

评审总结

纳米材料

高熵纳米粒子：合成结构

背景：高熵纳米颗粒含有四种以上的元素，考虑到多元素组成的不同物理化学性质，结合高通量计算和实验方法，材料发现小尺寸和大表面积。此外，随机的多元素

特性得以微调。然而，高熵混合含有许多元素，在巨大的多元素空间内进行有效的组合设计和性能优化几乎是不可能的。进展：由于合成方法的快速发展、高分辨率表征、高通量实验和数据开发的发现，高熵纳米颗粒的综合研究已经变得可行。各种各样的组成和材料库已经开发，许多通过使用非平衡“冲击”基础

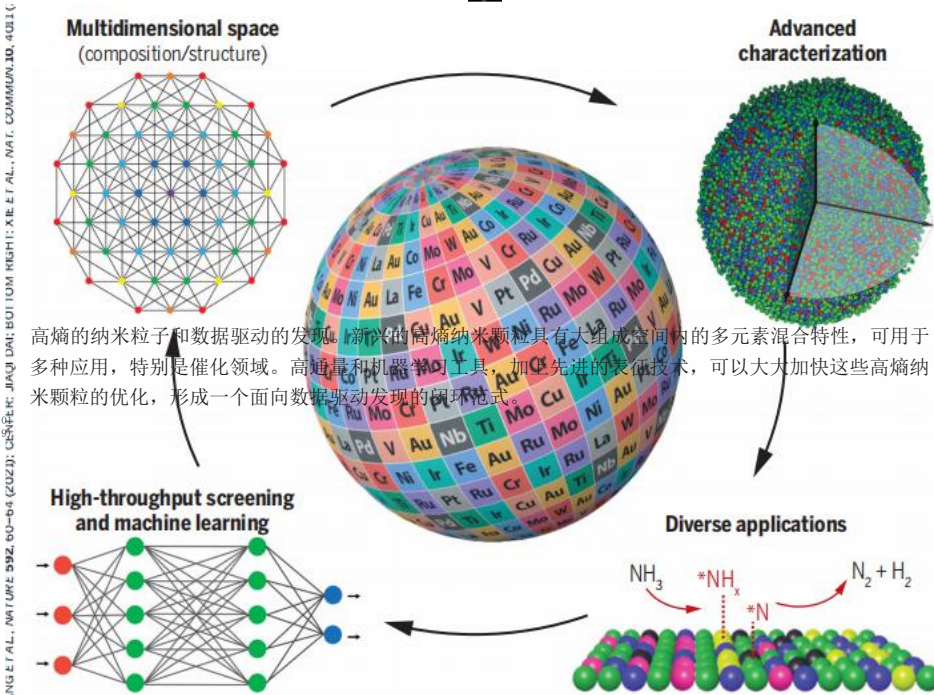
即使是传统的不混相元素混合。纳米材料类型也迅速从晶体金属合金发展为金属玻璃、氧化物、硫化物、磷酸盐等。先进的表征工具已被用来揭示高熵纳米颗粒的结构复杂性。例如，原子电子断层扫描已被用于单原子级分辨率的元素三维位置和他们化学环境。最后，高熵纳米颗粒已经在广泛的范围内显示出了前景。of catalysis and energy technologies because of their atomic structure and tunable electronic state. High-throughput calculation and experimental development can accelerate the exploration speed, and machine learning tools become ideal tools for performance prediction and optimization. Material discovery platform, such as high-throughput exploration and data mining, may overturn the traditional trial-and-error method, and develop the next generation of catalysts. Prospect: High-entropy nanomaterials provide a tempting material platform. Due to the initial stage, these inherently complex materials face huge opportunities and challenges. In the next stage of research and application, we need (i) control synthesis with target surface composition and atomic arrangement; (ii) precise structural characterization; (iii) identification and understanding of the active sites and performance origin (especially enhanced stability); (iv) rapid screening and data mining of high-throughput calculation and experimental technology, to accelerate the exploration of high-entropy nanomaterials in the multi-element space. We expect that the discovery of the synthesis-structure-property relationship and its guidance will greatly benefit

展望：高熵纳米颗粒为不同的应用提供了一个诱人的材料平台。由于处于初始阶段，这些本质上复杂的材料面临着巨大的机遇和巨大的挑战。在下一阶段的研究和应用中，我们需要(i)控制合成具有目标表面组成和原子排列的高熵纳米粒子；(ii)通过精确的结构表征，对催化条件下高熵纳米粒子的表面、有序、缺陷和动态演化进行基础研究；(iii)识别和理解高熵纳米颗粒的活性位点和性能起源（特别是增强的稳定性）；(iv)快速筛选和数据挖掘的高通量计算和实验技术，以加速在多元素空间中探索高熵纳米颗粒。我们期望发现高熵纳米粒子的合成-结构-性质关系及其引导的发现将极大地受益

在催化，能源，和可持续性。

作者成员的列表可以在在线的全文中找到。*通讯作者。电子邮件：binghu@umd.edu。t这些作者对这项工作的贡献相等。引用这篇文章为Y. 姚等人，《科学》376, eabn3103 (2022)。DOI: 10.1126/science.abn3103

请在下面阅读全文
<https://doi.org/10.1126/science.abn3103>



高熵纳米粒子：合成-结构的性质关系和数据驱动地发现

姚永刚^{1†}、齐东¹亚历山德拉布罗泽纳¹吉安Luo²、苗建伟³、妙方池⁴王超⁵, Ioannis G. 凯夫里基蒂斯⁵、任志勇杰森⁶杰弗里·格里利⁷王国锋⁸亚伯拉罕·阿纳波尔斯基⁹、胡良冰^{1, 10}

高熵纳米颗粒近年来已成为一个快速发展的研究领域。由于它们的多元素组成和独特的高熵混合态(i.e., 近纳米小粒子), 最近引起了大量关于快速合成方法的进步(如基于非平衡热冲击的激光粉末床堆积), 以便使各种高熵纳米颗粒没有相变的组成成分通常是在几个原子层或几纳米范围内, 即使是不混溶的合金组分(如条、膜)和均匀混合固溶态, 不仅为材料的发展提供了大量的组合, 而且为性能优化提供了独特的特殊催化、能源和可持续性开发方面发展多元素(五种或五种以上)合金纳米颗粒的报道表明了这些独特材料的潜力(4-6), 但没有提供详细的结构理解, 也没有揭示不同成分的一般合成路线。2016年, Mirkin和PtPdFeCoNiAuCuSn)(9-14), 金属玻璃(

共有相万内的多相结构。但不的

H

¹中国国立大学材料科学与工程系

马里兰州, 帕克学院, 马里兰州20742, 美国。²美国加州大学圣地亚哥分校材料科学与工程纳米工程系, 拉霍亚, 加州92093。³美国加州大学洛杉矶分校物理与天文学系和加州纳米系统研究所, 美国洛杉矶分校, 加州90095。⁴纳米材料科学中心, 橡树岭国家实验室, 橡树岭, TN 37932, 美国。⁵约翰霍普金斯大学化学与生物分子工程系, 巴尔的摩, 马里兰州21218。⁶美国普林斯顿大学土木与环境工程系和安德林格能源与环境中心, 美国新泽西州08544。⁷普渡大学化学工程学院, 西拉法叶, 47907年。⁸匹兹堡大学机械工程与材料科学系, 匹兹堡, 美国宾夕法尼亚州15261。⁹丰田研究所, 洛斯阿尔托斯, 加利福尼亚州94022, 美国。¹⁰材料创新中心, 马里兰大学学院公园, 马里兰州20742。

*通讯作者。电子邮件: binghu@umd.edu
†这些作者对这项工作的贡献相等。

(17, 18)、氧化物、氟化物、硫化物、碳化物、MXenes (19-25) 和范德瓦尔斯材料 (e. g., 双卤化合物、卤化物和三硫化磷) (26), 都已通过热冲击和其他非平衡方法成功证明。

尽管高熵纳米颗粒是最近才开发出来的,但它在一系列新兴的能量相关过程和应用中已经显示出巨大的前景,特别是在催化方面。1C) (27-36)。高熵纳米颗粒的合成灵活性使催化活性得以微调,而高熵固溶剂混合可能提供结构稳定性¹,这对在恶劣条件下操作至关重要。例如,非贵金属(Co_xNi_{1-x})¹例如0.1尼加拉瓜0.1古巴0.1纳米颗粒已被证明可以克服Co-Mo的不混溶性,允许稳定地调整Co-Mo的比值和相关的表面吸附性能。因此,(Co_{0.25}Ni_{0.45})¹例如0.1尼加拉瓜0.1古巴0.1

与稀有Ru相比, 纳米颗粒在氨分解方面提高了4倍, 并且在500°C下稳定50小时, 没有明显的降解(36)。在另一个例子中, Pt₁₈尼加拉瓜26例如15公司14古巴27纳米颗粒被开发用于电化学析氢反应, 并显示出较低的起始电位(11vs84 mV), 更高的活性(10.98vs0.83A/mg葡萄牙), 与商用的Pt-C催化剂相比, 具有良好的稳定性(11)。这些例子体现了高熵纳米颗粒作为高效和经济有效的催化剂的强大潜力(9、11、12、20、36-39)。

与材料结构相对简单的材料相比(i.e., 高熵纳米粒子具有两个明显的特征: (i)由多元素组合产生的复杂原子构型。前者为催化剂的设计和开发提供了巨大的组成选择, 后者从根本上制造了这些材料。与传统催化剂不同, 它们具有不同范围的吸附位点和接近连续的结合能分布模式(40, 41)。这些特性对于复杂的或串联的反应特别有吸引力, 这些反应涉及到许多中间步骤, 并且需要多功能性(28、38、40、42-44)。

然而,随着这些机会的出现,大量的材料已经组成的复杂合金,在排列和在应用上,独特的物理性能,设计、合成、不同的元素之间,以高度可控的方式合成高熵合金颗粒,是困难的。此外,多种元素复合和征纳米模型相似,对比结构,或缺乏反应表面,纳米颗粒是元素组成和性质的合金。然而,我们认识到这些但重要的影响。巨额的任务,甚至是一项设计。

为了应对这一领域的日益增长的兴趣、快速的
的发展，我们面临着巨大的挑战，我们强调在高的
的纳米颗粒和大的挑战，我们强调在高的
的纳米颗粒和大的挑战，我们强调在高的

已于2002年1月从东英美的<http://www.sciencenet.org>

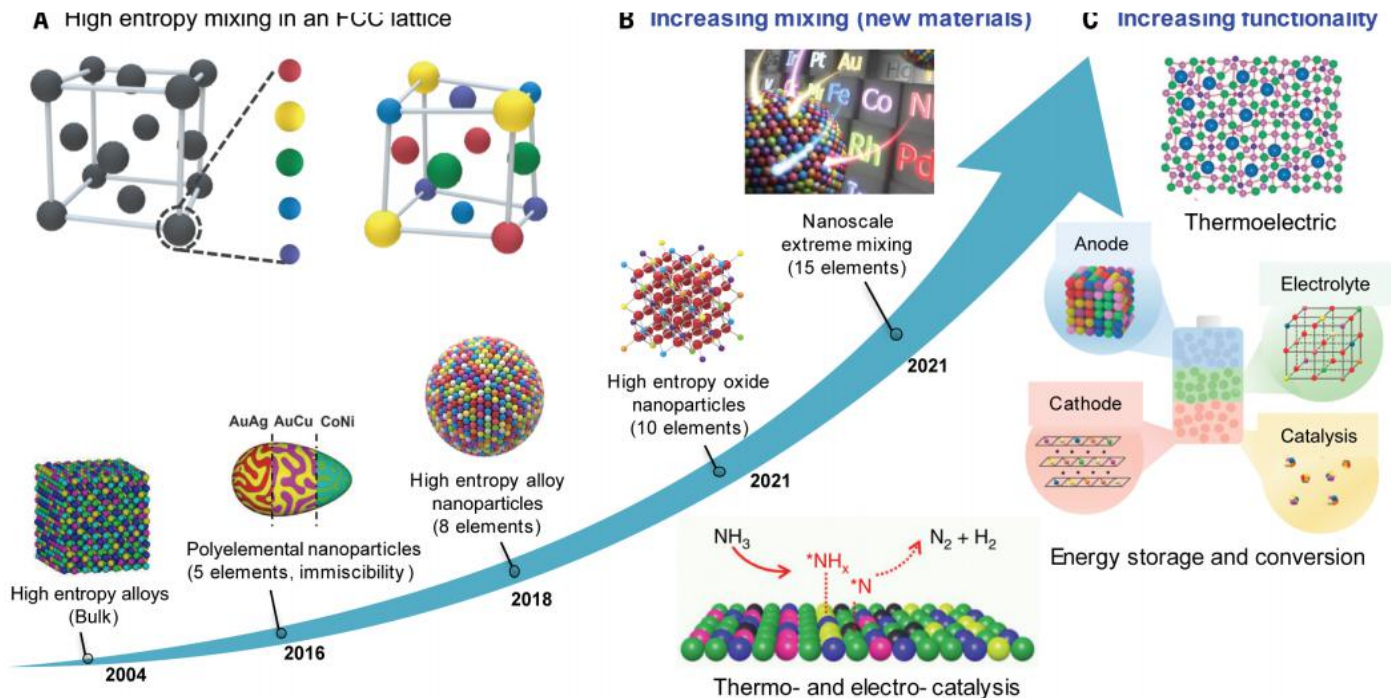


图1. 多元素高熵纳米粒子的研究进展
组合功能和增强的功能。(A) 示意图显示高面心立方晶格中的熵混合。多个元素将占据相同的格点随机形成高熵结构，如高熵结构合金。(B) 对大块高熵合金的研究已经取得了一些进展自2004年以来的实质性权益 (1, 3)。2016年，一种多元素纳米颗粒文库被合成 (尽管具有不混溶性，因此存在相分离)，然后各种单相、高熵的纳米粒子

增加元素的数量和范围 (7, 8, 14, 20)。重印

从 (14) 开始，经爱思唯尔许可。(C) 这些高熵的纳米粒子在热催化和电催化、能量存储和对话以及环境和热电技术中得到了关键的应用 (29–31, 35, 36)。经许可转载自 (31) 版权所有2021年美国化学学会和 (35)。图的其他部分转载自 (7, 8)，(20) 施普林格自然许可，和 (36) CC BY 4.0。

高熵纳米技术的加速探索
粒子，以及剩余的挑战
以及这个领域的未来发展方向。我们打算
促进持续的和综合的努力
从多个学科来研究高熵值
纳米颗粒和探索合成结构
多维属性中的属性关系
空间请注意，我们使用了术语“高熵”
纳米粒子是指这的粒子
复杂成分 (五个或更多元素)
和固溶体的结构，而不是
传统的定义是基于一些
1.5 k 的主观阈值是多少B每个原子
为金属或每个阳离子为陶瓷，其中kB
是玻尔兹曼常数 (3, 45)。在这篇评论中，
虽然我们关注的是高熵的纳米
粒子，基本概念被期望
也适用于其他纳米材料。
我们期待着，随着这些进步，
高熵纳米粒子将有一个子
在许多领域的重大影响
催化，这种新材料可以刺激
潮汐代替了长期存在的贵金属
与对方地位相当的人

高熵纳米粒子的合成

从热力学的角度来看
高熵纳米粒子的形成是一种
这是焓和熵之间竞争的结果

熵 (DG=DH-TDS)。高熵纳米粒子的构型熵
随着元素数量的增加而增加，并成为单相混
合的驱动力。2A). 多元素相互作用的焓ij
在很大程度上取决于组成元素的性质，这直
接影响了新平衡条件下的结果相 (图. 2B)。
例如，DH具有高度正值的元素组合ij (即排
斥力) 引起不混溶性和相偏析，而DH的高度
负值ij (即，吸引力) 促进了结构的有序化
，如金属间的形成。如果所有DHij多元素组
成中的对接近于零，表明这些元素之间几乎
没有吸引力或排斥，熵项占主导地位，促进
了均匀随机元素混合和高熵的形成。2B). 然
而，由于不同元素之间 (i.e., DH的范围很
广ij自然的单相混合通常具有挑战性和罕见
(46, 47)，当使用接近平衡的方法 (例如
，湿化学) 来合成多元素纳米颗粒时，相分
离结构更为典型 (7, 48, 49)。

最初的突破一般合成高熵合金 (HEA) 纳
米颗粒的组成范围广泛 (包括许多不混溶组
合) 和大元素数 (8) 是由胡集团发明的高温
“热冲击”过程在马里兰大学 (850–52) (图. 2C). 这种合成方法的冷却速率是一个重
要的参数，因为它影响了非平衡的程度和结
构有序的程度，如在物理冶金和聚合物固化
中使用的众所周知的温度-时间转换图中所
述 (图. 2D) (8, 53, 54). 生成的结构包括
金属玻璃纳米颗粒 (无序晶格中的随机混合
)、常规HEA纳米颗粒 (晶体晶格中的随机混
合)、金属间纳米颗粒 (亚晶格之间的化学
顺序，但每个亚晶格内的随机混合) 和非
均匀纳米颗粒 (相分离) (8, 17)。此外，
热冲击合成的短时间和快速猝灭也有助于形
成小而均匀的粒子 (8, 55)，这些粒子可以
通过缺陷工程和适当的衬底进一步调节 (56
–58)。类似于这个“冲击”的基础概念，
各种各样的变化

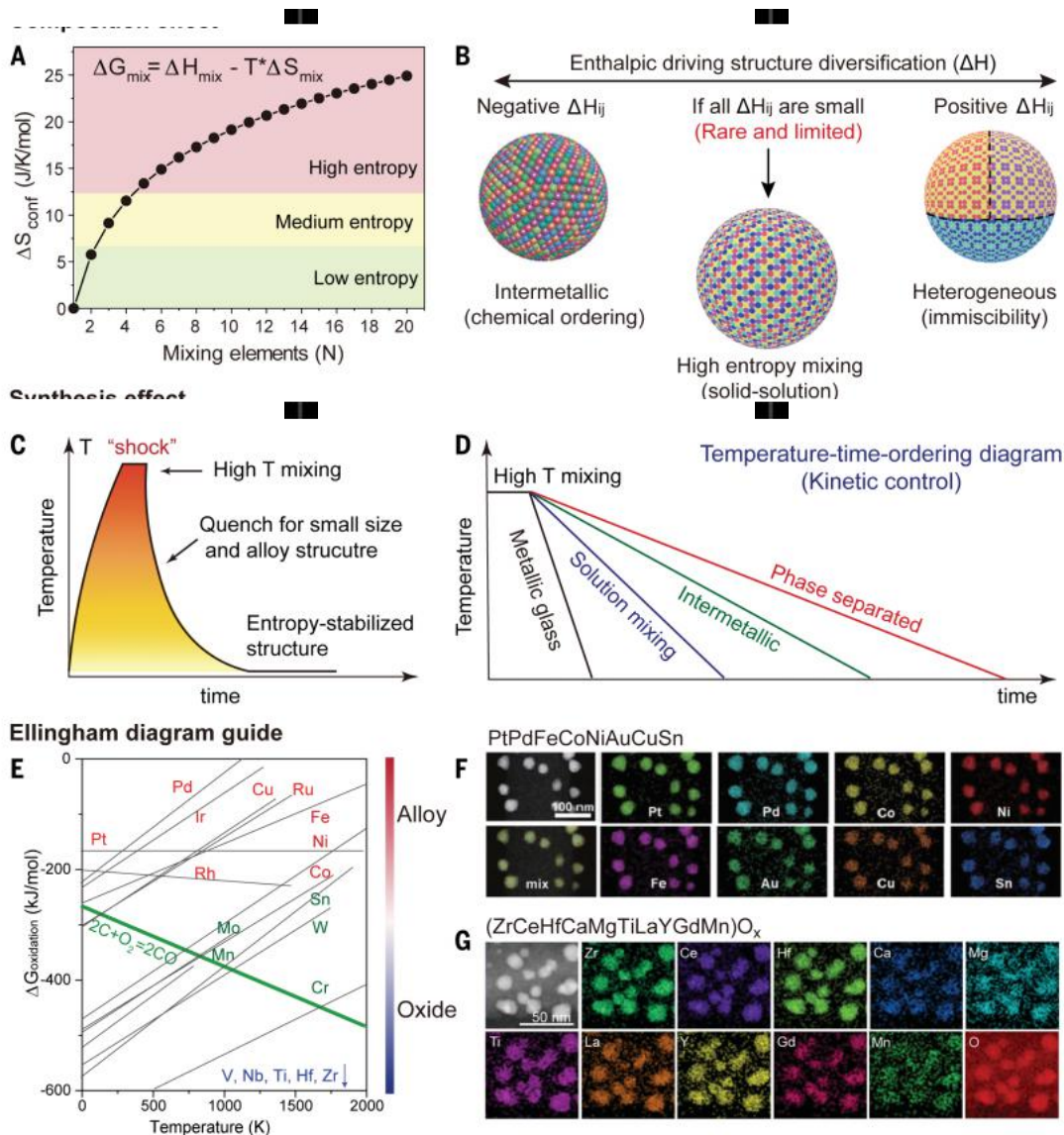


图2. 高熵纳米颗粒的合成与结构。高熵混合的热力学分析同时考虑了熵(A)和焓(B), 主要由高熵纳米粒子的组成决定(8)。(C)热激波合成的高熵纳米粒子具有熵稳定的纳米合金结构和快速的高温冷却速率, 温度-时间相图描述了高温的冷却速率,

动力学控制合成可以调整形成不同程度结构和化学顺序的纳米颗粒。(E)埃林厄姆图[转载自(14)]提供了合成合金(如PtPdFeCoNiAuCuSn)(8)(F)或氧化物高熵纳米颗粒(如ZrCeHfCaMgTiLaYGdMnO_x)(20)(G)根据到每个元素的氧化电位。经《施普林格自然》杂志许可, 转载自(20)篇。

其他方法也开发了广泛的高熵纳米粒子, 包括气相火花放电(13)、快速辐射加热或退火(12、59、60)、急性化学还原(33、43)、低温氢溢出(61)、溅射(9、62-64)、瞬态电合成(15)、等离子体、激光和微波加热(65-67), 所有这些都具有强大的动力学驱动过程。这些快速、冲击类型的合成也足够快, 可以使纳米催化剂的高效制造成为(10、12、13、68、69)。

埃林厄姆图可以用来表示指导热化学合成的高熵纳米粒子通过说明氧化组成元素的电为一个温度的函数(图. 2E)。尽管最初被开发用于散装冶金, 我们发现埃林厄姆图也是适用于纳米级、冲击型反应(14、20)。一般来说, 元素更接近顶部埃林厄姆的关系图, 比如贵金属而铁、Co和铜的氧化作用较小潜力(i. e., 更容易减少)和可以通过高强度形成合金纳米颗粒吗

温度合成, 如PtPdFeCoNiAuCuSn的八元HEA纳米颗粒(图. 2F)(8)。相比之下, 靠近图底部的元素, 如Zr、Ti、Hf和Nb, 具有较大的氧化电位, 可以形成高熵的氧化物纳米颗粒, 如(ZrCeHfCaMgTiLaYGdMn) O_x (图2G)(20)。对于中间的元素, 如asMo、W和Mn(如图中绿色所示)。在中等氧化电位下, 人们探索了不同的合成策略, 可以在金属态和氧化态之间切换元素, 从而扩大可能

高熵合金或氧化物元素空间 (14, 20, 70). 除了高熵的氧化物 (8), 其他高熵化合物 (如 sulfide 氟化合物和碳化物) 也已被合成具有广泛的大小、形状和阶段 (8, 12, 14–18, 26–30, 71).

高级表征

高熵的纳米颗粒应该显示出 a 单相结构, 表现为均匀性

以及组成元素的随机混合。然而, 表征这种多元素的随机混合及其协同作用是非常具有挑战性的。传统的技术, 如粉末 x 射线衍射 (XRD, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)、扫描和透射电子显微镜 (分别为 SEM 和 TEM) 和 x 射线光电子能谱 (XPS), 可以帮助确定基本的相结构、形貌、元素

分布和价态, 但可能缺乏解耦多元素混合所需的分辨率。基于同步加速器 x 射线的技术, 它使用更短的波长 (e.g., $\lambda = 0.2113 \text{ \AA}$), 可以提供一个高分辨率, 以更好地理解高熵纳米粒子的原子排列、键合和配位, 以及电子特性 (图. 3A)。例如, 同步加速器 XRD 可以检测到整体的相位结构

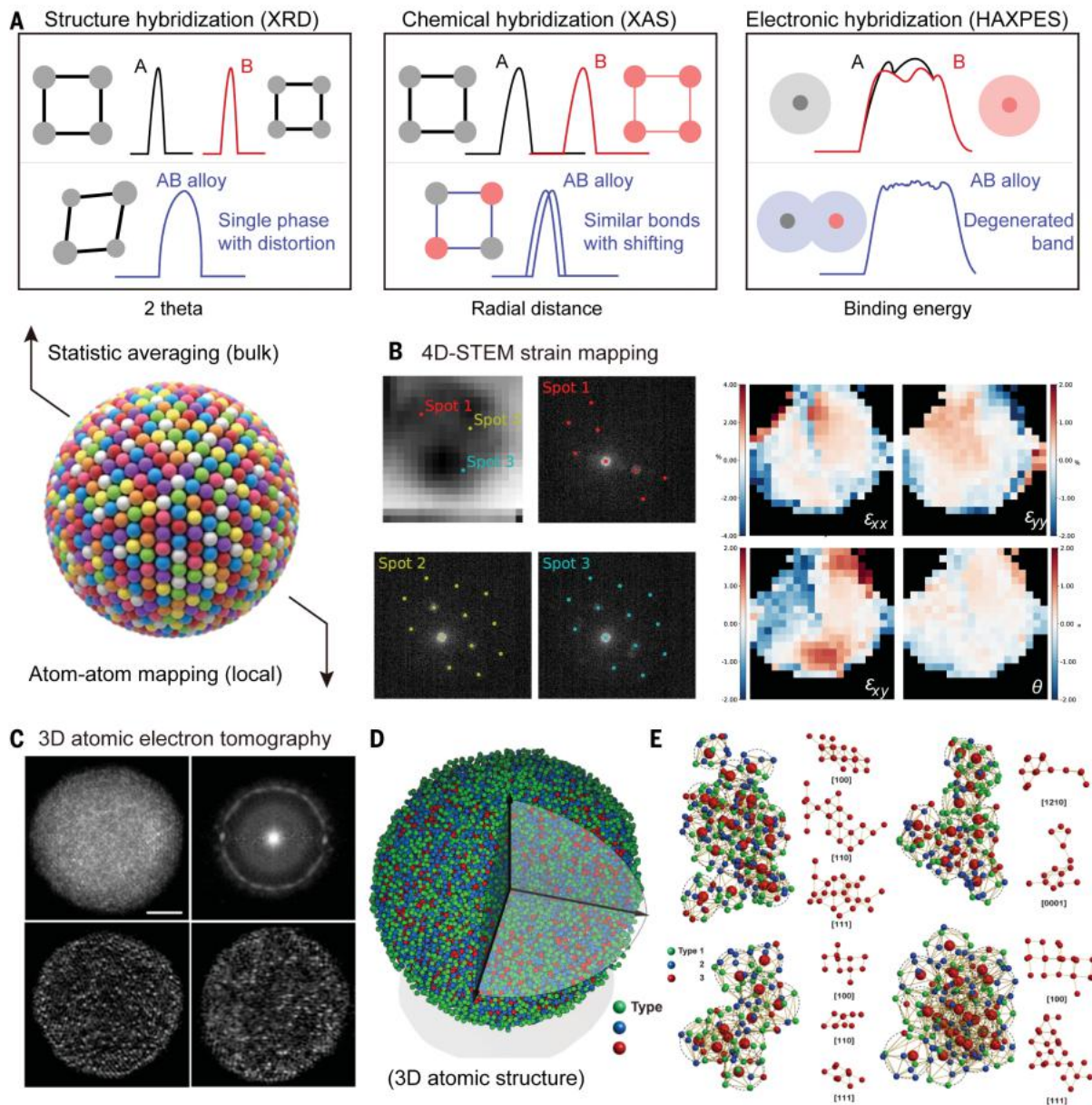


图3. 高熵纳米粒子的高级表征。(A) 原理图的宏观和体积表征的结构, 化学, 和通过 x 射线基研究的高熵纳米粒子中的电子杂化技术, 包括 XRD, XAS, 和 HAXPES, 特别是使用同步加速器提供更高分辨率的 x 射线源。(B) 4D-STEM 和菌株定位一种高熵的纳米粒子, 其中局部衍射 (e.g., 斑点 1 到 3) 是收集并与平均结构进行比较, 推导出局部晶格应变分布, 包括拉伸 (红色) 和压力 (蓝色)。转

(14) 经爱思唯尔的许可。(C) 用 AET 法测定了高熵金属玻璃纳米颗粒的三维原子结构。图中显示的是一个具有代表性的实验图像 (左上), 平均二维功率谱 (右上), 以及在 x -和 y - z 平面上的两个 2.4 nm 厚的三维重建切片 (下)。比例尺, 2 纳米。(D) 高熵金属玻璃纳米颗粒的三维原子模型。(E) 基于 AET 结果, 鉴定了在金属玻璃纳米颗粒中共存的四种类晶体中程顺序 (16)。经许可转载自 (8) 和 (36) (CC BY 4.0)。

以及可能的不混溶相和im-在高熵纳米颗粒中的纯度与更高的准确性(49、72)，确认是否实现了高熵混合。X射线吸收离子光谱学(XAS)是一种元素特异性的方法可以用来研究原子的技术和/或当地的协调环境每个元素，这是至关重要的理解-使多元素混合和可能的高熵中的短程或局部有序纳米颗粒(14、73、74)。最后，硬x射线光电子能谱学(HAXPES)可以揭示电子结构(例如，价带和d波段中心)在高熵纳米颗粒，这与关键反应的吸附能及结合能中间体，帮助合理化cor-响应的催化活性(75)。

虽然x射线技术可以提供统计数据-皮层分析，基于电子显微镜的技术-尼克斯是直接可视化的关键粒径和分布，相位，支柱-结构、组成和化学环境-ments。例如，原位透射电镜已经被证实用于研究由所合成的纳米颗粒高温冲击法，揭示了其形成过程及其分散性以及对缺陷碳基底的稳定性(76)。另一种先进的方法，可以满足更高的吞吐量和更高的分辨率所需要的是四维扫描传输系统-ision电子显微镜(4D-STEM)(图。3B)(14、77)、4D-STEM使用一个小探针(~1 nm)扫描高达1×的大几何区域1 mm²在区域内，从而使快速和高-高熵的分辨率特征用于局部晶格扭曲的纳米粒子结构的异质性和短期排序(78)。如图所示。3B，局部衍射pat-在高熵纳米上可以得到图案-粒子，以及内部相应的应变图-纳米颗粒可以由com-生成减少了本地数据之间的差异和平均相结构(14、77)，表明潜在的晶格畸变和应变。

为了获得更高级的描述-三维原子结构，原子电子结构raphy(AET)已被证明是一种方法选择(无花果。3C)(79-81)。最近，AET是否足够先进来解决3D问题-高熵金属的原子结构-含有八种元素的玻璃纳米颗粒：Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt(图。3C)(16)。因为AET的图像对比度依赖于原子序数，AET目前只有敏感到足以对这八个元素进行分类-分为三种类型：Co和Ni为1型(绿色)；Ru、Rh、Pd和Ag为第2型(蓝色)；和Ir和Pt为第3型(红色)(图。3、D和E)。图3D显示了高-的三维原子结构-熵金属玻璃纳米颗粒，其中类型1、2和3的原子是均匀的贡献。三维原子结构显示了四种不同的晶体状的中程顺序，

包括在高熵纳米颗粒中共存的面心立方、六角形封闭、体心立方和简单立方结构。3E)。这些结果提供了直接的实验证据，支持了金属玻璃高效团簇填充模型的一般框架(82)，并证明了AET技术如何使研究人员能够在单原子水平上研究高熵纳米粒子的三维结构。

多功能催化活性

以前，高熵材料，特别是高熵合金，主要用于结构工程的应用(3)。王等人。首次证明了高熵合金纳米颗粒可以作为高效的热催化催化剂(8,36)。在催化过程中，反应物或中间体与催化剂表面的结合既不应太强也不应太弱(Sabatier原理)，以最大限度地提高性能，从而显示出活性依赖于结合能的“火山图”(83,84)。如图所示。4A，单个元素的结合能分布模式(e.g., Co、Mo、Fe、Ni和Cu)由于其相对固定的结构和吸附位点，经常表现出尖锐的峰。然而，当多种元素混合成高熵合金(如CoMoFeNiCu)时，其吸附能可以通过电子杂化转化为一个加宽的、多峰的、几乎连续的光谱。最近，洛弗勒等人。报道了电催化酶高熵吡啶催化剂中的“电流波”模式，其中观察到多个拐点和电流平台，这强烈表明高熵纳米颗粒中有多个活性位点中心(40,42)。

由于其独特的结合能分布，高熵的纳米颗粒可以很容易地进行调整，以获得所需的表面性能，以获得最佳的催化性能(28,40,62)。例如，在NH₃中3分解反应(2NH₃→N₂+3H₂)，根据理论分析，理论上提出非贵金属Co-Mo合金可以优于Ru，因为优化的*N吸附(火山图见图。4B)(85)；然而，Co和Mo之间的不混溶阻碍了这种设计。最近，合金como基催化剂在(Cox铜1-x)70(FeNiCu)30用热冲击法合成的HEA纳米粒子(36)。可以调节钼元素比来优化氮吸附能N)，相比具有活性最高的单金属催化剂Ru的性能。4C)。类似的高性能的高熵纳米催化剂也在许多其他体系中被观察到(9、15、20、43、62、73、75、86、87)，证明了多能体的重要性

tal的设计和组合的可调性。需要注意的是，不同和异质的活性位点可以导致局部活性(<50 nm)的统计变化，但总体可重复性能(88)。

理论上，火山图可以解释为第一性原理计算研究中的线性尺度关系(LSR)的结果(85,89)。LSR说，在复杂或多步反应中，反应中间体(如O*或OH*)的吸附能是线性连接或线性尺度的(83)；换句话说，反应物的强吸附可能会导致产物的强吸附(i.e.,难以解吸)，从而大大减慢了反应(90)。在纳米颗粒催化剂设计中，已经提出了许多策略来规避LSR，包括引入共吸附物和系链、促进剂、配体和组成元素之间具有复杂协同作用的新合金(83,85)。与简单的催化剂相比，高熵纳米颗粒具有复杂的原子构型、不同的吸附位点和可调的结合能，可以创造新的机会(83)。例如，Wu等人。报道了稀有的IrPdPtRhRu HEA纳米颗粒用于析氢反应(2H₂O→O₂+2H₂)，发现该材料比单个金属(Ir、Pd、Pt、Rh和Ru)表现出更优越的性能。4D)(75)。更重要的是，IrPdPtRhRu的周转频率远远超出了传统LSR理论的预期(图中蓝色区域。4E)，表明HEA有能力规避LSR的预测。

此外，高熵纳米颗粒的宽带吸附能景观在串联催化和复杂反应方面特别有前景，这通常需要不同的活性位点对多个反应中间体的吸附，才能获得整体的高活性和/或选择性(27,71)。例如，在乙醇氧化反应中，涉及复杂的12电子转移和一系列中间体，高熵PtPdRuRhOsIr(PGM-HEA)纳米颗粒不仅demonstratedamuchhigheractivitythanmonometallic催化剂及其物理混合物，而且使更高的12电子选择性完成氧化为CO₂(图4F)(43、62、71)。在另一个例子中，如22例如20公司18尼加拉瓜21古巴19HEA纳米颗粒在氮还原反应中具有较高的活性和选择性(NRR: N₂+3H₂→2NH₃)(38)。理论分析发现，HEA中的铁适用于氮₂吸附和解离，而附近的Co-Cu和Ru-Ni组合有利于H₂吸附和解离，说明了多功能活性位点对整体高效NH的重要性3综合同样，高性能高熵纳米颗粒也被报道用于其他复合物

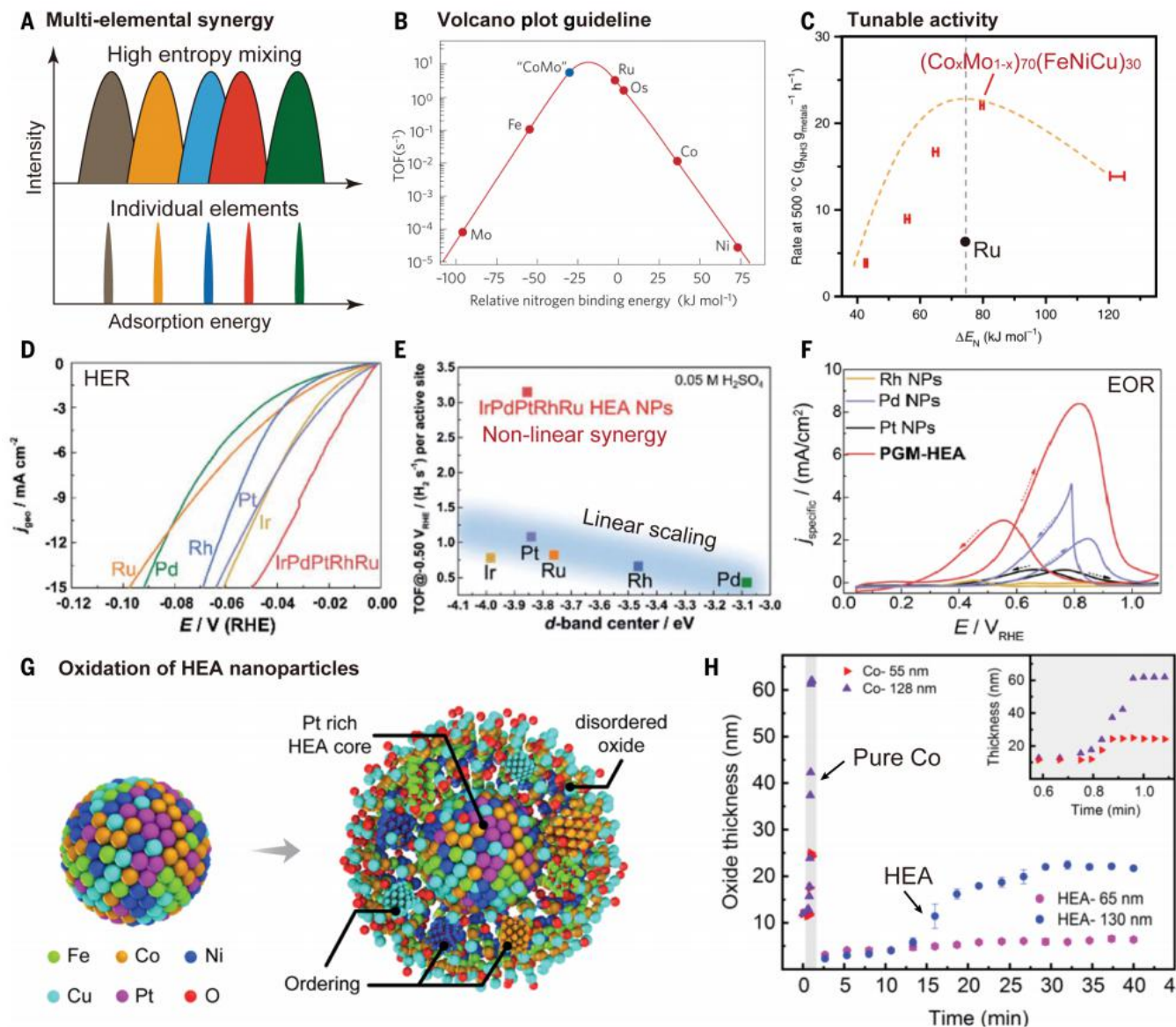


图4. 催化反应中的高熵纳米粒子。(A) 多元素高熵纳米粒子的协同作用导致了多活性位点和宽分布结合能分布模式 (40, 42)。(B) 组成火山图作为一种设计高性能催化剂的简便指南, 其中合金化可以使吸附能能达到峰值性能, 如CoMo合金。经施普林格自然资源有限公司许可, 转载自 (100)。(C) 优化的CoMoFeNiCu HEA纳米颗粒显示出高出4倍与Ru相比, 在500 °C下的转化率是通过调整来实现的, 用Co和Mo之间的组成比来调整DEN. 转载自 (36) (抄送4.0)。(D和E) IrPdPtRhRu HEA纳米颗粒表现出优越性

以及多步反应, 如CO₂还原-反应反应 (39, 71, 91) 和氧化各种化学物质, 如甲醇 (11, 13, 43)。

稳定性

高熵的纳米颗粒可能会很有可能增强催化应用的稳定性。阳离子, 类似于它们的体积尺度计数器具有改善结构稳定性特性的部件 (3, 45, 53, 92)。热力学上, 高

熵的性质有利于高熵纳米颗粒 (DG=DH-TDS) 的形成和稳定, 特别是在高温下, 在TDS项更为明显的情况下 (20, 73, 93)。原位透射电镜分析显示了高熵合金和氧化物纳米颗粒的稳定性, 即使在温度高达1073 K (13, 20, 73) 的情况下, 其粒径分布、颗粒分散和固溶相也保持不变。动力学上,

在1 min中氧化。经许可转载自 (97) (版权所有2021年美国版化学学会)。

高熵混合也可以提高结构的稳定性, 因为不同元素的尺寸不匹配和合成的晶格畸变, 从而导致了大的扩散障碍, 有助于防止相偏析, 特别是在低温下 (2, 20, 53, 70)。例如, 模拟了Ru原子在RuRhCoNiIr HEA纳米粒子中的扩散系数比扩散系数低两个数量级

在HEA纳米颗粒中具有更好的动力学稳定性(73)。影响催化剂稳定性的另一个重要因素是催化剂与载体之间的界面键合,为了避免颗粒聚集,高温混合合成的界面键合使纳米颗粒与基质之间具有更明显的界面稳定性(76, 87, 94)。实验结果表明,高熵合金在高温和电化学催化反应(11-13、15、20、26-36、43、44、73、75)中的稳定性说明了高熵合金的稳定性。然而,高熵合金的稳定作用可能会变得有限,在恶劣的条件下很容易发生表面重建(95-97)。例如,沙赫巴兹安-亚萨利等人对铁进行了原位氧化,0.28公司,0.21尼加拉瓜,0.20古巴,0.08葡萄牙,0.23HEA纳米颗粒和观察到非稀有元素表面氧化,而HEA纳米颗粒保持稳定,富Pt组成(图. 4G)。定性分析表明,HEA纳米颗粒表现出对数氧化动力学,在400°C的氧化环境中暴露40分钟后,形成了稳定的HEA核和氧化外壳结构(图. 4H)。相比之下,纯Co纳米颗粒经历了被氧化的氧化动力学,并在值为1和分化在电催化反应中往往更为明显,与化学浸出和电催化氧化多研究已经报道了高熵合金稳定性和电催化许多条件下的稳定性,特别是与较不元素同类纳米颗粒相比(12、29、75、86、87)。

高通量筛选

尽管在有些情况下观察到优于越催化性能,但如题图所示,在普通情况下,高熵合金的催化活性与常规材料相当。然而,在某些特殊情况下,高熵合金表现出优异的催化性能。例如,高熵合金在低温下表现出优异的催化活性,这可能与合金中的多种金属元素协同作用有关。此外,高熵合金在高温下的稳定性也使其成为某些工业过程的理想催化剂。

综上所述,高熵合金作为一种新型材料,具有广泛的应用前景。通过合理的设计和合成,可以开发出具有优异性能的催化材料,为能源、化工等领域的发展提供有力支持。

在计算上,已经发展了基于第一性原理的方法来预测高熵纳米颗粒的组成结构-性质关系(84, 100, 104)。此外,通过遵循高熵材料数(46, 73)的经验规则,或使用大量减少参数空间的相图(CALPHAD)方法,高通量计算可用于多元素组成的相预测。

(105), 这两种方法都能够筛选出数百万种元素成分(图. 5A). 然而, 这些计算大多是基于体材料的热力学平衡考虑, 由于它们的体积小和在非平衡条件下合成, 可能不容易转移到高熵纳米颗粒.

对于预测高纳米颗粒的功能性(如催化)模型和其他的结合点,如(1)精确的近,原子(如原子)填充模型等。开发了一种高纳米粒子的监督学习,随机森林模型,并预测了它们在高纳米粒子的过程中的吸收能(5B) (27, 71, 101)。作者还模拟了近连续结合的能量分布模式。(5B)用于高纳米氧化还原。在此基础上,制备了高性能的氧化还原多元素催化剂通过实验实现了还原(27, 71, 101, 106)。其他基于机器学习(ML)的方法正在开发中,以有效地探索多元素覆盖的面上吸附质的构型,包括可变吸附质覆盖的多种吸附种类和表面重建对催化性能的影响(107)。

通过实验, 研究人员已经证明了多元素催化剂的组合合成和高通量筛选 (64, 108-110)。Forexample, Ludwigetal. 利用多个金属源的共溅射, 在薄膜基底上组合合成了数百个高熵成分 (每批 342), 以及高通量表征, 包括能量色散光谱 (组成)、XRD (结构) 和扫描液滴测量 (电化学), 以快速筛选这些 2D 薄膜样品, 用于快速催化剂的发现 (64, 111-113)。高熵纳米粒子的直接高通量的合成和筛选也已经实现 (9, 72)。通过组合共溅射到离子液体 (40 毫升, 共 64 个腔), 路德维希等人演示了固定在 Crmfeconic 上的微电极上的合成, 这导致了 Cr 的发现 9Mn60 例如 9 公司 11 尼加拉瓜 11 具有特殊的氧还原反应活性 (9)。姚等人报道了具有不同元素组合 from binary to quaternary PtPdRhRuIrNiCoFe 的超细和均匀 HEA 纳米颗粒的高通量合成 (图 5C) (72)。在此过程中, 不同的金属源 (靶) 体溶液被墨水打印出来, 然后进行高温辐射冲击合成, 以获得均匀的微观结构, 尽管组成不同。扫描液滴细胞

然后筛选发现了用于氧还原反应的高性能 PtPdFeCoNi HEA 催化剂, 其催化剂性能通过传统的旋转圆盘电极测量验证 (72)。因此, 组合合成和高通量筛选管道为加速高熵纳米颗粒的探索提供了一个新的范式。

ML加速和主动勘探

毫升是一个很好的工具,加速材料发现使广泛探索未测量的成分(毫升泛化过程),引导快速找到性能最优(主动学习)毫升和定量理解成分和过程结构属性关系(特性)分析毫升(27、63、71、101-103、114、115)。作为一个例子,ML预测被用于指导的三元中熵PtFeCu催化剂的设计,说明团过程(i)模型构建和模拟数据生成,(ii)毫升和拟合的模拟数据,(iii)广泛的探索 and 筛选ML在更大的组成空间,和(iv)实验验证和反馈以前的模拟和ML模型(图. 5D)(116)。类似的过也被证明是多元催化剂(Ag-1r-Pd-Pt-Ru)空间通过计算预测与ML和使用薄膜的高通量合成和筛选数据反馈和模型精炼,从而形成闭环优化协议来提高预测能力对高性能催化剂(63)。

米尼高纳覆盖了这些进展,目前努力最多可以覆盖高达1米颗粒和细样对于识别重要的数据点,节省工作至关重要。这可以通过使用主动学习方法(如贝叶斯优化和强化学习)来实现(103,117-119)。例如,罗斯米尼等人利用高斯过程替代函数多模型元素进行贝叶斯优化,基于计算数据发现多150迭代,发现了许多重要的目标属性的多局部优化,说明了主动学习在探索广阔的多维空间方面的巨大前景。这些方法还可以与HEA表面的图网络描述符和神经网络相结合,以加速表面吸附特性的替代计算模型的发展(107)。主动学习还可以实现多目标优化,这在高熵纳米颗粒的开发中尚未实现,但这是非常理想的。

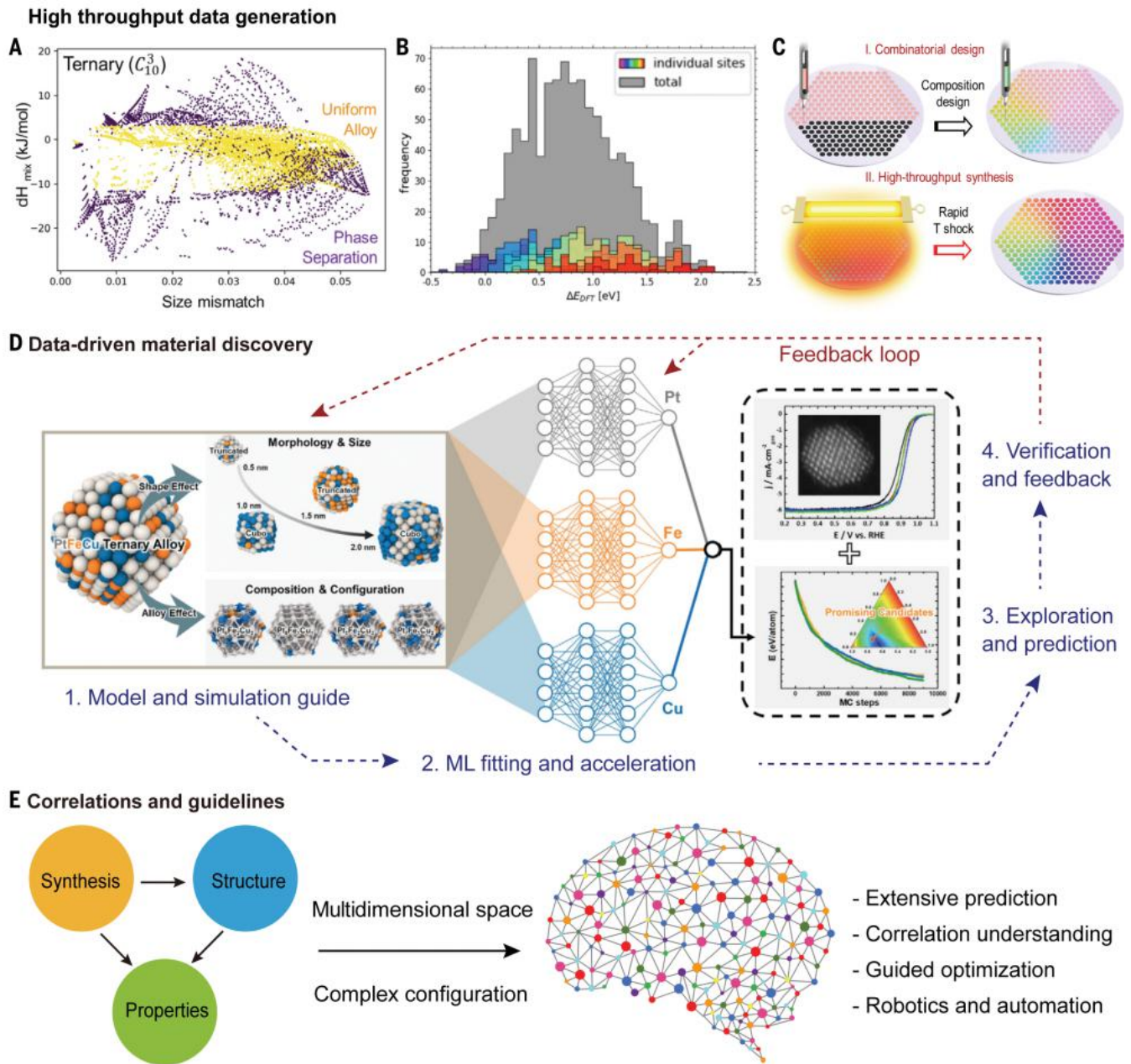


图5. 数据驱动的高熵纳米颗粒的发现。(A和B) 高通量基于尺寸错配和焓的结构预测计算

(73) (A) 和吸附位点和结合能分布模式来预测催化性质 (B). 经爱思唯尔许可, 转载自 (27)。

(C) 高熵纳米粒子的组合和高通量合成高熵纳米粒子的例子 (72)。(D) 数据驱动的发现PtFeCu的方法

催化剂包括 (i) 建模和模拟, (ii) ML拟合和加速, (iii) 成分探索和预测, 以及 (iv) 实验验证和反馈。经爱思唯尔许可, 转载自 (116)。(E) 传统材料研究中的合成-结构-性质关系可以被数据驱动的方法所取代, 该方法采用ml训练的模型来进行预测、理解和优化, 甚至可以实现自动发现。

目标是实现具有sim效应 (即不同结构) 的优越催化剂, 以关联催化剂 (图. 5E). 这样训练的模型可以学习催化剂的结构特征及其催化性能 (101)。因此, 经过数据训练的数学模型可以逐渐学习和促进性能预测、引导优化和对高熵纳米颗粒的基本理解, 而不是传统的合成-结构-性质关系

理解合成、结构和性质

人际关系总是一个挑战

像高熵一样复杂的材料系统

纳米粒一些最初的努力已经使用了

从理论模型和神经网络到

decouple the multi-elemental synergy into ligand

效果 (即, 不同的元素) 和协调作用

高斯过程模型或神经网络的形式) 可能成为研究高熵纳米粒子等复杂材料的一种新的规范。

结论与展望

高熵纳米粒子的研究取得了很大的进展, 但为了进一步推进它们

在许多领域都需要继续努力，如合成方法、先进的表征、基本理解、应用和数据驱动的发现，如下所述。

可调合成是目前高熵纳米粒子最受探索的方面，现在需要精度。考虑到高熵纳米颗粒的元素差异和成分复杂性所造成的不混溶性，合成必须继续依靠温度、力、压力、能量场等方面的非平衡方法，以实现均匀混合和小粒径。此外，我们还需要学习如何在大小、相、形状、面和表面装饰方面通过精细的结构或形态控制来平衡非平衡合成，这将需要相当大的努力和从现有的湿化学中获得的知识。

目前高熵纳米颗粒研究的一个重要方面是对高熵纳米颗粒的表面、缺陷和元素分布有基本的了解，这将对催化性能产生深远的影响。我们还没有建立关于表面或界面元素偏析、重建和电子结构的基本知识，特别是它们在催化操作条件下的动态演化。将最先进的原位电子显微镜，如原位液体和环境显微镜；集成到先进的原子分辨率化学分析和原子结构成像中，将为对催化应用的高熵纳米材料的活性位点和反应途径的基本理解提供有价值的见解。此外，我们设想将原子分辨率的原位环境显微镜与ml辅助的数据采集和分析相结合，使我们能够捕获催化反应过程中高熵纳米材料的关键动态变化。将获得高熵纳米粒子的表面原子结构、晶格应变、化学扩散和电子结构等信息，为理论计算和理解反应途径提供可靠的输入。

高熵纳米颗粒在高性能催化方面具有很大的前景，对于需要不同活性位点组合的多步和串联反应尤其有利。然而，如何正确地设计高熵纳米颗粒以最好地适应这些反应方案的问题。此外，目前还不清楚如何识别活性部位和理解性能来源。虽然基于传统路线的催化剂发现是可能的，但高熵纳米颗粒的研究将大大受益于高通量方法和数据挖掘的进步。

目前，组合合成和高通量筛选大多局限于薄膜样品和简单的电化学反应。此外，高通量计算往往以精度为代价或计算效率为代价，导致筛选结果和实际性能趋势之间的一些差异。因此，这些数据驱动的方法可能需要在下的研究阶段进行最重要的努力。

许多已发表的研究结果显示，不同的成分具有有趣的特性，但需要更系统和标准化的报告来充分利用这些“昂贵的”数据（102）。因此，应该为可共享的数据存储库建立报告标准，以便更好地收集和分析知识。一些这样的努力已经在进行中，例如建立材料数据库，用于存档各种材料的三维原子坐标和化学种类，包括由AET确定的多元素和高熵纳米粒子（121）。通过实验确定的高熵纳米粒子的三维原子模型可以与计算方法和ML方法相结合，以在基本水平上理解它们的结构-性质关系。我们期望，随着高熵纳米颗粒的合成-结构-性质关系知识的扩大，结合ml引导优化和筛选的集成材料发现工作流程将很快成为可能，以加快这一前景广阔的领域的进展，特别是多目标向同时高活性、选择性、稳定性和低成本的优化。

参考和注释

1. J. W. Yeh等人，具有多种主要元素的纳米结构高熵合金：新的合金设计概念和结果。Adv. 雕刻母亲6, 299 - 303 (2004). [doi: 10.1002/adem.200300567](#)
2. C. M. Rost等人，熵稳定的氧化物。Nat. 通勤。6, 8485 (2015). [doi: 10.1038/ncomms9485](#); [pmid: 26415623](#)
3. E. P. 乔治, D. RaabeR. O. 里奇合金, 高熵合金。Nat. 发动机的旋转母亲4, 515 - 534 (2019). [doi: 10.1038/s41578-019-0121-4](#)
4. B. Niu等人，纳米晶高熵合金的溶胶自燃合成。科学。棱纹平布7, 3421 (2017). [doi: 10.1038/s41598-017-03644-6](#); [pmid: 28611380](#)
5. M. P. 辛格, C. 高熵合金纳米颗粒的合成和电子显微镜观察。母亲拉脱维亚的160, 419 - 422 (2015). [doi: 10.1016/j.matlet.2015.08.032](#)
6. C. -F. 蔡英文, p. w. 吴, P. 林, c. g. 朝, k. y. 是的, 多元素纳米粒子的喷射沉积作为甲醇氧化的电催化。Jpn。J. 应用程序。物理学。47, 5755 - 5761 (2008). [doi: 10.1143/JJAP.47.5755](#)
7. 电脑。-Chen等人，聚元素纳米颗粒文库。科学352, 1565-1569 (2016)。 [doi: 10.1126/science.aaf8402](#); [pmid: 27339985](#)
8. Y. Yao等人，高熵合金纳米颗粒的碳热冲击合成。科学359, 1489-1494 (2018)。 [doi: 10.1126/science.aan5412](#); [pmid: 29599236](#)
9. T. Löffler等人，一种多重贵金属无氧还原催化剂的发现。Adv. 能源制造商。8, 1802269 (2018). [doi: 10.1002/aenm.201802269](#)
10. X. 王等人，连续合成空心高熵纳米颗粒用于能量和催化应用。

- Adv. 母亲32, e2002853 (2020). [doi: 10.1002/adma.202002853](#); [pmid: 33020998](#)
11. H. Li等人，高熵合金纳米催化剂驱动氧化还原电催化的快速位置间电子转移。Nat. 通勤。11, 5437 (2020). [doi: 10.1038/s41467-020-19277-9](#); [pmid: 33116124](#)
 12. S. Gao等人，通过快速移动的床热解法在载体上合成高熵合金纳米颗粒。Nat. 通勤。11, 2016 (2020). [doi: 10.1038/s41467-020-15934-1](#); [pmid: 32332743](#)
 13. J. Feng等人，《被限制在纳米颗粒中的非常规合金：新物质的基石》。问题3, 1646-1663 (2020年)。 [doi: 10.1016/j.matt.2020.07.027](#)
 14. Y. 姚等人，在纳米级过渡金属合金中的极端混合。第4、2340-2353号 (2021年)。 [doi: 10.1016/j.matt.2021.04.014](#)
 15. M. W. Glasscott等人，高熵金属玻璃纳米颗粒的电合成，为设计，多功能电催化。Nat. 通勤。10, 2650 (2019). [doi: 10.1038/s41467-019-10303-z](#); [pmid: 31201304](#)
 16. Y. Yang等人，确定了非晶固体的三维原子结构。自然592、60-64 (2021年)。 [doi: 10.1038/s41586-021-03354-0](#); [pmid: 33790443](#)
 17. M. Cui等人，通过无序到有序过渡合成的多主元素金属间纳米粒子。科学。Adv. 8, eabm4322 (2022). [doi: 10.1126/sciadv.abm4322](#); [pmid: 35089780](#)
 18. c. l. -Yang等人，燃料电池用铂金属间纳米颗粒催化剂的硫锚定合成。科学374, 459-464 (2021)。 [doi: 10.1126/science.abj9980](#); [pmid: 34672731](#)
 19. T. 王, H. 陈, Z. 杨, J. 梁, S. 高熵钙钛矿氧化物：氧演化催化的新平台。J. 是化学社会142, 4550 - 4554 (2020). [doi: 10.1021/jacs.9b12377](#); [pmid: 32105461](#)
 20. T. 李等人，氧化二重链纳米颗粒作为甲烷燃烧的高度稳定的催化剂。Nat. 卡塔尔。4, 62 - 70 (2021). [doi: 10.1038/s41929-020-00554-1](#)
 21. C. R. 麦考密克, R. E. Schaak, 同时对高熵金属硫化物纳米颗粒的复合交换途径。J. 是化学社会143, 1017 - 1023 (2021). [doi: 10.1021/jacs.0c11384](#); [pmid: 33405919](#)
 22. M. 崔等人，高熵金属硫化物纳米颗粒有望实现高性能的析氧反应。Adv. 能源制造商。2002887, 1 - 8 (2020).
 23. Z. Du等人，过渡金属碳化物的高熵原子层 (MXenes)。Adv. 母亲33, e2101473 (2021). [doi: 10.1002/adma.202101473](#); [pmid: 34365658](#)
 24. S. K. Nemani等人，高熵二碳化物MXenes: TiVNbMoC3和TiVCrMoC3. ACSNano15, 12815-12825 (2021年)。 [doi: 10.1021/acsnano.1c02775](#); [pmid: 34128649](#)
 25. Q. Dong等人，高熵氧化物微粒的快速合成。小2104761, e2104761 (2022)。
 26. X. 王等人，连续合成空心高熵纳米颗粒用于能量和催化应用。T. Ying等人，由混合金属二卤化物、卤化物和三硫化物磷形成的高熵范德瓦尔斯材料。J. 是化学社会143, 7042 - 7049 (2021). [doi: 10.1021/jacs.1c01580](#); [pmid: 33926192](#)
 27. T. A. A. 巴切勒等人，将高熵合金作为电催化的发现平台。焦耳3834-845 (2019)。 [doi: 10.1016/j.joule.2018.12.015](#)
 28. T. Löffler等人，转向使用复杂固体溶液纳米颗粒的电催化的范式转变。自动控制系统能源有限公司。4, 1206 - 1214 (2019). [doi: 10.1021/acsenerylett.b00531.9](#)
 29. A. R. Amiri高熵材料的研究进展。J. 母亲化学Mater. 能量维持。9, 782 - 823 (2021). [doi: 10.1039/D0TA09578H](#)
 30. Y. 太阳, S. 戴, 高熵催化材料：一个新的前沿。科学。Adv. 7, eabg1600 (2021). [doi: 10.1126/sciadv.abg1600](#); [pmid: 33980494](#)
 31. Y. Chen等人，可充电电池中高熵材料的机会。ACS Mater。拉脱维亚的3, 160 - 170 (2021). [doi: 10.1021/acsmaterialslett.0c00484](#)
 32. Y. Ma等人，《高熵能量材料：挑战和新机遇》。能源环境。科学。14, 2883 - 2905 (2021). [doi: 10.1039/D1EE00505G](#)
 33. K. Kusada, D. 吴, H. 北川, 铂基金属基固溶合金纳米颗粒的新方面：二元合金到高熵合金。化学反应26、5105-5130 (2020年)。 [doi: 10.1002/chem.201903928](#);
 - 34.

[pmid: 31863514](#)

重量。.-Koo, J.E. 米尔斯通, P. S. 韦斯, 我。d。金聚
元素纳米粒子的设计和科学。ACS纳米14,

- 6407–6413 (2020).doi:
[10.1021/acsnano.0c03993](#); pmid: 32469489
35. B. 江等人., 高熵稳定的硫族化合物, 具有较高的热电性能. 科学371, 830–834 (2021).doi: [10.1126/science.abel1292](#); pmid: 33602853
36. P. Xie等人, 利用高熵合金催化剂高效分解氨. Nat. 通勤. 10, 4011 (2019).doi: [10.1038/s41467-019-11848-9](#); pmid: 31488814
37. H. J. 邱等人, 纳米多孔高熵合金的高稳定和高效的催化剂. J. 母亲化学Mater. 能量维持. 7, 6499–6506 (2019).doi: [10.1039/C9TA00505F](#)
38. D. 张等人., 多位点电催化剂通过高熵合金促进ph通用氨还原. Adv. 功能. 母亲31, 2006939 (2021).doi: [10.1002/adfm.202006939](#)
39. C. Yang等人, 克服了对双金属催化剂库的不混溶性. 科学. Adv. 6, eaaz6844 (2020).doi: [10.1126/sciadv.aaz6844](#); pmid: 32494647
40. T. 拉弗勒, A. 路德维希, J. 罗斯梅斯尔. 舒曼, 是什么使高熵合金成为特殊的电催化剂? 角度. 化学Int. 艾德. 60, 26894–26903 (2021).doi: [10.1002/anie.202109212](#); pmid: 34436810
41. Y. 王, X. 郑, D. 王健, 电催化剂的设计概念. 纳米Res. 15, 1730–1752 (2021).doi: [10.1007/s12274-021-3794-0](#)
42. T. Löffler等人, 使用伏安活性曲线的拐点作为活性描述符, 比较了复杂固相溶液电催化剂的活性. ACS卡塔尔. 11, 1014–1023 (2021).doi: [10.1021/acscatal.0c03313](#)
43. D. Wu等人, 铂族金属高熵合金纳米颗粒. J. 是化学社会 142, 13833–13838 (2020).doi: [10.1021/jacs.0c04807](#); pmid: 32786816
44. M. Wu等人, 分层聚元素纳米颗粒作为氧氧化和还原反应的双功能电催化剂. Adv. 能源制造商. 10, 2001119 (2020).doi: [10.1002/aenm.202001119](#)
45. D. B. 奇迹, 哦. N. 本文, 对高熵合金及其相关概念的批判性综述. Acta玛特. 122, 448–511 (2017).doi: [10.1016/j.actamat.2016.08.081](#)
46. M. C. Tropicovsky, J. R. 莫里斯, P. R. C. 肯特, A. R. Lupini, G. M. 库存, 预测单相高熵合金形成的标准. 物理学. 发动机旋转X 5, 011041 (2015).doi: [10.1103/PhysRevX.5.011041](#)
47. R. 郭等人, 热诱导的相分配向分层的, 纳米结构的高熵合金. 纳米Res. (2021).doi: [10.1007/s12274-021-3912-z](#)
48. P. -C. Chen等人, 多元素纳米颗粒的界面和异质结构设计. 科学363, 959–964 (2019).doi: [10.1126/science.aav4302](#); pmid: 30819959
49. S. G. Kwon等人., 多组分金属纳米结构的非均匀成核和形状转变. Nat. 母亲14, 215–223 (2015).doi: [10.1038/nmat4115](#); pmid: 25362354
50. Y. Chen等人, 还原氧化石墨烯薄膜中活性纳米颗粒的超快速自组装和稳定. Nat. 通勤. 7, 12332 (2016).doi: [10.1038/ncomms12332](#); pmid: 27515900
51. L. 胡, Y. 陈, Y. 姚, 《热冲击合成纳米颗粒及其系统及方法》, 美国专利申请20180369771 (2018)。
52. Y. 姚, L. 胡涛, “多元素纳米颗粒的热冲击合成”, 美国专利申请11193191B2 (2021)。
53. S. A. Kube, J. 高熵合金中的亚稳态. Scr. 母亲186, 392–400 (2020).doi: [10.1016/j.scriptamat.5.2020.0.049](#)
54. M. T. Aronhime, J. K. 热固性聚合物体系的时间-温度转换 (Ttt) 固化图. Adv. 多形性科学. 78, 83–113 (1986).doi: [10.1007/BFb0035358](#)
55. F. Chen等人, 高温原子混合向良好分散的双金属电催化剂. Adv. 能源制造商. 8, 1800466 (2018).doi: [10.1002/aenm.201800466](#)
56. Y. Yao等人, 超快, 通过缺陷工程可控合成亚纳米金属团簇. ACS应用程序. 母亲接口11, 29773–29779 (2019年).doi: [10.1021/acsamib07198](#); pmid: 31356053.9
57. Y. Yao等人认为, 高温冲击波稳定了单个原子. Nat. 纳米技术. 14, 851–857 (2019).doi: [10.1038/s41565-019-0518-7](#); pmid: 31406363
58. Y. Zhou等人, 调整了金属对超细纳米颗粒的高温润湿行为姚等人, 《科学376》, eabn3103 (2022) 2022年4月8日
- 地平线6, 231–237 (2021).doi:
[10.1039/D0NH00656D](#); pmid: 33480921
60. Y. Yang等人, 高熵合金纳米颗粒的气溶胶合成. 朗缪尔 36, 1985–1992 (2020).doi: [10.1021/acs.langmuir.9b03392](#); pmid: 32045255
61. K. Mori等人, 氢气溢出驱动的合成高熵合金纳米颗粒可作为CO的稳定催化剂2加氢Nat. 通勤. 12, 3884 (2021).doi: [10.1038/s41467-021-24228-z](#); pmid: 34162865
62. T. Löffler等人, 通过关联构型、吸附能分布模式和活性曲线来设计复杂的固相-溶液电催化剂. 角度. 化学Int. 艾德. 59, 5844–5850 (2020).doi: [10.1002/anie.201914666](#); pmid: 31867829
63. T. A. A. 巴切儿等人, 通过计算预测和高通量实验发现复杂固相溶液电催化剂. 角度. 化学Int. 艾德. 60, 6932–6937 (2021).doi: [10.1002/anie.202014374](#); pmid: 33372334
64. A. 路德维希, 发现新的材料使用组合合成和高通量表征的薄膜材料库结合计算方法. npj Comput. 母亲5, 70 (2019).doi: [10.1038/s41524-019-0205-0](#)
65. F. Waag等人, 动力学控制激光合成胶体高熵合金纳米粒子. RSC进展9, 18547–18558年 (2019年).doi: [10.1039/C9RA03254A](#)
66. H. Qiao等人, 微波加热可扩展合成高熵合金纳米颗粒. ACSNano15, 14928–14937 (2021年).doi: [10.1021/acsnano.1c05113](#); pmid: 34423972
67. Y. 姚, 问. 董, L. 胡, 通过一毫秒长的对合金纳米颗粒的“冲击”合成来克服不混溶性. 问题1、1451–1453 (2019).doi: [10.1016/j.matt.2019.11.006](#)
- X. Wang等人, 连续2000 K液滴-粒子合成. 母亲今天是 35, 106–114 (2020).doi: [10.1016/j.mattod.2019.11.004](#)
68. M. Jiao等, 纺织和纸基质上纳米颗粒的直通合成. 纳米尺度11, 6174–6181 (2019).doi: [10.1039/C8NR10137J](#); pmid: 30874268
69. H. Xu等人, 通过高熵氟氧化物载体的熵稳定单原子Pd催化剂. Nat. 通勤. 11, 3908 (2020).doi: [10.1038/s41467-020-17738-9](#); pmid: 32764539
71. J. K. 彼得森, T. A. A. 巴切勒, A. 巴格尔, J. 高熵合金作为一氧化碳的催化剂2和CO还原反应. ACS卡塔尔. 10, 2169–2176 (2020).doi: [10.1021/acscatal.9b04343](#)
72. Y. 姚等人., 高通量, 组合合成多金属纳米团簇. 过程 Natl. 阿卡德. 科学. U. S. A. 117, 6316–6322 (2020).doi: [10.1073/pnas.1903721117](#); pmid: 32156723
73. Y. Yao等人, 计算辅助, 熵驱动合成高效和耐用的多元素合金电催化剂. 科学. Adv. 6, eaaz0510 (2020).doi: [10.1126/sciadv.aaz0510](#); pmid: 32201728
74. D. Morris等人, 5和15元素高熵合金纳米颗粒的成分相关的结构和性质. 细胞代表. 物理学. 科学. 2, 100641 (2021).doi: [10.1016/j.xcrp.2021.100641](#)
75. D. Wu等人, 关于铂基金属基高熵合金纳米颗粒的电子结构和析氢反应活性. 化学科学. 11, 12731–12736 (2020).doi: [10.1039/D0SC02351E](#); pmid: 34094468
76. Z. Huang等人, 直接观察碳载体上金属纳米颗粒的形成和稳定性. Nat. 通勤. 11, 6373 (2020).doi: [10.1038/s41467-02020084-5](#); pmid: 33311508
- Q. Ding等人, 通过高熵合金的组成来调整元素的分布、结构和性能. 自然574, 223–227 (2019).doi: [10.1038/s41586-019-1617-1](#); pmid: 31597974
78. B. H. Savitzky等人, py4DSTEM: 4D-STEM数据分析的开源软件. 微sc. 微肛门. 25 (S2), 124–125 (2019).doi: [10.1017/S1431927619001351](#)
- J. 苗, P. Ercius, S. J. L. 电子原子断层扫描: 无晶体的三维结构. 科学353, aaf2157 (2016).doi: [10.1126/science.aaf2157](#); pmid: 27708010
79. Y. Yang等人, 在单原子水平上分解化学顺序/无序和材料性质. 自然542, 75–79 (2017).doi: [10.1038/nature21042](#); pmid: 28150758
- J. Zhou等人, 利用原子电子断层扫描观察四维晶体成核. 自然570, 500–503 (2019).doi: [10.1038/s41586-019-1317-x](#); pmid: 31243385
82. D. B. 奇迹, 一个金属玻璃的结构模型. Nat. 母亲3, 697–702 (2004).doi: [10.1038/nmat1219](#); pmid: 15378050
83. J. 佩雷斯-拉米雷斯, N. 洛佩兹, 打破线性尺度关系的策略. Nat. 卡塔尔. 2, 971–976 (2019).doi: [10.1038/s41929-019-0376-6](#)
84. J. Greeley等人, 铂合金和早期过渡金属作为氧还原电催化剂. Nat. 化学1, 552–556 (2009).doi: [10.1038/nchem.367](#); pmid: 21378936
85. A. Vojvodic, J. K. Nørskov, 多相催化剂的新设计范式. Natl. 科学. 发动机旋转2, 140–143 (2015).doi: [10.1093/nsr/nwv023](#)
- 世界银行. -Jung等人, 聚元素纳米颗粒作为锂氧的催化剂2电池ACSNano15, 4235–4244 (2021年).doi: [10.1021/acsnano.0c06528](#); pmid: 33691412
87. T. Li等人, 碳负载高熵氧化物纳米颗粒作为氧还原反应的稳定电催化剂. Adv. 功能. 母亲31, 2010561 (2021).doi: [10.1002/adfm.202010561](#)
88. E. B. Tetteh等人, 利用扫描电学细胞显微镜对高熵合金电催化剂中活性部位异质性的放大可视化. 电化学. 科学. Adv. •••, 2100105 (2021).doi: [10.1002/elsa.202100105](#)
89. J. 《理论多相催化: 尺度关系与计算催化剂设计》. 安努. 发动机的旋转化学生物酚. 雕刻7, 605–635 (2016).doi: [10.1146/annurevchembioeng-080615-034413](#); pmid: 27088666
- A. 库尔卡尼, S. 西阿罗斯塔米. 帕特尔, J. K. Nørskov, 了解氧还原反应中的催化活性趋势. 化学发动机的旋转118, 2302–2312 (2018).doi: [10.1021/acs.chemrev.7b00488](#); pmid: 29405702
91. J. Cavin等人, 二维高熵过渡金属二卤族化合物用于二氧化碳电催化. Adv. 母亲33, e2100347 (2021).doi: [10.1002/adma.202100347](#)
92. Z. Lei等人, 利用熵工程开发先进材料. Scr. 母亲165, 164–169 (2019).doi: [10.1016/j.scriptamat.2019.02.015](#)
93. S. Nie等人, 熵驱动化学揭示了高度稳定的德纳里mgal2o4型电催化剂. 化学催化. 1, 648–662 (2021).doi: [10.1016/j.cheecat.2021.04.001](#)
- T. 李等人., 多元素合金纳米颗粒与面向稳定催化剂的碳载体之间的界面工程. Adv. 母亲34, e2106436 (2022).doi: [10.1002/adma.202106436](#); pmid: 34875115
95. Y. J. 李, A. 萨万. KostkaH. S. 斯坦. 路德维希, 加速原子尺度探索相演化的组成复杂材料. 母亲地平线5, 86–92 (2018).doi: [10.1039/C7MH00486A](#)
96. Y. J. 李, A. 科斯特卡. 萨万. 路德维希, 纳米晶CrMnFeCoNi薄膜快速氧化动力学的原子尺度研究. J. 合金成分. 766, 1080–1085 (2018).doi: [10.1016/j.jallcom.2018.07.048](#)
- B. Song等人, 高熵合金纳米颗粒的原位氧化研究. ACSNano14, 15131–15143 (2020年).doi: [10.1021/acsnano.0c05250](#); pmid: 33079522
97. P. 马琼达尔, J. 过渡金属上的广义尺度关系: 吸附质-共吸附质相互作用的影. 物理学. 发动机的旋转母亲2, 045801 (2018).doi: [10.1103/PhysRevMaterials.2.045801](#)
100. A. Jain, Y. Shin, K. A. 佩尔松, 利用密度泛函理论对能量材料的计算预测. Nat. 发动机的旋转母亲1, 15004 (2016).doi: [10.1038/natrevmats.2015.4](#)
- J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. 罗斯梅斯尔, C. H. 面向固体催化剂的计算设计. Nat. 化学1, 37–46 (2009).doi: [10.1038/nchem.20121378799.121](#)
- Z. 陆, Z. W. 陈, C. V. 辛格, 神经网络辅助开发高熵合金催化剂: 解耦配体和配位效应. 事项3、1318–1333 (2020年).doi: [10.1016/j.matt.2020.07.029](#)
- M. AykolP. 赫林. 阿纳波斯斯基, 机器学习为持续创新的电池技术. Nat. 发动机的旋转母亲5, 725–727 (2020).doi: [10.1038/s41578-020-0216-y](#)
- P. M. Attia等人, 基于机器学习的电池快速充电协议的闭环优化. 自然578, 397–402 (2020年).doi: [10.1038/s41586-020-1994-5](#); pmid: 32076218
- S. 科塔罗洛等人. ORG: 一个来自高通量从头计算的分布式材料属性存储库. 压缩. 母亲科学. 58, 227–235 (2012).doi: [10.1016/j.commatsci.2012.02.002](#)
105. O. N. Senkov, J. D. 米勒, D. B. 奇迹, C. 多主元素合金

。角度。化学Int。艾德。57, 2625 - 2629 (2018).doi:
10.1002/anie.201712202; pmid: 29346707

59. Y. Chen等人，从核@壳纳米颗粒合成单分散高熵合金纳米催
化剂。纳米级

的加速探索

固溶相。Nat. 通勤。6, 6529 (2015).doi: 10.1038/ncomms7529; PMID: 25739749

106. S.等人, 高熵合金作为CO的催化剂²和CO还原反应: 实验实现。ACS卡塔尔。10, 3658–3663 (2020).doi: 10.1021/acscatal.9b04302

107. S.德什潘德, T. Maxson, J. 格里利, 图论方法确定多齿和高覆盖吸附的构型多相催化。npj Comput. 母亲6, 1–6 (2020)。

108. E. J. Kluender等人, 通过大量纳米材料的校准发现催化剂。过程Nat l. 阿卡德. 科学。U. S. A. 116, 40–45 (2019).doi: 10.1073/pnas.181535811630559201

109. X. Liu等人, 喷墨打印辅助合成多组分介孔金属氧化物, 用于超快催化剂探索。纳诺莱特。12, 5733–5739 (2012).doi: 10.1021/nl302992q; PMID: 23051615

110. J. Li等人, 在碱性介质中氧还原反应中pd基季系电催化剂的组合筛选。J. 母亲化学Mater. 能量维持。5, 67–72 (2017).doi: 10.1039/C6TA08088J

111. L. Banko等人, 利用数据引导的组合合成策略和计算模型, 阐明了高熵合金电催化剂的组成-活性-稳定性趋势。Adv. 能源制造。12, 2103312 (2022).doi: 10.1002/aenm.202103312

112. O. A. Krysiak等人, 在非规范元素组合中寻找新型复杂固态溶液电催化剂。纳米Res. (2021).doi: 10.1007/s12274-021-3637-z

113. L. Banko. A. Krysiak, B. 小, T. 拉弗勒, A. 萨万, J. K. 皮德森, J. 罗斯梅斯尔. 舒曼. 路德维格

利用沉积源排列法的高熵合金电催化剂的组合材料发现策略。arXiv:2106.08776 [cond-mat.mtrl-sci] (2021).

114. Z. Zhou等人, 机器学习指导了对高熵合金的相位设计的评价和探索。npj Comput. 母亲5, 128 (2019).doi: 10.1038/s41524-019-0265-1

115. H. S. 斯坦. 盖瓦拉, P. F. Newhouse, E. Soedarmadji, J. M. 格雷戈尔, 材料的光学特性的机器学习-预测光谱从图像和图像从光谱。化学科学。10, 47–55 (2018).doi: 10.1039/C8SC03077D; PMID: 30746072

116. H. Chun等人, 第一原理-数据集成的机器学习方法, 用于高通量搜索三元电催化剂对氧还原反应。化学催化。1, 855–869 (2021).doi: 10.1016/j.checat.2021.06.001

117. T. Lookman, P. V. 巴拉坎德兰, D. 雪, R. 袁, 材料科学中的积极主动学习, 强调利用不确定性进行目标设计。npj Comput. 母亲5, 21 (2019).doi: 10.1038/s41524-019-0153-8

118. R. 袁等人., 在BaTiO中加速发现大型电应变₃基使用主动学习的压电技术。Adv. 母亲30, 1702884 (2018).doi: 10.1002/adma.201702884; PMID: 29315814

119. D. Xue等人, 通过自适应设计加速寻找具有目标特性的材料。Nat. 通勤。7, 11241 (2016).doi: 10.1038/ncomms11241; PMID: 27079901

120. J. K. Pedersen等人, 电催化氧还原的高熵合金成分的贝叶斯优化。角度。化学Int. 艾德。60, 24144–24152 (2021).doi: 10.1002/anie.202108116; PMID:

121. J. Miao等人, “材料数据库: 一个关于三维原子坐标和材料化学种类的存档的数据库” (2022年); <https://www.materialsdatbank.org>。

确认

资金来源: L. H. 感谢来自美国国家科学基金会 (NSF CMMI-1635221) 和美国能源部 (DOE)、能源高级研究计划局 (ARPA-E) 的支持。J. L. 感谢国家科学基金会 (DMR-2026193对复合复杂的氟硅基氧化物和DMR-2011967对界面科学的支持)。J. M. 感谢美国能源部, 科学办公室, 基础能源科学办公室, 材料科学和工程部的支持。DE-SC0010378和由斯特罗布提供的报告: 美国国家科学基金会科学技术中心, 奖励编号为。DMR-1548924. C. W. 感谢来自美国能源部、ARPA-E和美国化学学会的石油研究基金 (PRF) 的支持。G. W. 感谢来自美国国家科学基金会的。1905572). J. G., I. K., C. W., and L. H. 感谢美国能源部科学办公室、基础能源科学办公室 (BES)、化学、生物和地球科学部门, 数据科学计划拨款号。DE-SC0020381. 使用了来自国家能源研究科学计算中心的计算资源也得到了认可。M. C. 感谢美国能源部基础能源科学办公室对早期职业奖的支持。ERKZ55和纳米材料科学中心, 这是美国能源部的科学用户设施办公室。作者contributions: Y. Y., Q. D., A. B., 和 L. H. 。wrotethepaperwithinputfromJ. L., J. M., M. C., C. W., I. G. K., Z. J. R., J. G., G. W., 和 A. A. 利益竞争: 作者声明没有相互竞争利益。数据和材料的可用性: 在手稿中提供了所有数据的参考文献。

10.1126/science.abn3103

永刚耀琦东亚历山德拉健洛建伟庙庙芳赤超王一。我的朋友，我的朋友

纳米颗粒多样化

多元素纳米颗粒在催化、能源和其他领域具有广泛的应用吸引力。由于一些最近发展的技术可以混合在一起，因此更多样化的范围和更多的元素可以达到高熵的混合状态。姚等人。回顾这些技术、表征方法、高通量筛选和数据驱动的发现等目标应用。广泛的不同可以混合在一起的元素带来了大量的机遇和挑战。— BG

<https://www.科学org/doi/10.1126/science.abn3103>

<https://www.科学组织、帮助、重新打印和权限>

本文的使用将受到服务条款的约束