经一步原位磷化反应后成功合成了含 Co、Cr、Fe、Mn 和 Ni 五种金属元素的高熵金属磷化物纳米片, 该纳米片表现出了单一金属磷化相, 元素分布均匀, 所产生的协同作用赋予其优异的电催化活性; Qiao 等[18]通过高温飞越法制备了一系列单金属、三金属到高熵磷酸盐, 并首次报道了通过此法制备的元素分布高度均匀的 CoFeNiMnMoPi 高熵磷酸盐, 该高熵磷酸盐在 OER 中表现出了优异的催化活性, 在  $10 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度下, 过电位为  $270 \text{ mV}$ , 明显低于高熵氧化物( $350 \text{ mV}$ )和商业用  $\text{IrO}_x$  催化剂( $340 \text{ mV}$ ); 不同于 Zhao 和 Qiao 等直接合成高熵磷化物, Tang 等[19]则是通过水热磷化法在微波烧结得到的 CoCrNiMo 多孔高熵合金上原位生成了花状磷酸盐, 促进了催化剂表面生成氢氧化物来提高催化活性, 在  $1 \text{ M KOH}$  电解液中,  $10 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度下, 过电位低至  $220 \text{ mV}$ , 经连续循环伏安法循环 5000 次后, 催化效果进一步提升, 该催化剂既具备多孔高熵合金比表面积大、活性位点多、高密度晶体缺陷的特点, 又有原位生长的钴、磷酸盐加快电子转移的速率, 促进了催化剂表面生成高活性的金属(氧)氢氧化物, 两者共同作用显著提高了催化剂的 OER 活性。

### 3.4. 高熵硫化物

过渡金属硫化物由于良好的导电性和潜在的良好活性被视为一种 OER 催化剂的可选项, 然而由于其组成可调性差、稳定性差、在高度氧化的条件下易从基质上脱离等限制, 人们开始思考开发具有多种元素的组成广泛可调的高熵金属硫化物。Cui 等[20]首次报道了脉冲热分解法制备的高熵金属硫化物  $(\text{CrMnFeCoNi})\text{S}_x$  固体制纳米颗粒, 克服了多种金属元素不宜混溶的困难, 该纳米粒子的活性明显高于其一至四元硫化物的 OER 活性, 在  $1 \text{ M KOH}$  电解液中,  $100 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度下, 表现出  $295 \text{ mV}$  的低过电位; Nguyen 等[21]通过两步溶剂热法合成了一至四元金属硫化物以及一系列非贵金属的  $\text{FeNiCoCrXS}_2$  (其中, X 为 Mn、Cu、Zn 或 Al), 其中, 含硫酸盐的  $\text{FeNiCoCrMnS}_2$  表现出了优异的 OER 活性, 在  $10 \text{ mA/cm}^2$ 、 $100 \text{ mA/cm}^2$ 、 $500 \text{ mA/cm}^2$ 、 $1000 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度下分别表现出  $199 \text{ mV}$ 、 $246 \text{ mV}$ 、 $285 \text{ mV}$  和  $308 \text{ mV}$  的极低过电位, 特别是在  $500 \text{ mA/cm}^2$  的高电流密度下经 12000 次循环后仍保持 55 小时的耐久性, 稳定性优异, 这是由于在 OER 过程中硫化物发生自重构行为, 形成了真正的水氧化催化活性中心——金属(氧)氢氧化物, 提高了其催化活性。

### 3.5. 高熵甘氨酸盐

金属甘氨酸盐具有层状结构, 层间距离有利于容纳反应物, 能够使反应物快速地传输至材料, 并提供了更多的催化活性位点, 它与氢氧化物相似的结构使其在 OER 过程中可能会生成有利于催化活性的 OOH 官能团。Nguyen 等[22]采用表面可扩展的溶剂热法合成了无定形的、不含贵金属的高熵金属甘氨酸盐, 包含了 Fe、Ni、Co、Cr、Mn 五种金属元素,  $1 \text{ M KOH}$  电解液中, 在  $10 \text{ mV/cm}^2$  和  $100 \text{ mV/cm}^2$  的电流密度下分别表现出  $229 \text{ mV}$  和  $278 \text{ mV}$  的低过电位, 催化活性明显优于其二元至四元金属甘氨酸盐子系统; Ting 等[23]利用简单的微波辅助溶剂热法, 直接在泡沫镍上制备出了高熵甘氨酸盐, 改善了导电性,

并在含 Cr、Mn、Fe、Co、Ni 的五元高熵金属甘氨酸盐上研究加入钛、铜、锌、钒、钼等元素对其电催化性能的影响, 发现只含五元金属的高熵甘氨酸盐在  $50 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度下, 过电位为  $307 \text{ mV}$ , 当加入同时 Ti 和 Zn 后, 受到协同作用的影响, 在同样  $50 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度下, 表现出  $251 \text{ mV}$  的超低过电位, 且在  $1 \text{ M KOH}$  电解液中,  $10 \text{ mA/cm}^2$  和  $100 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度下, 能连续稳定工作 60 小时。

### 3.6. 其他高熵材料

除了上述的高熵材料外, 还有高熵钙钛矿型氧化物、高熵金属有机框架、高熵金属玻璃、高熵复合材料等高熵材料都在电解水析氧反应方面表现出了优异的催化活性, 人们也在这些材料的制备以及优化其电催化性能方面取得了一定的进展。

## 4. 总结与展望

近年来, 提出的新型多主元高熵材料具有无序的组成成分、广泛的可调控性、特殊的物理化学性质、自身丰富可及的活性位点、多金属元素的强协同效应以及高熵稳定效应等特质, 被广泛开发用于合成各种高效电催化剂, 用于驱动 HER、OER 和整体电解水分解, 表现出了理想的催化性能。然而, 高熵电催化剂的研究目前还处于初级阶段, 仍存在许多需要突破的局限性, 包括寻找能够从组成、尺寸、相以及晶面等方面精确制备高熵纳米结构材料的方法, 开发高通量策略以建立高熵电催化剂的大型数据库等挑战, 对电催化剂催化机理的深入研究有助于帮助人们更好地理解金属元素在高熵材料中的作用, 这将极大地促进电催化活性的提高, 探索制备高熵材料的新兴方法对于先进电催化剂的开发以及催化应用也具有重要的现实意义。

## 参考文献

- [1] 赵雪莹, 李根蒂, 孙晓彤, 等. “双碳”目标下电解制氢关键技术及其应用进展[J]. 全球能源互联网, 2021, 4(5): 436-446.
- [2] Nafiseh, R. and Brant, A.P. (2020) Characterisation of Tantalum Carbide as a Support for Iridium Based Oxygen Evolution Reaction Catalyst for Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis. *ECS Meeting Abstracts*, **MA2020-01**, 1670. <https://doi.org/10.1149/MA2020-01381670mtgabs>
- [3] Löffler, T., Ludwig, A., Rossmeisl, J., et al. (2021) What Makes High-Entropy Alloys Exceptional Electrocatalysts? *Angewandte Chemie (International ed.)*, **60**, 26894-26903. <https://doi.org/10.1002/anie.202109212>
- [4] Huang, T.H., et al. (2021) PtAuSn Nanorod Catalysts with a Beneficial Core/Shell Structure for Oxygen Reduction Electrocatalysis. *ACS Applied Energy Materials*, **4**, 3067-3073. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02772>
- [5] Hsieh, C.-T., et al. (2020) NiFeMo Alloy Inverse-Opals on Ni Foam as Outstanding Bifunctional Catalysts for Electrolytic Water Splitting of Ultra-Low Cell Voltages at High Current Densities. *Applied Catalysis B: Environmental*, **267**, Article ID: 118376. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118376>
- [6] 杜英侠, 刘瑞, 鲁望婷, 等. 生物质衍生碳材料电催化裂解水研究进展[J]. 武汉大学学报(理学版), 2022, 68(2): 123-130.
- [7] Zhu, H., Zhu, Z.F., Hao, J.C., et al. (2022) High-Entropy Alloy Stabilized Active Ir for Highly Efficient Acidic Oxygen Evolution. *Chemical Engineering Journal*, **431**, Article ID: 133251. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133251>
- [8] Tang, J., Xu, J.L., Ye, Z.G., et al. (2021) Microwave Sintered Porous CoCrFeNiMo High Entropy Alloy as an Efficient Electrocatalyst for Alkaline Oxygen Evolution Reaction. *Journal of Materials Science & Technology*, **79**, 171-177. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.10.079>
- [9] Wang, H.Y., et al. (2020) Nanostructured Amorphous  $\text{Fe}_{29}\text{Co}_{27}\text{Ni}_{23}\text{Si}_9\text{B}_{12}$  High-Entropy-Alloy: An Efficient Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction. *Journal of Materials Science & Technology*, **68**, 191-198.
- [10] Zhou, P.F., Liu, D., Chen, Y.Y., et al. (2022) Corrosion Engineering Boosting Bulk  $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$  High-Entropy Alloy as High-Efficient Alkaline Oxygen Evolution Reaction Electrocatalyst. *Journal of Materials Science & Technology*, **109**, 267-275. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.09.003>
- [11] Liu, H., Qin, H.Y., Kang, J.L., et al. (2022) A Freestanding Nanoporous NiCoFeMoMn High-Entropy Alloy as an Efficient Electrocatalyst for Rapid Water Splitting. *Chemical Engineering Journal*, **435**, Article ID: 134898.

- <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134898>
- [12] Zhao, S.Q., Wu, H.Y., Yin, R., *et al.* (2021) Preparation and Electrocatalytic Properties of (FeCrCoNiAl<sub>0.1</sub>)O<sub>x</sub> High-Entropy Oxide and NiCo-(FeCrCoNiAl<sub>0.1</sub>)O<sub>x</sub> Heterojunction Films. *Journal of Alloys and Compounds*, **868**, Article ID: 159108. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159108>
- [13] Liu, F.M., Yu, M., Chen, X., *et al.* (2022) Defective High-Entropy Rocksalt Oxide with Enhanced Metal-Oxygen Covalency for Electrocatalytic Oxygen Evolution. *Chinese Journal of Catalysis*, **43**, 122-129. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63794-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63794-4)
- [14] Wang, Q.Q., Li, J.Q., Li, Y.J., *et al.* (2022) Non-Noble Metal-Based Amorphous High-Entropy Oxides as Efficient and Reliable Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction. *Nano Research*, **15**, 8751-8759. <https://doi.org/10.1007/s12274-022-4179-8>
- [15] Zhang, L.J., Cai, W.W. and Bao, N.Z. (2021) Top-Level Design Strategy to Construct an Advanced High-Entropy Co-Cu-Fe-Mo (Oxy)Hydroxide Electrocatalyst for the Oxygen Evolution Reaction. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, **33**, Article ID: 2100745. <https://doi.org/10.1002/adma.202100745>
- [16] Li, M.Z., Xi, X.Y., Wang, H., *et al.* (2022) A Universal, Green, and Self-Reliant Electrolytic Approach to High-Entropy Layered (Oxy)Hydroxide Nanosheets for Efficient Electrocatalytic Water Oxidation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **617**, 500-510. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.02.135>
- [17] Zhao, X.H., Xue, Z.M., Chen, W.J., *et al.* (2020) Eutectic Synthesis of High-Entropy Metal Phosphides for Electrocatalytic Water Splitting. *ChemSusChem*, **13**, 2038-2042. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000173>
- [18] Qiao, H.Y., Wang, X.Z., Dong, Q., *et al.* (2021) A High-Entropy Phosphate Catalyst for Oxygen Evolution Reaction. *Nano Energy*, **86**, Article ID: 106029. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106029>
- [19] Tang, J., Xu, J.L., Ye, Z.G., *et al.* (2021) Synthesis of Flower-Like Cobalt, Nickel Phosphates Grown on the Surface of Porous High Entropy Alloy for Efficient Oxygen Evolution. *Journal of Alloys and Compounds*, **885**, Article ID: 160995. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160995>
- [20] Cui, M.J., Yang, C.P., Li, B.Y., *et al.* (2020) High-Entropy Metal Sulfide Nanoparticles Promise High-Performance Oxygen Evolution Reaction. *Advanced Energy Materials*, **11**, Article ID: 2002887. <https://doi.org/10.1002/aenm.202002887>
- [21] Nguyen, T.X., Su, Y.H., Lin, C.C., *et al.* (2021) Self-Reconstruction of Sulfate-Containing High Entropy Sulfide for Exceptionally High-Performance Oxygen Evolution Reaction Electrocatalyst. *Advanced Functional Materials*, **31**, Article ID: 2106229. <https://doi.org/10.1002/adfm.202106229>
- [22] Nguyen, T.X., Su, Y.H., Lin, C.C., *et al.* (2021) A New High Entropy Glycerate for High Performance Oxygen Evolution Reaction. *Advanced Science*, **8**, Article ID: 2002446. <https://doi.org/10.1002/advs.202002446>
- [23] Ting, N.H., Nguyen, T.X., Lee, C.H., *et al.* (2022) Composition-Controlled High Entropy Metal Glycerate as High-Performance Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction. *Applied Materials Today*, **27**, Article ID: 101398. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2022.101398>