

专题: 无序合金的序调控

非晶催化材料中结构和序调控: 结构-性能关联及发展展望*

赵秋玉¹⁾²⁾ 鲁振^{1)3)†} 白海洋^{1)2)‡} 汪卫华¹⁾⁴⁾

1) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

2) (中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

3) (中国科学院大学物理学院, 北京 100049)

4) (中国科学院东莞材料科学与技术研究所, 东莞 523808)

(2025年9月16日收到; 2026年2月2日收到修改稿)

当前全球面临能源危机与环境污染的双重挑战, 亟需实现清洁高效的能源转化与污染治理. 催化剂作为化学反应的核心驱动力, 在降低活化能、提升转化效率方面发挥着不可替代的作用, 广泛应用于燃料电池、电解水制氢及污染物净化等领域. 传统催化剂在活性、稳定性和资源可持续性方面存在局限, 尤其依赖贵金属, 而贵金属的高成本与稀缺性制约了其大规模推广. 因此, 开发兼具高效、稳定与环保的新型催化材料成为必然趋势. 非晶合金因其长程无序、短程有序的原子结构及成分可调特性, 展现出独特的催化优势. 低配位不饱和原子提供丰富活性位点, 多元合金组成可灵活调控电子结构, 同时可通过纳米多孔化等手段显著地提升比表面积, 从而提高催化活性, 且该材料具备优异的耐腐蚀性与环境友好性. 近年来, 非晶合金在电催化析氢 (HER)、析氧 (OER)、污染物降解、氢气氧化 (HOR) 及甲醇氧化 (MOR) 等反应中表现出优异性能与广阔应用潜力. 本文系统综述了非晶合金在能源与环境催化领域的研究进展, 并探讨了成分、结构与催化性能的关系, 为未来非晶合金催化剂的设计与应用提供参考.

关键词: 非晶合金, 催化, 结构调控, 序调控**DOI:** 10.7498/aps.75.20251273**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251273

1 引言

当今世界正面临着严峻的能源危机和环境污染双重压力. 化石能源的过度消耗导致能源供给紧张, 而由此产生的温室气体排放引起全球气候变暖, 造成了人类长期面临的环境危机^[1]. 同时, 快速工业化和城市化也带来了严重的大气污染、水体污染等环境问题. 能源短缺与环境污染已成为可持续发展的主要瓶颈. 在此背景下, 如何实现清洁低碳的能源转化并有效治理环境污染, 已成为全球亟待

解决的重大课题^[2,3].

催化剂作为化学工业的“灵魂”, 在能源高效转化和环境保护中扮演着决定性角色^[4]. 催化剂能够降低化学反应的活化能, 从而以更低能耗和更高速度实现反应, 使许多能源转化过程成为可能. 在传统能源领域, 催化剂广泛应用于石油炼制和化工生产过程, 通过固体催化剂加速原油裂解、燃料制备等反应, 以提高产率和效率^[5]. 除了提高化工过程效率外, 催化剂对于新能源技术同样至关重要. 在燃料电池、电解水制氢、生物质转化以及太阳能光化学反应等能源转换过程中, 催化剂决定了反应速率

* 国家自然科学基金 (批准号: 52192604, 52371166, 62104131) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhenlu@iphy.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: hybai@iphy.ac.cn

和能量转换效率^[6]. 在环境治理方面, 催化技术是污染物净化的核心手段之一. 催化剂可将有害的污染物转化为无害或低毒产物, 从而净化环境^[7]. 例如, 汽车尾气催化转化器利用贵金属催化剂将尾气中的一氧化碳、未燃烃和氮氧化物等有害成分转化为二氧化碳、水和氮气, 显著减少大气污染物排放^[8]. 工业燃煤烟气脱硫脱硝过程中, 催化剂用于将 SO_2 、 NO_x 等酸性气体转化或分解, 降低酸雨前体物的排放. 在水体污染治理中, 通过半导体光催化剂在光照下生成活性物种分解有机污染物, 或通过电催化剂在电场作用下将有毒物质还原或氧化为无害物^[9]. 总体而言, 无论是能源转换(如电催化、光催化、热催化)还是污染物治理(如尾气净化、水中污染物降解), 催化剂都发挥着不可或缺的关键作用, 被视为应对能源与环境挑战的核心技术支撑^[10].

虽然催化剂在能源和环境领域作用巨大, 但现有许多传统催化剂在应用中逐渐暴露出活性、稳定性和环境友好性方面的局限, 这使得研发新型高效催化材料变得尤为迫切^[11]. 首先, 活性与选择性方面, 某些复杂反应或苛刻工况下传统催化剂往往表现出活性不足、选择性不佳的问题. 为达到理想的转化率和收率, 往往需要更高温度或更长反应时间, 导致能源消耗增加. 其次, 在稳定性和寿命方面, 许多传统催化剂在长期运行中容易失活或性能衰减. 例如, 催化剂在反应过程中易中毒(例如燃料电池阳极 Pt 催化剂一氧化碳中毒)或被腐蚀溶解, 这会严重缩短催化剂寿命^[12]. 此外, 资源和成本方面的因素也不可忽视. 许多高效催化剂依赖贵金属(如 Pt, Pd 等)或稀有元素, 它们价格昂贵、储量有限, 这大大限制了这些催化剂在工业规模上的推广^[13]. 例如, 铂族金属虽然电催化析氢活性卓越, 但高昂的价格和稀缺的储量使其难以满足未来氢能大规模应用的需求^[14]. 综上所述, 开发高效、稳定且环保的催化剂不仅是提高能源利用效率、减少污染物排放的需要, 也是实现可持续发展的必然要求. 近年来, 各类新型催化材料层出不穷, 如单原子催化剂、多相结构催化剂、新型合金和氧化物催化剂等^[15-17]. 其中, 非晶合金(metallic glasses, MG, 又称金属玻璃)因其独特的结构和性能优势, 受到越来越多的关注, 被认为是极具潜力的新一代催化材料之一^[18,19].

非晶合金通常由多组元金属合金经快速冷凝制备, 原子排列长程无序, 但是短程有序, 能量处

于热力学的亚稳态^[20]. 这种原子尺度的无序与亚稳态赋予非晶合金一系列优异特性.

1) 原子结构无序性带来的高活性位点和可调电子结构. 相较于晶体金属, 非晶缺少晶界、位错等微观缺陷, 导致配位数分布宽, 意味着其表面存在大量低配位不饱和的原子作为活性位点, 能够提高催化剂对反应物的吸附和活化能力, 从而显著提升电化学反应速率^[21,22]. 此外, 非晶合金通常由多元合金组成, 元素种类和含量可以在较宽范围内进行调整. 这种成分可控性为调节催化剂电子结构提供了灵活手段^[23].

2) 高比表面积带来的优异催化性能. 非晶合金常常可以通过后处理获得多种纳米结构和高比表面积. 例如, 利用化学腐蚀对大块非晶合金进行刻蚀, 可以制备出纳米多孔非晶合金, 其表面具有海绵状的孔道结构, 显著提高比表面积, 增加活性位点数量^[24]. 除了多孔化, 非晶合金还可以通过热压或者沉积等方式制备出纳米线、纳米颗粒和薄膜, 兼具大量的活性位点, 利于催化反应^[25-27].

3) 化学稳定性与环境友好性. 许多非晶合金展现出优异的抗腐蚀性能, 使其在反应介质中更持久耐用. 非晶的抗腐蚀性主要来源于化学均匀性与致密钝化膜. 非晶缺少晶界、相界、位错等微观缺陷, 金属原子在整体上呈现化学成分的均匀分布, 从而在腐蚀环境中形成致密、均匀且自愈的氧化/氢氧化膜(如 Cr—O^[28], Al—O^[29] 或 Zr—O^[30] 膜), 在酸性或盐溶液中耐腐蚀性往往优于晶态不锈钢等传统合金^[31]. 这意味着非晶合金催化剂在电化学环境(酸碱电解液)中不易溶解, 有利于保持长期活性. 此外, 非晶合金催化剂组成可灵活调整, 能够避免使用某些对环境有害的元素^[32]. 例如, 可通过加入无毒元素来取代传统催化剂中的铅、铬等有害元素, 实现无毒化配方. 从应用角度看, 非晶合金通常是以固体形式(块体、粉末、带材、丝材、涂层等)存在的非均相催化剂, 易于从反应体系中分离和回收, 不会造成金属离子残留污染^[33].

综上所述, 非晶合金作为催化剂材料集高活性、高比表面积、可调组分/结构以及良好稳定性于一身. 正因为具备这些独特优势, 非晶合金在过去二十年中被广泛尝试用于电催化、光催化以及各种环境催化反应, 并取得了令人瞩目的成果^[19,34-41]. 本文将总结非晶合金催化剂在电解水(HER/OER)、污染物降解、氢气氧化(HOR)和甲醇氧化(MOR)

等反应中的研究进展, 比较不同非晶合金成分与结构的催化性能及反应机理. 希望通过本综述, 为非晶合金在能源催化领域的应用和未来发展提供一定指导.

2 非晶合金催化材料的制备与调控

2.1 非晶合金制备方法

制备非晶合金的核心在于避免合金熔体在冷却过程中形成有序晶体, 使原子“冻结”在无序状态^[42]. 为此, 需要采用比传统结晶合金更快的冷却速度或特殊工艺制备非晶合金. 如图 1 所示^[43-46], 经过几十年材料科学的发展, 涌现出多种方法来制备非晶合金^[47].

1) 快速熔体冷却法. 具体过程是将合金加热至完全熔融, 然后将熔融液快速冷淬凝固, 使原子来不及迁移到晶格位置, 直接凝固成无序的非晶固态. 常用的快速冷却技术有“甩带法”和“铜模浇铸”等.

2) 气相沉积法. 利用物理或化学气相沉积技术在基底上沉积出非晶薄膜, 也是制备非晶合金的

重要手段. 典型过程是将金属以蒸发、溅射等方式转变为气相原子/离子, 并使其在冷的基底表面沉积、生长为薄膜. 如果沉积过程参数控制适当, 原子来不及形成有序晶核, 即可沉积出非晶态的金属薄膜. 气相沉积法冷却速率极高 ($>10^6 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$), 能够突破一些合金体系成分限制, 获得常规冷却下无法形成非晶态的非晶合金.

3) 电化学沉积法. 电沉积 (电镀) 技术不仅可以沉积单质金属薄膜, 也可用于共沉积多元合金并形成非晶结构. 当选择合适的电解质配方和电沉积条件时, 某些合金镀层会以非晶态形式沉积在基底上.

4) 机械合金化法, 又称高能球磨法, 是通过固态工艺制备非晶合金的常用方法. 将多种纯金属或金属化合物粉末混合后置于高能球磨机中研磨, 在反复强烈碰撞与冷焊作用下, 粉末发生微观熔合和组织细化, 使得合金元素在固态下相互扩散、混合, 最终形成非晶结构的合金粉末^[48].

除上述几种主要手段外, 还有一些特殊方法也可用于制备非晶合金, 如固相反应法 (多层薄膜退火反应生成非晶)、离子辐照法 (用高能离子束辐照晶体使其非晶化) 等^[49,50].

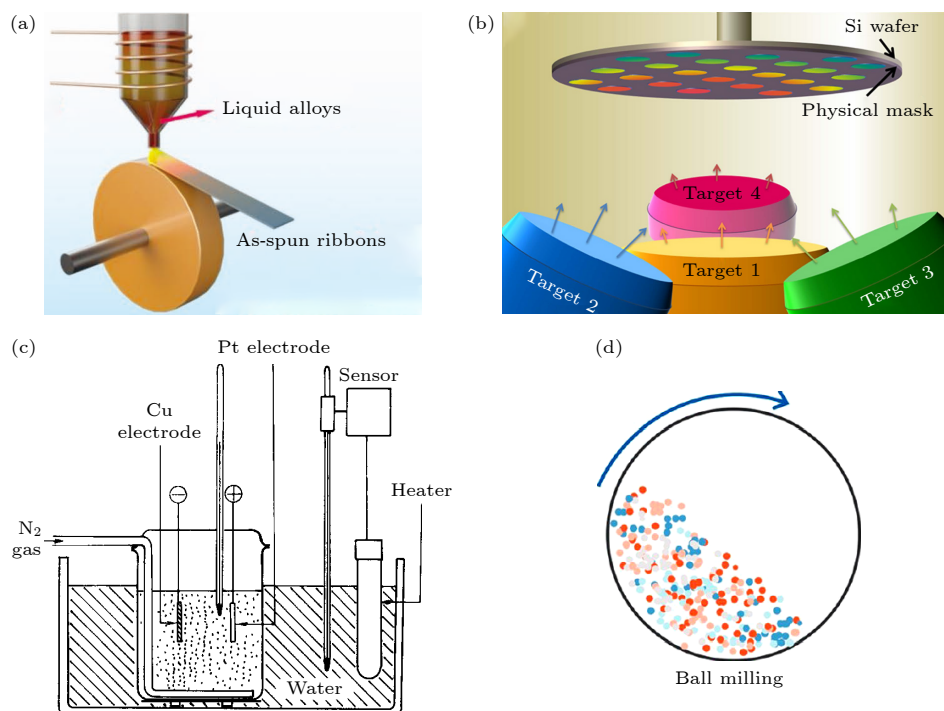


图 1 非晶合金的制备方法 (a) 快速熔体冷却甩带制备非晶合金^[43]; (b) 磁控溅射制备非晶薄膜^[44]; (c) 电化学沉积制备非晶合金^[45]; (d) 高能球磨法制备非晶合金^[46]

Fig. 1. Preparation of amorphous alloys: (a) Amorphous alloys prepared by rapid melt spinning^[43]; (b) amorphous films prepared by magnetron sputtering^[44]; (c) amorphous alloys prepared by electrochemical deposition^[45]; (d) amorphous alloys prepared by high-energy ball milling method^[46].

2.2 面向催化性能优化的非晶合金调控策略

2.2.1 脱合金制备纳米多孔非晶合金

脱合金 (dealloying) 是一种通过选择性溶解合金中活泼元素, 获取剩余元素纳米多孔结构的技术^[51]. 脱合金并非非晶合金所特有, 而是一种普适于晶态和非晶态等多种前驱体合金的通用材料制备方法. 自 2001 年 Erlebacher 等^[52] 首次报道 Au—Ag 合金脱合金形成纳米孔金属以来, Ni—Al^[53], Cu—Ni^[54], Ti—Ta^[55] 等晶态合金以及 Mg—Zn—Ca^[56], Co—Fe—B^[57], Pd—Ni—P^[58] 等非晶体系均已证实可通过脱合金技术获得高比表面积的纳米多孔结构, 进而显著提升电催化、气体传感及储能等性能^[59]. 其基本原理是选取含有至少一种更易被腐蚀溶解元素的非晶合金, 将其在酸、碱等化学溶液中进行浸泡或电化学阳极极化溶解. 活泼元素优先从非晶合金中溶出, 惰性或更高电位元素 (如 Cu, Ni, Ag, Pt 等) 由于不易溶解而滞留并重新排列, 形成三维连通的多孔结构. 且与晶态材料的脱合金过程容易受到晶界、相界等晶体缺陷的影响不同, 非晶合金因其长程无序、短程有序的结构, 且不存在晶界等缺陷, 往往能形成更为均匀连续的纳米多孔结构.

2.2.2 热塑压印成形 (热压印)

非晶合金在玻璃转变温度附近会进入过冷液相区, 表现出类似高聚物的热塑性, 这使得热塑性成形 (thermoplastic forming, TPF) 技术成为加工非晶合金微纳结构的独特手段^[60,61]. 通过将非晶合金加热至其玻璃转变温度 T_g 以上、结晶温度 T_x 以下, 施加外力使其填充模具或压印模板的微纳腔, 冷却后可获得与模具互补的精细图案结构^[62]. 由于很多大块非晶合金具有数十度至上百度宽的过冷液相区, TPF 技术可以实现高保真度、高分辨率的结构复制, 包括微米级齿轮、微流道, 甚至纳米柱阵列等.

2.2.3 等离子体表面处理

等离子体处理是一种利用等离子体中高能粒子轰击材料表面, 进行物理溅射、化学活化或涂覆的表面工程技术. 利用惰性气体等离子体 (如 Ar 等离子体) 可以对非晶合金进行表面清洗和轰击, 去除表面天然氧化膜并产生纳米级粗糙结构; 利用反

应性气体等离子体 (如 O_2 , N_2 等离子体) 则可在表面引入特定元素或官能团 (如氧原子、氮原子) 实现表面合金化或化学修饰^[63]. 由于非晶合金成分均一无晶界, 等离子体作用可在整个表面均匀调控其性质.

此外, 等离子体扩散渗入技术, 如等离子体氮化、碳氮共渗等, 可使活性氮原子扩散进入表层一定深度, 与金属形成氮化物或固溶体, 使非晶合金表面原位生成活性相涂层, 实现材料表面相的转化^[64]. 相比于直接在表面涂覆催化剂, 等离子体氮生成的涂层与基体冶金结合, 附着力强且具有梯度过渡层, 不易剥落, 适合长期使用.

2.2.4 激光表面处理

利用高能激光束 (如飞秒或纳秒激光) 在非晶合金表面烧蚀, 可形成周期性条纹、凹坑或纳米粒子. 由于非晶合金无晶界且组分均匀, 激光作用时不会出现晶体材料中常见的各晶粒差异, 因此可获得均匀重复的图案^[65,66]. 此外, 超快激光的局部高温高压, 可能诱导非晶合金表层发生局部晶化或元素重排, 从而改变表面化学组成^[67,68].

2.2.5 机械合金化

机械合金化/高能球磨是制备非晶合金粉末的常用方法, 将混合粉末在球磨机中长时间研磨, 可使元素在固态下互相扩散形成非晶相^[69]; 同时, 高能撞击也可对已成形的非晶合金进行粉碎和结构改性. 对于催化应用而言, 机械球磨有两个直接效果: 粉末化增大比表面积, 引入结构缺陷并形成局部纳米晶.

无论是通过脱合金、热压印等手段构筑多级孔道与精细微观结构以增加活性位点数量, 还是借助等离子体处理或机械合金化引入缺陷、界面或改变表面化学状态以提升活性位点的本征活性^[70-72], 其最终目标都是为了获得高效、稳定且经济的非晶催化材料. 基于此, 本文后续章节将聚焦于非晶合金在若干关键能源催化反应中的具体性能研究.

3 非晶合金催化性能研究

3.1 电解水性能研究

氢能作为一种可持续、绿色的清洁能源, 被认为是应对全球能源危机与环境污染问题的有效途径之一^[73,74]. 然而, 目前工业上氢气的制备主要依赖于化石燃料, 不仅加剧了资源枯竭, 还导致了大

量温室气体排放^[75,76]. 电催化水分解作为一种可持续的氢气获取技术, 具有良好的应用前景. 理论上, 在标准状态下电解水反应的热力学分解电位为 1.23 V, 但实际过程中, 由于阳极与阴极存在较高的动力学过电位以及界面阻抗等因素, 显著增加了反应所需的能量输入, 限制了其工业化应用^[77]. 非晶合金作为一类具有无序原子排列和亚稳态结构的材料, 具有丰富的不饱和配位环境、可调控的化学成分及独特的电子结构, 在电催化领域展现出广阔的应用前景^[40,78].

3.1.1 HER 性能研究

早在 1983 年, Enyo 等^[79]通过熔体淬火技术制备了 $\text{Pd}_{0.35}\text{Zr}_{0.65}$ 非晶合金条带, 并研究其 HER 催化性能. 结果表明, 原始制备的合金电极表面存在富 Zr 氧化层, 导致初始电催化活性比纯 Pd 低约 100 倍. 经氢氟酸 (HF) 处理后, 表面惰性的氧化锆层被有效去除, 表面 Pd 原子的比例提高至约 43%, 电极活性显著提升, 最高可以达到纯 Pd 的 10 倍以上. 进一步研究表明, 氢电极反应遵循 Tafel-Volmer 路径, 其中 Volmer 步骤的活性提升更显著, 而 Tafel 步骤速率仅增加 2 个数量级. X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 和扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) 结果表明, 氢氟酸处理之后活性提升源于表面 Zr 层的选择性溶解使 Pd 表面浓度增加. 该工作作为非晶合金在电催化领域中的应用提供了重要的参考, 揭示了表面组成对性能的影响, 同时也为理解非晶合金的构效关系提供了新的见解.

Jukic 等^[80]采用了快速凝固法制备 $\text{Co}_{33}\text{Zr}_{67}$ 非晶合金, 通过极化曲线和电化学阻抗谱等电化学测试对其电催化性能进行评估. 研究表明, 未经处理的 $\text{Co}_{33}\text{Zr}_{67}$ 非晶合金表面存在 ZrO_2 氧化层导致 Tafel 斜率较高, 交换电流密度偏低, 影响电子传输和反应活性. 经过 HF 化学腐蚀后, 氧化层被移除, 表面富集 Co 元素, 极大地提升了催化材料的比表面积及其催化活性, 表现出优异的本征催化能力. 和单质金属材料相比, $\text{Co}_{33}\text{Zr}_{67}$ 非晶合金具有更优的电催化活性, 具有明显的协同增强效应. 这种提升主要源于其独特的电子结构特征, 如 d 带态密度的重构和电荷转移行为, 有助于调控氢吸附与脱附过程中的反应能垒, 从而优化整体的析氢反应性能. 然而, $\text{Co}_{33}\text{Zr}_{67}$ 非晶合金 HER 性能仍低

于贵金属 (Pt).

因此可将非晶合金视为理想的前驱体, 它并非以原始表面直接作为长效催化剂, 而是以其独特的亚稳态状态为基础, 通过可控的演化过程, 制造具有优异催化性能的纳米结构. 非晶合金的以下本征特性使其作为前驱体在催化过程中能发挥重要作用.

1) 化学均匀性确保均匀的表面. 非晶合金在原子尺度上成分均匀, 且没有晶界、位错等晶体缺陷, 这使得刻蚀过程能够均匀地进行, 避免从缺陷处开始发生局部、选择性的腐蚀. 这种均匀的刻蚀最终形成成分均匀、活性位点分布一致的富集表面.

2) 亚稳态的特征能够为表面重构提供驱动力. 非晶合金处于热力学亚稳态, 其原子具有较高的吉布斯自由能. 这使其在化学刻蚀环境下更易于发生原子迁移和表面重构. 这种内在的不稳定性驱动元素向表面偏聚、形成高活性富集层.

3) 各向同性避免择优取向. 非晶合金缺乏长程有序的晶格结构, 其性质是各向同性的. 这保证了在不同区域刻蚀和富集的进程是统计上一致的, 形成均匀的结构, 避免了晶态材料因不同晶面腐蚀速率不同而导致表面结构的复杂化和不可控.

紧接着, Wang 等^[81]利用离子束溅射技术构筑了厚度仅为 15 nm 的 $\text{Ir}_{25}\text{Ni}_{33}\text{Ta}_{42}$ 非晶合金薄膜, 如图 2(a) 所示. 该材料在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中展现出极高的本征催化活性和优异的结构稳定性, 展示在图 2(b) 和图 2(c) 中. 其 Ir 负载量仅为 $8.14 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, 在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下的过电位低至 99 mV, 塔菲尔斜率为 $35 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 且在 50 和 100 mV 过电位下的周转频率 (TOF) 分别达到 1.76 和 19.3 s^{-1} . 经过 1000 次 CV 循环后, 催化性能几乎未见衰减. 在 10 h 恒流稳定性测试下, 过电位仅上升 50 mV, 明显优于 Pt 和 Ir 薄膜 (分别升高 250 mV 和 200 mV), 表明该非晶合金催化剂具备优异的电化学稳定性和应用前景.

尽管贵金属基催化剂性能优越, 但其高成本与资源匮乏性限制了其大规模应用. 针对该问题, Li 等^[82]基于 $\text{Ni}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ti}_{20}$ 非晶合金前驱体, 微量掺杂原子分数为 3% 的 Pt, 并经 HF 脱合金处理, 在表面构建出 $\text{Pt}_{75}\text{Ni}_{25}$ 固溶体蜂窝状纳米结构, 如图 2(d) 所示, 与未脱合金的非晶合金基体共同形成三明治结构, 该结构不仅提供了丰富的活性位点

和良好的电解质接触界面, 还通过 Ni 替代 Pt 位引入表面压缩晶格应变, 有效降低了氢吸附自由能 (ΔG_{H}), 从而提升了 HER 活性. 如图 2(e)—(g) 所示, 该蜂窝状复合结构在 1 mol/L KOH 电解液中仅需 37 mV 的过电位即可达到 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度, Tafel 斜率仅为 $30 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 均优于商业 Pt/C (质量百分数为 20% 的 Pt). 其交换电流密度高达 $0.592 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 表现出快速的动力学反应能

力, 同时在 1000 次循环伏安测试及 72 h 连续电解中表现出极佳的稳定性和近 100% 的法拉第效率. 通过密度泛函理论 (DFT) 计算发现, $\text{Pt}_{75}\text{Ni}_{25}$ 的 (111) 表面上的 Pt 顶位吸附氢自由能为 0.127 eV , 优于纯 Pt 和纯 Ni 表面; 此外, 其水分子吸附能也更弱, 有利于水的解离和氢气释放, 进一步证明 Ni 掺杂 Pt 带来的协同效应对提高 HER 的本征活性具有重要作用. 该工作不仅提供了一种低 Pt 含量、

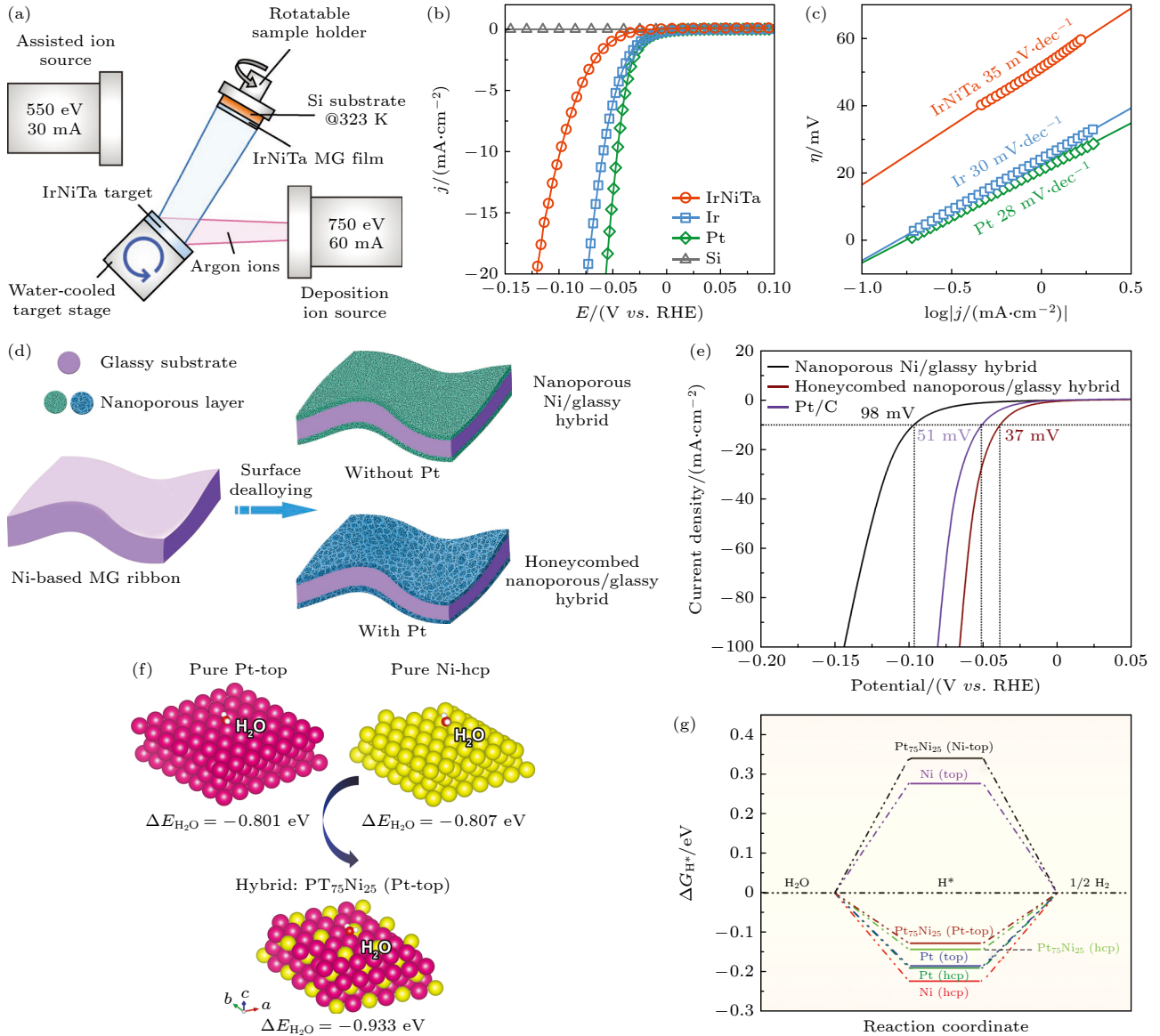


图 2 非晶合金材料在 HER 方向的进展 (a) $\text{Ir}_{25}\text{Ni}_{33}\text{Ta}_{42}$ 非晶合金薄膜的制备示意图^[81]; (b) $\text{Ir}_{25}\text{Ni}_{33}\text{Ta}_{42}$ 非晶合金、Ir、Pt 以及 Si 的极化曲线^[81]; (c) $\text{Ir}_{25}\text{Ni}_{33}\text{Ta}_{42}$ 非晶合金、Ir 以及 Pt 对应的塔菲尔曲线图^[81]; (d) 纳米多孔/非晶合金杂化材料制备过程示意图^[82]; (e) 纳米多孔 Ni/非晶杂化物、蜂窝状纳米多孔/非晶杂化物和 Pt/C 的极化曲线^[82]; (f) Ni、Pt 和 $\text{Pt}_{75}\text{Ni}_{25}$ 对水的吸附模型与吸附能^[82]; (g) 不同模型的析氢自由能路径图^[82]

Fig. 2. Advances of amorphous alloy materials in the HER: (a) Schematic diagram illustrating deposition of the $\text{Ir}_{25}\text{Ni}_{33}\text{Ta}_{42}$ amorphous alloy film^[81]; (b) polarization curves of the $\text{Ir}_{25}\text{Ni}_{33}\text{Ta}_{42}$, Ir and Pt^[81]; (c) Tafel plots of the $\text{Ir}_{25}\text{Ni}_{33}\text{Ta}_{42}$, Ir, Pt and Si^[81]; (d) schematic illustration of the fabrication process of the nanoporous/amorphous hybrids^[82]; (e) polarization curves of the nanoporous Ni/glassy hybrid, Honeycombed nanoporous/amorphous hybrid and Pt/C^[82]; (f) water adsorption energies for the Ni hcp, Pt top and $\text{Pt}_{75}\text{Ni}_{25}$ (Pt-top) models^[82]; (g) calculated free-energy changes in different models^[82].

柔性自支撑、高活性和高稳定性的 HER 电催化剂设计策略, 还为理解合金化与结构调控在电催化中的协同机制提供了理论依据, 为未来构建高性能、多功能、实际可用的电极材料提供了有力支持。

开发非贵金属催化材料是一个永恒目标, Pang 等^[83] 选用 $\text{Ni}_{60}\text{Co}_{20}\text{P}_{20}$ 非晶合金丝带为前驱体, 通过在 1 mol/L HCl 中进行低电压下的电化学脱合金处理, 去除部分活性元素, 形成纳米多孔结构. 结构分析结果表明, 所获得的 np-Ni-Co-P 仍保持非晶态, 且形成了均匀的双连续纳米多孔结构. 该材料在 1 mol/L KOH 溶液中展现出良好的 HER 性能, 在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下过电位为 114 mV, Tafel 斜率为 $57.3 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 并保持了长期的电化学稳定性. 其优异性能归因于双连续纳米孔道的结构优势, 以及 Ni 和 Co 之间的协同效应, 在提升反应位点暴露度的同时增强了电子转移能力和结构稳定性。

3.1.2 OER 性能研究

在电解水的阳极, OER 因为涉及多电子转移和 O—O 键形成, 动力学比 HER 更加缓慢, 被认为是限制水分解效率的主要瓶颈^[11,84]. 开发高效稳定的 OER 催化剂对降低水分解过电位至关重要. 传统 OER 催化剂如 IrO_2 , RuO_2 虽活性高但成本昂贵且在碱性介质中寿命有限, 因此寻找非贵金属高效催化剂成为研究热点. 非晶合金在 OER 领域同样显示出独特优势, 尤其是在宽 pH 范围内的活性和稳定性方面取得突破。

Hu 等^[85] 通过熔融快淬工艺成功制备出不含贵金属的 $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{P}_{20}$ 非晶合金条带, 在 1 mol/L KOH 溶液中, 该催化材料仅需 219 mV 的过电位即可达到 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度, 优于多数已报道的非贵金属催化剂; 塔菲尔斜率为 $32 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 表明其具有快速的反应动力学. 同时, 在酸性电解质中, 该催化剂在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下过电位为 540 mV, 稳定性超过 30 h, 在酸性和碱性电解液中表现出优异的 OER 性能. 该催化剂的优异性能归因于金属键带来的高电导率能够实现催化剂表面与电极之间的快速电荷传输, Ni, Fe 和 P 的配位不饱和结构构成了高活性的催化位点, 显著促进 OER 反应动力学. 该研究采用了简便的制备方法, 为设计低成本、高性能且适用于器件的 OER 电催化剂提供了新的思路。

非晶态合金凭借其丰富的无序结构、高密度表

面缺陷和配位不饱和原子, 可提供大量催化活性位点; 而晶态相则具备优异的电子导电性与结构稳定性. 将两者有机结合构筑非晶-晶体复合结构, 不仅能在微观层面实现活性位点与电子传输能力的协同优化, 还能在宏观层面兼顾催化活性与长期稳定性, 从而突破单一相材料的性能瓶颈, 为设计高效 OER 催化剂提供了新的方向。

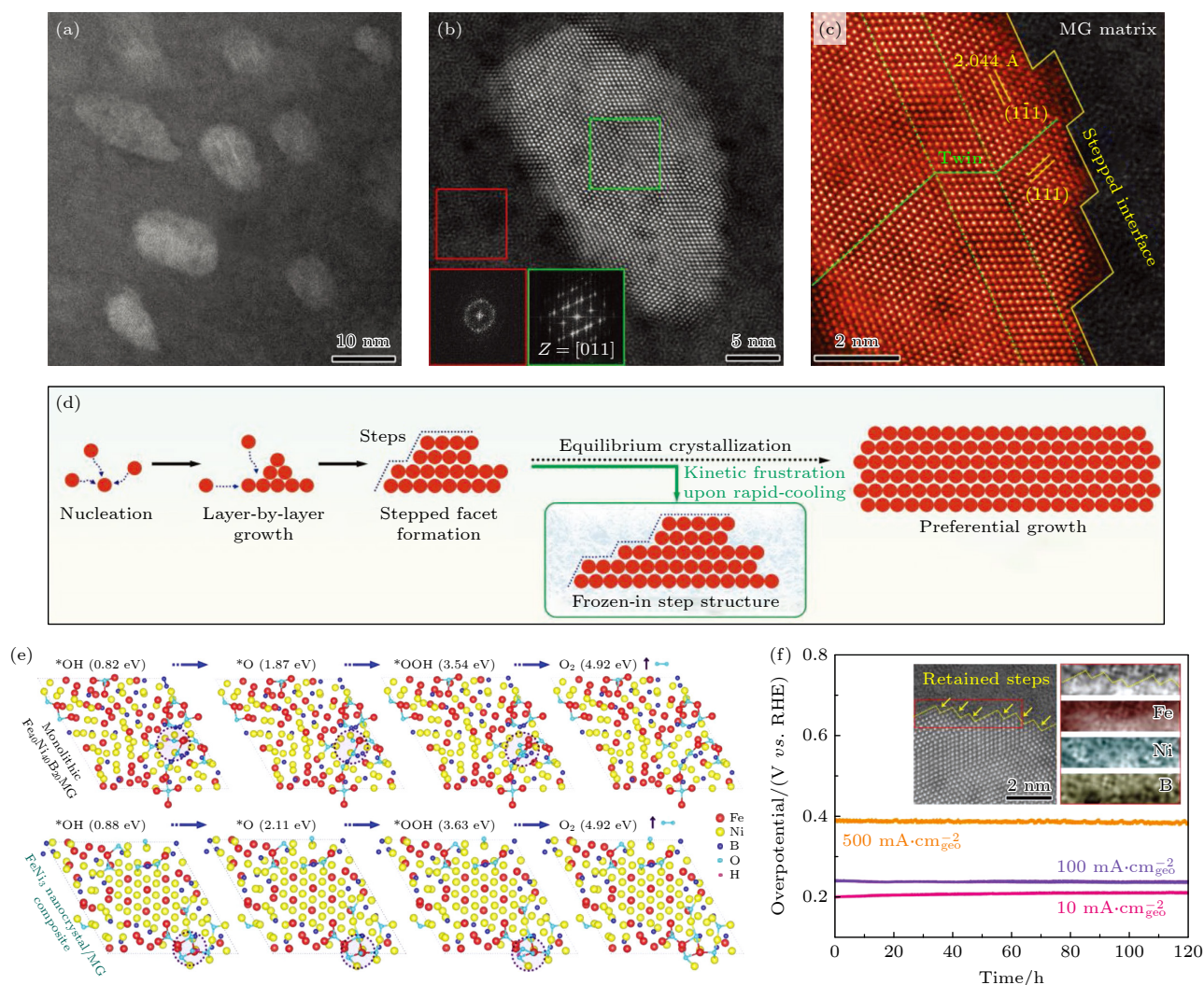
基于这一理念, Li 等^[86] 提出了一种通过动力学受阻效应构筑原子阶梯界面以提升 OER 活性的创新策略. 针对过渡金属基催化剂在工业电解水中面临的本征活性不足、纳米粉末电极易聚集等问题, 团队开发了基于物理冶金学原理的简易合成方法. 通过调控 Fe—Ni—B 玻璃形成液体的凝固行为, 原位制备了具有高度阶梯化界面的 FeNi_3 纳米晶/非晶合金 (MG) 复合材料, 展示在图 3(a)—(d) 中. 该材料在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下显示出 214 mV 的低过电位和 $32.4 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 的塔菲尔斜率, 活性显著优于商业 $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$ 催化剂. 研究发现, 快速凝固过程中的动力学受阻效应使高能原子台阶被“冻结”在 FeNi_3 纳米晶与 MG 基体的异质界面上, 能够优化局域电子结构, 降低金属原子配位数. 理论计算表明, 如图 3(e) 和图 3(f) 所示, 阶梯界面可调节 d 带中心的位置, 使 O 中间体的吸附能降低 0.15 eV, 从而显著降低决速步的能垒 (0.29 eV). 如图 3(g) 所示, 得益于非晶基体的约束效应, 该催化剂在 $500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 大电流密度下保持 394 mV 的过电位持续工作 120 h 未衰减, 长期测试后仍保持结构完整性. 这项工作不仅为设计自支撑高效 OER 电极提供了新思路, 其基于玻璃形成液体调控固溶体纳米相生长的策略, 可拓展至 Fe-Ni-(C, P) 和 Fe-Co-(C, P, B) 等合金体系, 具有重要的普适性意义。

原子阶梯界面的构筑是通过调控非晶与晶体相结合的方式来优化局域电子结构并提升 OER 反应动力学, 这一思路为进一步探索不同尺度与形貌的晶相在非晶基体中的分布规律提供了理论与实验基础. 沿着这一方向, 研究者开始关注另一类可精确调控的结构参数, 即纳米晶粒尺寸, 以期在更大程度上调控非晶和晶体的界面性质, 实现催化活性与稳定性的协同优化. Li 等^[27] 提出了一种通过调控纳米晶粒尺寸, 实现纳米晶/非晶 (N/A) 界面精准设计, 以提升 FeNi 基合金纤维 OER 性能的新策略. 首先, 基于高维神经网络势能 (HDNNP)

和 DFT 计算, 构建不同尺寸的 N/A 模型, 如图 3(h), 发现界面区域具有最低能垒和最优中间体吸附能. 随后, 采用熔体拉丝法制备直径约为 40 μm 的 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$ 纤维, 通过调节铜轮转速来精确控制晶粒尺寸. 性能测试表明, 最佳样品在 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时过电位仅 227 mV, Tafel 斜率 35 $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 在 500, 1000 和 1800 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的工业电流下电压能够分别在 1.63, 1.85 和 2.01 V 下稳定运行 1000, 600 和 240 h. 微观表征与理论分析揭示, 大小为 3 nm 的纳米晶产生的疏松原子排列、多样化配位环境及合适的 O 中间体吸附, 共同提供大量活性位点而不牺牲稳定性. 本工作不仅系统阐明了 N/A 界面调控机理, 还为制备低成本、高性能工业级电催化材料提供了新思路.

非晶合金因其成分均匀性, 可通过脱合金等工艺构筑均匀的纳米多孔结构, 从而显著提升比表面积与活性位点密度, 进而大幅增强催化性能. Jin

等^[87]利用电弧熔炼结合熔融旋淬技术合成了 $\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{30-x}\text{Co}_x\text{Nb}_6\text{B}_9\text{Cu}_1$ ($x = 5\%, 10\%, 15\%$, 为原子百分数) 非晶-纳米晶带材, 并通过电化学选择性溶解 $\alpha\text{-Fe}$ 相, 构筑了孔径约 150 nm 的三维纳米多孔非晶层. 结构表征结果显示, NPs-Co10 样品表面均匀分布着 Fe, Ni 及 Co 多元素氧化物活性位点. XPS 分析表明其表面形成了 Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} 的氧化物或氢氧化物层, 从而提供了丰富的电催化活性中心. 在 1 mol/L KOH 中, NPs-Co10 仅需 274 mV 过电位即可实现 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度, Tafel 斜率低至 37.4 $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 性能优于商用 RuO_2 . 在 30 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下连续运行 10 h, 电位仅上升 20 mV, 表现出优异稳定性. 性能提升主要归因于三方面协同作用: 1) 非晶基体提供高密度、低配位活性位点; 2) Fe, Ni 及 Co 多元素协同调控 OH 吸附能, 优化反应动力学; 3) 三维纳米孔结构显著提高比表面积, 增强电解液润湿性与



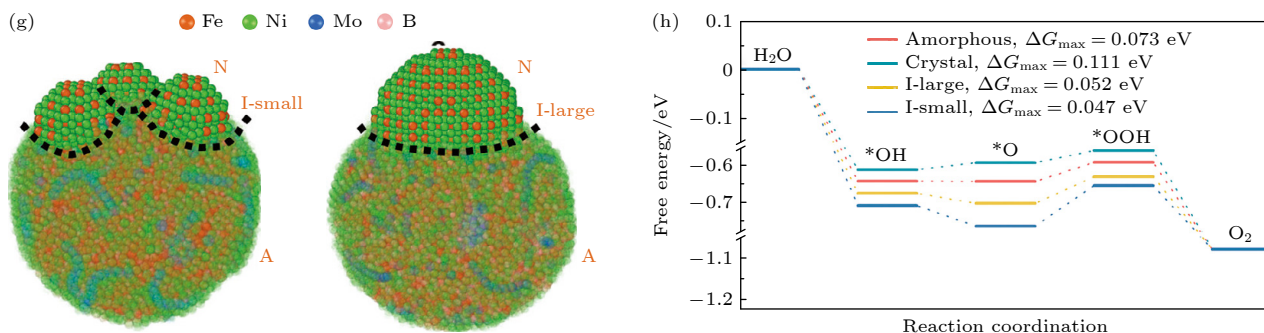


图 3 非晶合金材料在 OER 方向的进展 (a) 原位析出 FeNi₃ 纳米晶的 Fe₄₀Ni₄₀B₂₀ 复合材料的高分辨透射显微镜图像^[86]; (b) FeNi₃ 纳米晶的高角度环形暗场扫描透射电子显微镜图像. 插入图显示选定区域的快速傅立叶变换模式图像^[86]; (c) FeNi₃ 纳米晶阶梯状原子结构的高角度环形暗场扫描透射电子显微镜图像^[86]; (d) 快速凝固过程中阶梯状界面结构形成的过程示意图^[86]; (e) Fe₄₀Ni₄₀B₂₀ 非晶合金与 FeNi₃ 纳米晶/Fe₄₀Ni₄₀B₂₀ 复合材料表面最佳活性位点上的 OER 反应路径的详细示意图^[86]; (f) 催化剂在 10, 100 和 500 mA cm⁻² 电流密度下稳定性曲线. 插图为在 500 mA cm⁻² 高电流密度下运行 120 h 后阶梯状界面的原子结构和元素分布^[86]; (g) 优化的微纳米晶/非晶合金 (左) 与大纳米晶/非晶合金 (右) 模型^[27]; (h) 不同区域中析氧反应步骤的吉布斯自由能变化^[27]

Fig. 3. Advances of amorphous alloy materials in the OER: (a) High resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) image of Fe₄₀Ni₄₀B₂₀ amorphous composite with in situ precipitated FeNi₃ nanocrystals^[86]; (b) high angle angular dark field-scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) image of the FeNi₃ nanocrystal. The insets show the fast Fourier transform (FFT) patterns of the selected areas^[86]; (c) HAADF-STEM image of atomic structure for the stepped of the FeNi₃ nanocrystal^[86]; (d) schematic illustration of the formation process of the stepped interface architecture during rapid solidification^[86]; (e) schematic of the detailed OER pathways on the optimal active site of the Fe₄₀Ni₄₀B₂₀ amorphous alloy and FeNi₃ nanocrystal/Fe₄₀Ni₄₀B₂₀ amorphous composite surface^[86]; (f) chronopotentiometric curves at 10, 100 and 500 mA·cm⁻². The inset: the atomic structure of the stepped interface after 120 h at the high current density of 500 mA·cm⁻² and the electron energy loss spectroscopy elemental mapping of the selected areas^[86]; (g) optimized models of small-nanocrystal/amorphous alloy (left) and large-nanocrystal/amorphous alloy (right)^[27]; (h) Gibbs free energy changes of each OER step for different regions^[27].

反应界面暴露度. 该研究不仅验证了非晶-纳米晶复合结构在提升 OER 活性与稳定性方面的潜力, 还为低成本、可规模化制备的非贵金属电催化剂的设计提供了有力参考.

3.1.3 全解水性能研究

非晶合金在 HER 和 OER 中均展现出优异的催化性能, 体现了其在双功能电催化领域的巨大潜力. 因此, 将其应用于全解水领域, 有望同时兼顾高效的阴极和阳极反应, 实现整体水分解的高性能转化. 如图 4(a)–(c) 所示, Zhang 等^[88] 提出了一种缺陷工程策略, 制备了具有纳米孔结构和缺陷富集表面的 (FeCoNiB_{0.75})₉₇Pt₃ 高熵非晶合金催化剂, 用于高效全解水反应. 该材料经熔融旋淬制备并通过电化学脱合金选择性溶解 Fe, Co 及 Ni 元素, 在表面构筑了富含晶格畸变和堆垛层错的 Pt-rich 纳米晶层 (20–30 nm), Pt 含量由 3.78% 提升至 36.97%, 显著提高了 Pt 利用率. 碱性条件下, 该催化剂在 1000 mA·cm⁻² 电流密度下的 HER 和 OER 过电位分别仅为 104 mV 和 301 mV, 并在 100 mA·cm⁻² 下稳定运行超过 200 h; 在酸性和中性介质中同样表现出低过电位和优异稳定性. DFT

计算表明, 晶格畸变与层错缺陷可优化原子构型与电子相互作用, 有效降低水分解反应的能垒. 此外, 纳米孔结构赋予催化剂高达 28.4 mF·cm⁻² 的双层电容, 比原始样品提升 2184 倍, 极大增加了活性位点暴露量. 该研究实现了低贵金属含量、高活性与长寿命的协同效应, 展示了高熵材料在工业级电解水中的应用潜力.

除缺陷调控策略之外, 构建非晶/晶体异质结构同样是提升高熵非晶合金双功能催化性能的有效途径. 相比单一相结构, 异质界面能引入额外的电子结构调控手段, 并在反应动力学上实现双向优化. 基于这一思路, Liu 等^[24] 设计了非贵金属 CuNiCoZrYAl 高熵非晶合金前驱体, 利用调幅分解相分离结构, 经脱合金与表面晶化获得三维双连续纳米多孔高熵金属玻璃 (high entropy metallic glass, HEMG), 并形成高密度内生非晶/晶体异质结构 (amorphous/crystalline heterostructure, ACH), 如图 4(d)–(h) 所示. 4D-STEM 分析显示, 在非晶韧带区域析出厚度约 4–6 nm 的纳米晶片, 诱发晶格畸变并增加活性位点数量. 在碱性条件下, 该催化剂在 10 mA·cm⁻² 下 HER 和 OER 过电位分别为 59 mV 与 284 mV, 全水分解电压仅 1.53 V, 优

于商业催化剂,且在 120 h 连续工作中几乎无衰减. STEM-EELS 与 XPS 揭示, ACH 界面存在由晶态向非晶态的电荷定向迁移机制,非晶区域的电子富集促进 HER,晶体区域的电子空穴利于 OER,界面引发的电子分布调控与晶格应变促使 d 带中心向下移动,优化中间体吸附/脱附过程,最终全面提升催化活性与反应动力学. 该研究为非贵金属高熵催化剂的设计提供了新路径,并拓展了非

晶合金在能源催化领域的应用前景.

3.2 燃料电池

氢燃料电池与直接甲醇燃料电池可将氢气或甲醇与氧气的化学能高效转化为电能,具有能量转化效率高、环境友好、低噪声以及可利用可再生燃料等优势,正逐渐成为应对能源与环境挑战的重要技术,并具有显著的市场需求^[89]. 在此类燃料电池

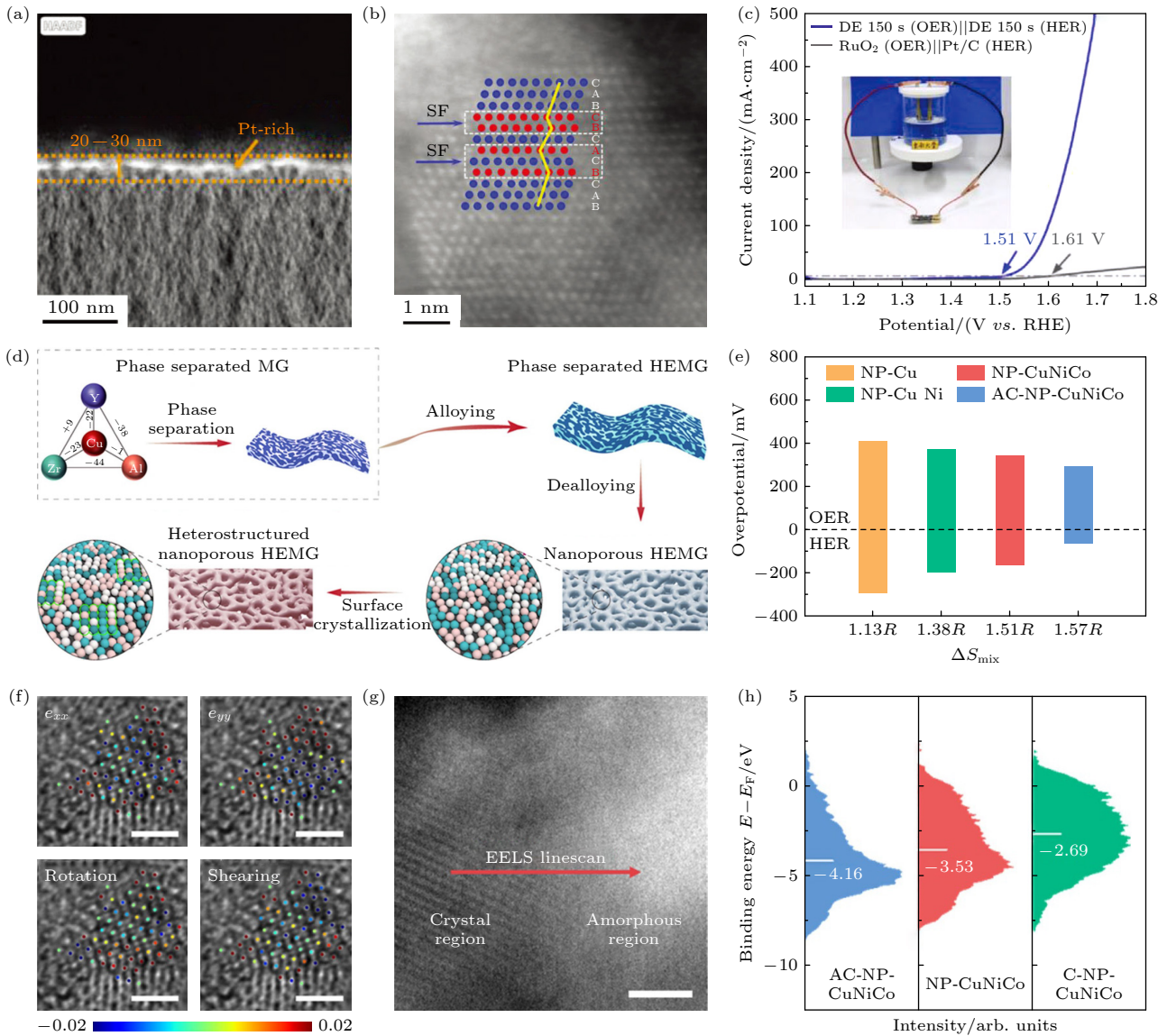


图 4 非晶合金材料在全解水方向的进展 (a) 纳米多孔高熵非晶合金 (HEMG) 的横截面的 HAADF-STEM 图像^[88]; (b) HEMG 的高分辨率 HAADF-STEM 图^[88]; (c) 整体水分解极化曲线^[88]; (d) 制备纳米多孔异质结构的 HEMG 示意图^[24]; (e) 混合熵变化与催化剂过电位的关系图^[24]; (f) 重建相位生成的应变^[24]; (g) STEM 图像及电子能量损失谱 (electron energy loss spectroscopy, EELS) 线扫位置与方向^[24]; (h) HEMG 的 d 带中心^[24]

Fig. 4. Advances of amorphous alloy materials in the water splitting: (a) Cross-sectional HAADF-STEM image of the nanoporous HEMG^[88]; (b) high-resolution HAADF-STEM image with SFs in the Pt-rich nanocrystal region^[88]; (c) overall water splitting polarization curves^[88]; (d) schematic illustration of the construction for the heterostructured nanoporous HEMG^[24]; (e) relationship between ΔS_{mix} and catalyst overpotential^[24]; (f) the generated strain maps from the reconstructed phase^[24]; (g) STEM image and EELS line-scanning position and direction^[24]; (h) the d-band centers of HEMG catalysts^[24].

中, 阳极发生氢氧化反应 (HOR) 或甲醇氧化反应 (MOR), 阴极则进行氧还原反应 (ORR). 目前, 铂族金属 (PGMs) 仍是 HOR, MOR 与 ORR 的首选催化剂, 非晶合金催化剂在上述领域的研究起步稍晚, 但已取得一系列令人瞩目的成果.

3.2.1 阳极氢氧化反应 (HOR)

Gao 等^[90]报道了一种 $\text{Ni}_{52}\text{Mo}_{13}\text{Nb}_{35}$ 非晶合金带材作为碱性 HOR 催化剂, 开创了非贵金属催化剂媲美铂的先河. 该催化材料通过急冷凝固制备带材, 室温下为完全非晶结构. 它在 H_2 饱和的 0.1 mol/L KOH 中显示出卓越的电催化活性: 其本征交换电流密度 (j_0) 达到 $0.35 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 略高于相同条件下的多晶 Pt 电极 ($0.30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$). 在极化曲线中, $\text{Ni}_{52}\text{Mo}_{13}\text{Nb}_{35}$ 非晶合金阳极的起始电位与铂基催化剂非常接近, 表现出了接近铂基催化剂的本征活性. 作为碱性交换膜燃料电池 (hydroxide exchange membrane fuel cells, HEMFCs) 阳极, 在 H_2 - O_2 燃料中实现了 $390 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的峰值功率密度, 在 H_2 -空气条件下峰值功率达 $253 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 运行 50 h 和 30 h 性能几乎无衰减. Ni-Mo-Nb 非晶合金催化剂的卓越性能来自多方面协同: 首先, Ni 作为主要组分提供了较适中的氢吸附自由能, Mo 和 Nb 则为 Ni 提供电子修饰, 使 Ni 表面的氢吸附能进一步接近理想值, 从而加快 HOR 电化学反应步骤. 其次, 多元合金表面在碱性介质中会吸附 OH^- , 一般 Ni 在碱中易被 OH^- 钝化, 但 Mo, Nb 等更亲氧元素的存在可以与 OH^- 竞争吸附, 避免 Ni 活性位被完全占据, 从而缓解了 HOR 中 Volmer 步骤的限制. 非晶态结构保证了各元素在纳米尺度高度均匀, 不存在易溶解的晶界或偏析相, 从而提升其抗腐蚀和抗 CO 中毒性能.

3.2.2 甲醇氧化反应 (MOR)

直接甲醇燃料电池 (DMFC) 因燃料易得、液体储存运输方便而受到关注, 但其阳极 MOR 的催化效率和抗中毒能力一直是技术瓶颈. 传统上, MOR 阳极催化剂采用 Pt 或 Pt-Ru 等合金^[91]. 然而甲醇在催化剂表面的氧化往往会产生中间产物 CO, CO 对铂的强吸附会导致催化剂严重中毒失活. 开发在甲醇氧化中兼具高活性和抗 CO 毒化能力的催化剂, 是提高 DMFC 性能的关键.

如图 5(a)—(d) 所示, Zhao 等^[92]通过溶剂热

法一步合成出平均粒径约 6—17 nm 的 $\text{Pd}_{75}\text{Ni}_{15}\text{P}_{10}$ 非晶纳米粒子, 并负载在碳载体上作为阳极催化剂. 电化学测试表明, 该 Pd 基非晶合金纳米催化剂在 0.5 mol/L KOH+1 mol/L CH_3OH 溶液中具有出色的活性和极高的稳定性: 连续 400 次循环伏安测试后, 催化电流仅衰减了 3.5%. 相比之下, 在相同条件下许多商用 Pt 或 Pd 基纳米催化剂电流往往衰减 50% 以上. 这一结果显示 Pd 基非晶合金纳米粒子在 MOR 中具有异常优异的抗疲劳和抗毒化性能. 这种优异的稳定性源于三个关键因素: 1) 非晶结构固有的高耐腐蚀性抑制了 Pd 的溶解; 2) XPS 分析显示 P 的引入使 Pd $3d_{5/2}$ 结合能发生 1.8 eV 的正移, 优化电子结构; 3) 表面形成的 $\text{NiO}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与 Pd 产生协同效应, 促进 OH^- 吸附. 该研究不仅首次实现了化学法可控制备 Pd 基非晶合金催化剂, 其简易的溶剂热合成路径更为燃料电池非贵金属催化剂的规模化生产提供了新思路.

在上述工作的基础上, 图 5(e) 和图 5(f) 展示了 Sarac 等^[93]通过磁控溅射法制备基于 $\text{Pd}_{79}\text{Au}_9\text{Si}_{12}$ 的非晶合金纳米薄膜催化剂, 用于碱性介质中的甲醇电氧化反应 (MOR). 该催化剂薄膜厚度为 50—100 nm, 经 HAADF-STEM 与 X 射线衍射 (XRD) 确认其为完全非晶结构. 在 1 mol/L KOH+2 mol/L MeOH 电解质中, 该催化剂的甲醇氧化峰值电流密度达 $3.075 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; 在 1 mol/L KOH+1 mol/L MeOH 电解质中, 正反峰值电流比高达 3.37, 显示出优异的抗 CO 中毒能力. 非晶结构因无晶界且原子堆积松散, 结合 Au 的引入增大原子间隙, 显著提升活性位点数量并促进电解质扩散. 电化学阻抗谱结果表明, 在 -100 mV 下法拉第 MOR 电容显著增加, 电荷转移电阻降至 $8.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 表明具有快速电子转移与优良动力学性能. 该研究通过非晶结构设计 with 组分优化, 实现了高活性和高稳定性兼备的 MOR 催化性能, 显示出在低成本甲醇燃料电池中的广阔应用前景.

3.2.3 氧还原催化剂 (ORR)

ORR 是燃料电池和金属空气电池等能源转换装置的关键阴极反应, 其过程涉及 O_2 分子在电极表面的多电子转移与质子/氢氧根的耦合, 通常可通过四电子的反应路径直接生成 H_2O (酸性条件) 或 OH^- (碱性条件), 也可能经两电子途径生成过氧化物中间体. 由于 ORR 动力学缓慢, 需高效

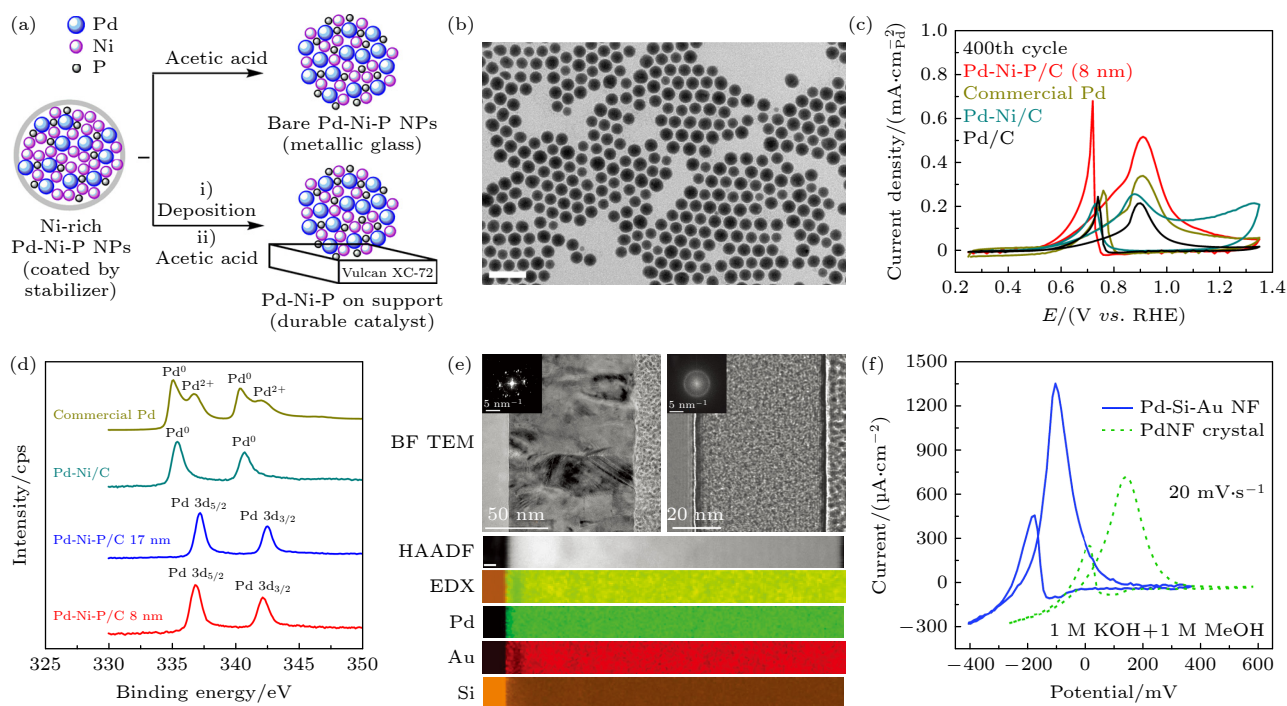


图 5 非晶合金材料在 MOR 方向的进展 (a) 纳米颗粒金属玻璃材料制备流程^[92]; (b) Pd—Ni—P NPs 的 TEM 图像^[92]; (c) 不同的钯基催化剂在循环伏安法测试过程中选取的电流密度-电位曲线^[92]; (d) Pd—Ni—P/C, Pd—Ni/C 及商用钯催化剂的钯 (3d) 的 XPS 光谱^[92]; (e) 多晶钯和 Pd—Au—Si 金属纳米薄膜的完整横截面以及对应的 HAADF-STEM 图像和能谱图。插图展示了快速傅里叶变换 (FFT) 图案^[93]; (f) Pd—Au—Si 金属纳米片与多晶钯纳米片的比较^[93]

Fig. 5. Advances of amorphous alloy materials in the MOR: (a) Concise process for the fabrication of nanoparticulate metallic glass materials^[92]; (b) TEM images of Pd—Ni—P NPs^[92]; (c) selected current density-potential curves during the cyclic voltammetry (CV) test of different Pd-based catalysts^[92]; (d) XPS spectra of Pd (3d) for Pd—Ni—P/C, Pd—Ni/C and commercial Pd catalyst^[92]; (e) BF TEM imaging of the entire cross-section of the polycrystalline Pd and Pd—Au—Si MG NFs and HAADF-STEM image and corresponding EDX mappings. The insets show FFT patterns^[93]; (f) comparison of the Pd—Au—Si MG NFs with polycrystalline Pd NFs^[93].

催化剂加速反应^[94,95]。传统催化材料主要包括 Pt 及其合金材料, 具有优异活性和较低过电位, 但成本高、资源稀缺且耐久性受限。为降低贵金属用量并提升稳定性, 研究者开发了多种替代催化剂, 包括非贵金属-氮-碳 (M-N-C) 材料、金属氧化物/氢氧化物、碳基负载单原子催化剂^[96]。非晶合金因其原子无序结构、高比表面积潜力以及优异的力学稳定性, 被认为是突破 ORR 催化瓶颈的有前景材料。其独特的结构特征不仅有助于构建多样化的活性位点, 还为电子结构调控和应变工程提供了更大的可调空间。因此, 针对 MGs 在 ORR 中的构效关系及调控策略的深入研究, 成为提升其催化性能的重要方向。

如图 6 所示, Chen 等^[97] 基于 DFT 计算并以氧吸附能作为活性描述符系统研究了 Pd—Cu—Si 非晶合金 (Pd-MGs) 在氧还原反应中的构效关系。结果表明, 高 Cu 含量的非晶合金能够提供更优异的催化性能。这种性能提升主要归因于 Pd 与

Cu 合金化带来的电子效应, 其能够调控电子结构, 从而改善催化性能。研究还发现, Pd-MGs 具有优异的应变耐受性, 外加或内建的压缩应变可有效削弱氧结合、推动氧吸附能靠近最优区间, 从而整体提升 ORR 动力学。在约 5% 最优压缩下, 缺 Si 位点的活性可超越纯 Pd。结合以上结果, 研究者提出了“低 Si 含量+压缩应变调控”的协同设计策略, 以 Cu 合金化提升电子结构匹配、以应变工程微调吸附强度、并抑制 Si 对氧的过强键合。该研究不仅提出低硅含量与压缩应变的协同优化策略, 揭示了非晶合金在 ORR 催化中的独特结构优势, 还也为耐应变型非贵金属催化剂的设计提供了新思路。

通过结构工程优化, 特别是构建分级多孔结构, 不仅能够显著增加活性位点暴露, 还可改善反应物传质与产物扩散, 大幅度提升非晶合金 ORR 性能。基于此, Liang 等^[98] 提出了一种基于可溶性模板法制备分级纳米多孔钯基非晶合金 (NPMG) 催化剂的新策略, 用于高效 ORR。该方法将 $Pt_{57.5}P_{22.5}$

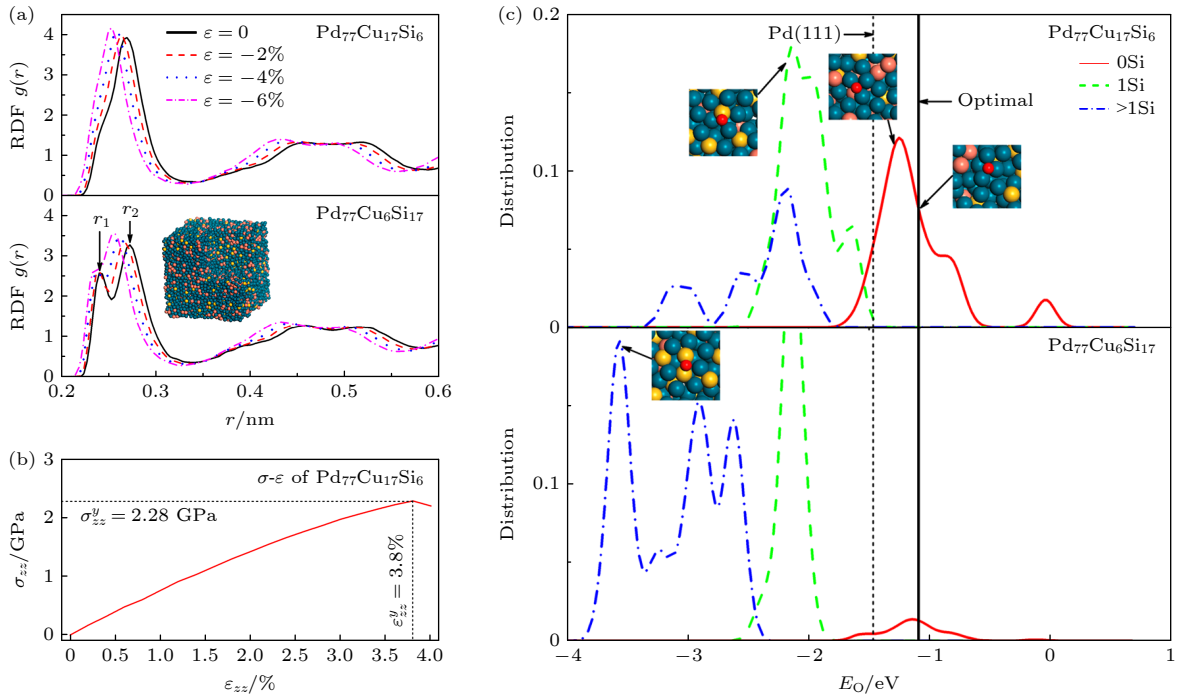


图6 非晶合金材料在ORR方向的进展 (a) $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_{17}\text{Si}_6$ 和 $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_6\text{Si}_{17}$ 的径向分布函数 $g(r)$ [97]; (b) $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_{17}\text{Si}_6$ 在 z 方向的单轴拉伸作用下的应力-应变关系曲线 [97]; (c) $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_{17}\text{Si}_6$ 和 $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_6\text{Si}_{17}$ 的电子轨道分布 $P(E_0)$, 插图为吸附位点周围的典型原子结构 [97]

Fig. 6. Advances of amorphous alloy materials in the ORR: (a) Radial distribution function $g(r)$ of $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_{17}\text{Si}_6$ 和 $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_6\text{Si}_{17}$ [97]; (b) stress-strain relationship for $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_{17}\text{Si}_6$ under a uniaxial tension in the z direction [97]; (c) E_0 distribution $P(E_0)$ for $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_{17}\text{Si}_6$ 和 $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_6\text{Si}_{17}$. Insets: typical atomic structures around the adsorption sites [97].

$\text{Cu}_{14.7}\text{Ni}_{5.3}$ 非晶合金与氯化钠颗粒共压,并在过冷液相区进行热塑成形,随后溶解模板,构建了孔径可调的三维分级多孔结构. NPMG 在 0.1 mol/L KOH 中表现出卓越的 ORR 活性: 半波电位高达 835 mV, 优于商用 Pt/C (823 mV), Tafel 斜率低至 $52.2 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 反应动力学显著加快. 电化学阻抗谱表明, 其电荷转移电阻远低于未热压非晶合金和 Pt/C, 电化学活性面积 (ECSA) 是 Pt/C 的 8 倍. 稳定性测试显示, NPMG 在 0.40 V 下连续运行 500 h 电流几乎无衰减, 而 Pt/C 在 100 h 后活性损失约 50%. 长期运行过程中表面 Cu 溶出并伴随 Pt 氧化态比例增加, 形成富 Pt 活性界面, 实现自再生. 此外, NPMG 表现出优异的超亲水性, 纳米孔结构促进水分子与活性位点的充分接触, 从而优化 OH 吸附并降低决速步的能垒, 加速 ORR 动力学. 该非晶合金催化材料性能提升得益于开发可溶性模板法实现孔径精确调控, 非晶基体与多孔结构的协同效应显著增强活性与稳定性, 自再生表面设计有效缓解传统 Pt 催化剂中毒问题. 该策略工艺简便、可扩展至其他非晶合金体系, 在低成本、长寿命 ORR 催化剂的开发及金属-空气

电池等能源转化领域具有广阔应用前景.

3.3 染料降解研究

工业和生活产生的难降解有机污染物 (如染料、药物残留、农药等) 对环境造成严重威胁, 高效净化技术备受关注. 其中, 基于高级氧化工艺的芬顿 (Fenton) 反应因能产生活性自由基故可在常温下将有机污染物快速氧化为无害物质 [99,100]. 然而, 传统 Fenton 催化剂 ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 离子) 存在作用范围窄 (仅在酸性条件下有效)、催化剂不可重复利用等问题. 近年来, 研究者将目光投向铁基非晶合金用于污染物降解催化, 取得了一系列突破性进展 [101,102].

Zhang 等 [103] 采用 $(\text{Fe}_{0.99}\text{Mo}_{0.01})_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 非晶合金带材, 展示了其对 Direct Blue 2B 染料溶液的快速降解能力. 研究表明, 该带材可在 30 min 内使 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液几乎完全脱色, 且符合伪一级动力学模型. 材料表现出优异的可重复使用性, 在多次循环中效率保持稳定、无明显衰减, 主要归因于合金中零价铁作为强还原剂的作用. 值得注意的是, 与经真空退火得到的部分晶化的样品相比, 原

始非晶结构更为有效, 能够提供更多可利用的反应活性位点. 其亚稳态、各向同性的无序结构, 使其在腐蚀过程中能够实现均匀的表面更新, 有效避免了致密钝化层的形成, 从而保证了 Fe^0 持续活化和 Fe^{2+} 供给. 相比之下, 晶态零价铁表面易形成稳定的钝化层而导致快速失活. 因此, 本体系的高效降解是化学成分与非晶结构优势协同作用的结果: 化学成分提供了反应活性位点, 而非晶结构则是实现高效、长效电子转移与表面反应的关键平台. 进一步, Wang 等^[101] 通过高压氩气雾化与球磨制备了 Fe 基非晶合金粉末. 研究表明, 球磨粉末表面存在纳米级褶皱结构, 提供了更多活性位点, 其降解活化能 ($78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 显著低于雾化制备粉末 ($114 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). 这归因于其非晶本征与不规则、起伏“褶皱”的表面形貌, 使其比表面更为光滑的雾化粉末提供了更多活性位点. 该研究表明非晶合金的亚稳态特性与表面形貌协同作用可显著提升催化活性, 为非晶合金在污水处理领域的应用开辟了新途径.

如图 7(a)–(c) 所示, Liang 等^[104] 通过系统性研究 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 和 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ 两种铁基非晶合金在不同退火温度下的结构演化与催化行为, 揭示了部分晶化的非晶合金在 Fenton 反应中性能重构的新机制. 研究发现, 非晶合金在部分晶化阶段 ($450\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$) 催化活性显著降低, 归因于纳米晶 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 和 Fe_2B 相被非晶基体包裹, 导致电子传输受阻. 然而, 当退火温度升高至完全晶化阶段 ($\geq 750 \text{ }^\circ\text{C}$) 时, 催化效率出现显著反弹, 其中 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火后 (Fe-A900) 降解亚甲基蓝 (MB) 的速率常数 ($k = 0.258 \text{ min}^{-1}$) 接近原始非晶状态. 结构分析表明, 完全晶化后形成的多相金属间化合物, 因电势差构成微型原电池; 同时晶粒生长导致的晶界减少显著降低了电子散射效应, 促进了电子快速转移. 电化学阻抗谱和极化曲线证实, 完全晶化样品的电荷转移阻抗仅为部分晶化样品的 $1/3$, 验证了晶界主导的电子传输增强机制. 此外, 表面形貌分析表明, 高温退火诱导的富 Fe 氧化物聚集体 (表面粗糙度达 94.9 nm) 通过反

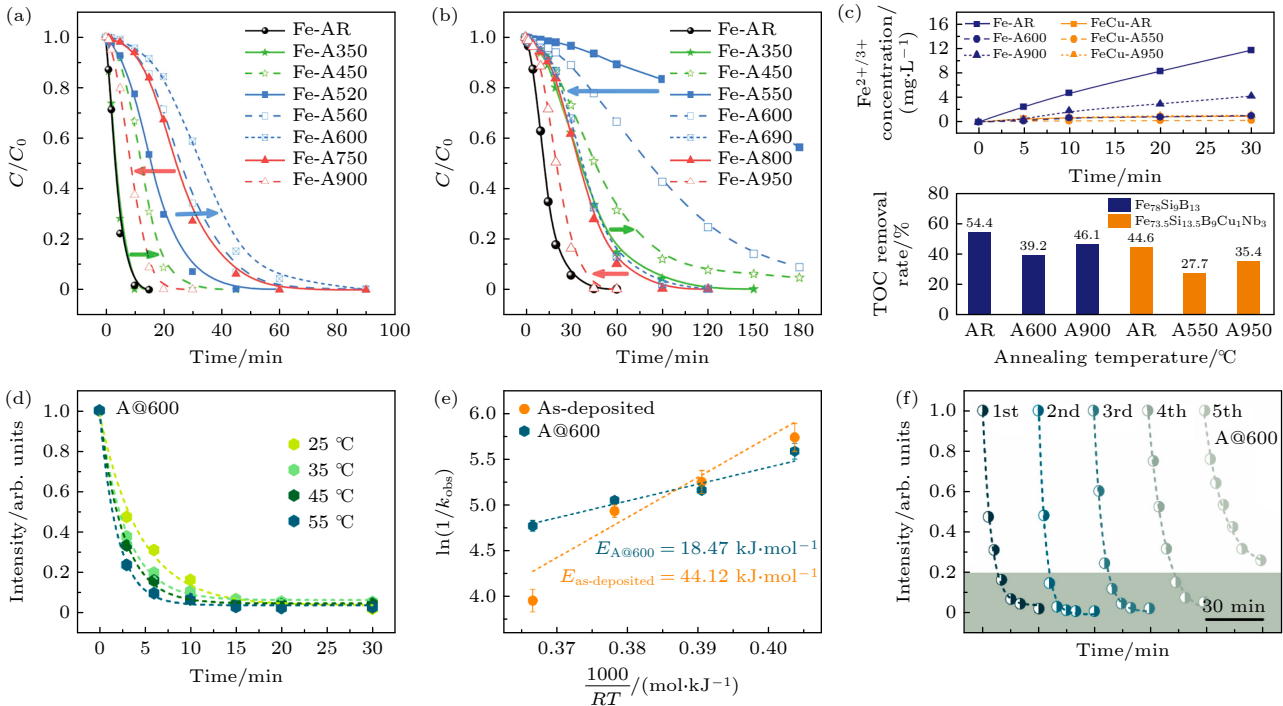


图 7 非晶合金材料在降解染料方向的进展 (a) 退火温度对 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 非晶合金和 (b) $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ 非晶合金降解亚甲基蓝 (MB) 染料降解速率的影响^[104]; (c) Fe 的浸出浓度对表面反应活性与总有机碳去除率的影响^[104]; (d) 不同的反应温度对降解性能的影响^[33]; (e) A@600 薄膜的阿伦尼乌斯图^[33]; (f) A@600 薄膜的循环降解性能^[33]

Fig. 7. Advances of amorphous alloy materials in the degradation dyes: (a) Effects of annealing temperature on $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ amorphous alloy and (b) $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ amorphous alloy against methylene blue (MB) dye degradation rate^[104]; (c) Fe leaching concentration toward surface reactivity and total organic carbon removal rate^[104]; (d) the evaluation of degradation behaviors with different reaction temperatures^[33]; (e) the Arrhenius plots of A@600 films^[33]; (f) the cycling degradation performance of A@600 film^[33].

应中的层状剥落暴露出新鲜活性位点,使二次使用的 Fe-A900 催化效率提升至与非晶相当. 该研究提出非晶合金晶化产物的催化活性可通过调控晶界密度和多相电位差实现“失效-重构”的周期性循环,为设计高稳定性非贵金属催化剂提供了新思路.

Peng 等^[33]通过离子束沉积和精确退火调控,成功制备出具有超高密度非晶-纳米晶界面 ($2 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$) 的 $\text{Fe}_{76}\text{Si}_8\text{B}_{13}\text{Nb}_3$ 双相催化剂. 该材料基于纳米级调幅分解结构的非晶薄膜前驱体,经 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火后形成平均粒度仅 $(7.7 \pm 1.9) \text{ nm}$ 的纳米晶相与非晶基体的双相结构. 如图 7(d)–(f) 所示,这种超细复合结构表现出优异的催化性能:在无需过氧化氢辅助的中性条件下,其对偶氮染料 (Direct Blue 6) 的降解效率可达商用铁粉的 300 倍,反应速率常数 (0.4525 min^{-1}) 较非晶态前驱体提升 2.3 倍. 该材料降解的活化能仅为 $18.47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,表明其反应过程为质量传输控制机制,且经四次循环后仍保持近 100% 的降解效率. 该催化材料优异的降解性能归因于纳米晶与非晶基体之间的协同作用,既有利于微型原电池的形成,也显著促进电子传输. 该研究结合从非晶合金前驱体中的纳米级相分离和抑制晶粒粗化的创新策略,突破了传统退火法制备非晶-晶体复合材料界面密度不足的局限,为设计高效环境催化材料提供了新思路.

非晶合金在处理分子量更大,结构更复杂的黑色染料时,也能发挥出优秀的吸附能力和强氧化还原能力. Chen 等^[37]制备了 $\text{Mo}_{51}\text{Fe}_{34}\text{B}_{15}$ 非晶合金丝用于活化过硫酸钠实现偶氮染料活性黑 5 的高效降解. 采用响应曲面法 (RSM) 中的 Box-Behnken 设计,系统优化了 pH、过硫酸钠添加量、温度和染料初始浓度四个关键参数,建立了可靠的预测模型,并确定各个因素对降解的影响顺序 ($\text{pH} > \text{染料初始浓度} > \text{温度} > \text{过硫酸钠}$),优化实验参数,识别出最佳环境条件. 在浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的活性黑 5(RB-5) 溶液中,20 min 内降解超过 98%,降解速率常数达到 0.358 min^{-1} . 其中,Mo-Fe 双金属系统的协同增强效应在 RB-5 降解过程中形成了封闭的内部循环机制. Fe^{2+} 作为电子传递介质,促进自由基生成,硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 是主要活性物种,羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 起协同作用,从而显著提升染料废水的催化降解效率.

pH 通过调控催化剂表面状态和溶液中自由基的生成路径,深刻影响着整个降解过程. 对于 $\text{Mo}_{51}\text{Fe}_{34}\text{B}_{15}$ 非晶合金/过硫酸盐体系,维持酸性环境是保持其超高催化活性的必要条件. 目前大多数非晶合金仅在较窄的 pH 范围内表现出优异的催化能力,这大大限制了其后续应用. Liu 等^[105]将 Fe 掺入 CoFeSiB_{10} 非晶合金实现了宽 pH 范围内高效降解. 催化剂在 $\text{pH} = 9$ 时和 $\text{pH} = 3$ 时降解效果几乎一致. 在降解 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度的酸性橙染料时催化剂能够在 25 min 内实现 90% 以上的降解效率. 根据 XPS 结果分析 Fe 促进了 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 以及 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原循环并显著地提升电子传递效率,从而增强 H_2O_2 激活及后续氧化还原小分子的生成. 结果显示 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 分别在酸性和碱性条件下作为降解反应的主要自由基. 此外,催化剂在 $\text{pH} = 9$ 下表现出优异的可重复使用性,能够重复使用长达 62 次循环,这归因于硼氢化合物能够实现表面自再生. 以上结果凸显了 Co 基非晶合金通过简单合金化策略实现了宽 pH 高效污水处理性能.

非晶合金凭借其长程无序结构所赋予的高表面活性与丰富的催化位点,在多种降解污染物处理中展现了优异的活性. 但在实际应用中,长期循环稳定性是重要问题之一. 表 1 统计了近年来非晶合金降解污染物的长期稳定性数据. 值得注意的是,作为非均相催化剂的非晶合金在氧化或还原反应中对于污染物都表现出显著的去除能力,这是因为它们具有出色的化学反应活性和优于晶体催化剂的稳定性,且目前已经实现了工业规模的生产,有一定的工业应用潜力. 但如果要真正应用于实际生活中,我们必须仍要努力开发持久催化剂,几十次的循环稳定性还是不足的.

3.4 电催化氮气还原反应 (NRR)

氨 (NH_3) 是全球农业、工业与医药中不可或缺的大宗化学品. 传统工业合成主要依赖哈伯-博施工艺,在高温高压下运行,能耗高且伴随大量温室气体排放,因此开发更节能、环境友好的制氨方法至关重要. 电化学氮还原反应 (NRR) 因可在常温常压下进行而备受关注,但受限于氮分子极强的 $\text{N} \equiv \text{N}$ 键 ($941 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 难以活化,加之与 HER 的竞争,现有催化剂整体效率仍偏低^[111].

非晶合金具有长程无序、偏离热力学平衡的亚稳态结构,低配位活性位点多,自由体积大,且多

表 1 非晶合金降解稳定性统计表
 Table 1. Statistical data of degradation stability of amorphous alloys.

催化剂	染料	浓度/(mg·L ⁻¹)	循环次数/次	降解时间/min	最终降解效率/%	参考文献
AC-2 microwire	RhB	25	40	1	50	[38]
Fe _{73.5} Si _{13.5} B ₉ Cu ₁ Nb ₃	RR195	100	30	30	90	[106]
Fe ₇₀ Cr ₅ Ni ₃ Mo ₃ W ₉ Si ₅ B ₅	BR3B-A	20	45	5	95	[107]
Fe ₈₃ Si ₂ B ₁₁ P ₃ C ₁	RhB	45	35	30	90	[43]
Fe ₇₈ Si ₉ B ₁₃	MB	20	25	20	82.1	[108]
Fe ₃ P _{0.37} B _{0.63}	MB	100	20	20	95	[109]
CoFeSiB ₁₀	OII	20	62	20	85	[105]
Cu ₅₅ Zr ₄₅	AO II	50	8	40	90	[110]

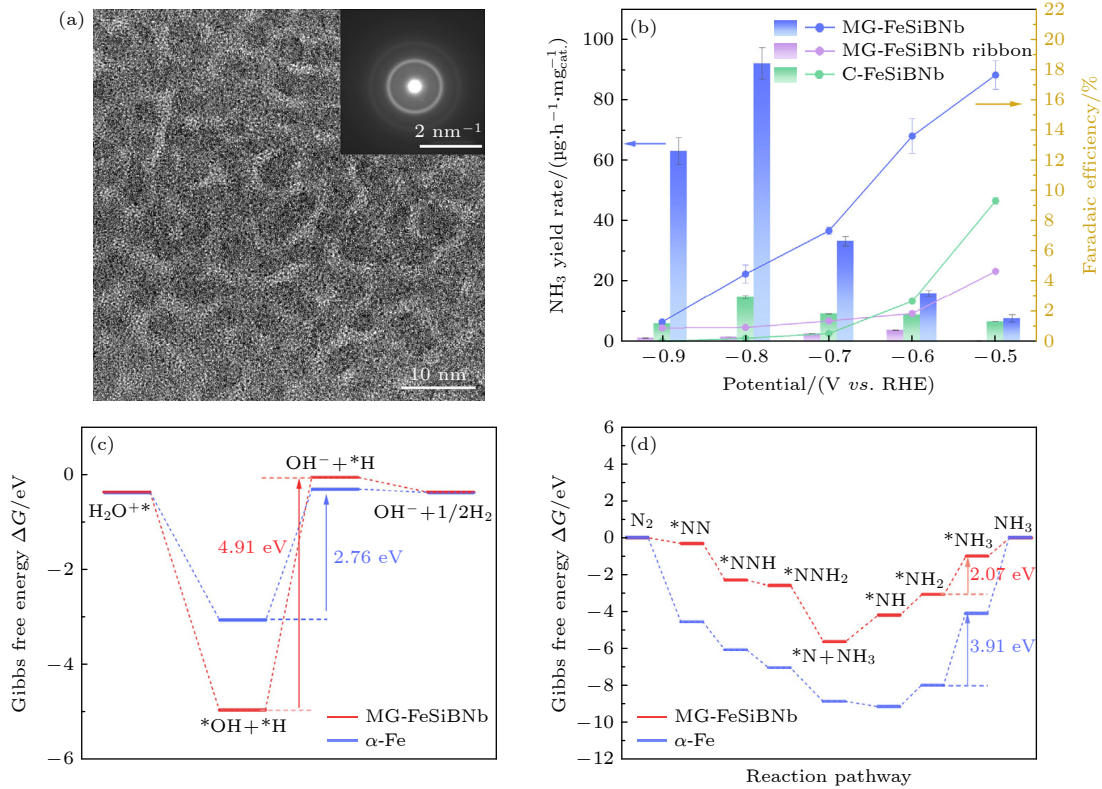


图 8 非晶合金材料在产氨方向的进展 (a) MG-FeSiBNb 的 HR-TEM 图像^[112]; (b) MG-FeSiBNb, C-FeSiBNb 和 MG-FeSiBNb 统一电压下的 NH₃ 产率及法拉第效率^[112]; (c) MG-FeSiBNb 与 α -Fe 的 HER 吉布斯自由能图^[112]; (d) MG-FeSiBNb 与 α -Fe 在电催化 NRR 的自由能路径^[112]

Fig. 8. Advances of amorphous alloy materials in the NRR: (a) HR-TEM images of MG-FeSiBNb^[112]; (b) NH₃ yield rates and FEs for MG-FeSiBNb, C-FeSiBNb and MG-FeSiBNb ribbon at uniform voltages^[112]; (c) Gibbs free energy diagram of the HER for MG-FeSiBNb and α -Fe^[112]; (d) free energy diagram of MG-FeSiBNb and α -Fe in the electrocatalytic NRR distal pathway^[112].

组元组成便于调控电子结构与表面化学, 因而在催化领域展现独特优势. 如图 8 所示, Chen 等^[112]通过离子束沉积制备出具有纳米级调幅分解结构 Fe₇₆Si₈B₁₃Nb₃ 非晶合金薄膜, 在 0.1 M Na₂SO₄ 溶液中实现了 92.1 $\mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cat}$ 的高氨产率. 扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 表明, 该催化剂提供大量不饱和配位位点, 有助于增强 N₂ 吸附. 结合电子结构表征与密度泛函理论 (DFT) 计算, Si, B 和 Nb 掺入可精确地调控局域电子环境, 提

升 Fe 的 d 带中心, 使其靠近费米能级, 提升电子转移效率并促进 *NH₂ 的氢化. 该研究不仅给出了一种高性能 NRR 催化剂, 也为超越传统晶体体系的可持续电催化提供了具有普适性的材料与电子结构调控策略.

4 结论与展望

如图 9 所示, 非晶合金作为一类新颖催化材

料, 在电解水、燃料电池电极反应等领域展现出独特而优异的性能. 非晶合金高催化活性得益于: 1) 无长程有序结构使非晶合金表面富含低配位的不饱和原子, 有利于提供大量潜在催化活性位点; 2) 非晶合金通常由多元合金构成, 各组元比例可灵活调控, 从而调节其表面电子结构和吸附性质, 实现对催化性能的优化, 合金中不同元素的协同作用(如电子效应、应变效应等)可优化关键中间体的吸附能; 3) 无晶界亚稳态结构带来优异的抗腐蚀和抗毒化能力, 在长时间电化学运行中保持结构和性能稳定; 4) 非晶合金原子无序、成分均匀且无晶界, 可以通过脱合金等工艺制备出具有良好连通性的多孔结构, 也可以通过合金化与部分晶化, 精细调控孔径层级与表面活性位点, 大幅度提升材料催化性能; 5) 非晶合金可制备成薄带、薄片或多孔块体, 具有良好导电性和机械强度, 能够直接用作电极而无需黏结剂或载体, 这避免了催化剂粉体易脱落或难以集成的问题.



图 9 非晶合金近期在催化方面的研究成果

Fig. 9. Recent research of amorphous alloys in catalysis.

然而, 目前非晶合金在催化领域也面临诸多挑战:

1) 组成-结构-性能关系: 非晶合金成分设计目前主要依赖经验, 缺乏系统的理论指导. 未来需要结合高通量计算和机器学习, 从原子尺度深入理解不同元素对催化活性和稳定性的影响. 例如, 如何选择合适的合金组元实现特定的 d 带中心调控, 怎样的原子短程有序最有利于某一步反应, 以及非晶

基体与局部纳米晶的协同效应机理等, 都需要更多基础研究.

2) 合成与加工技术: 制备大尺寸、高比表面积且形貌可控的非晶合金催化剂仍具挑战. 传统熔体急冷法所得样品多为带材或块材, 比表面积有限. 未来应发展如激光 3D 打印、化学合成非晶合金纳米粒子/纳米线、脱合金法制备多孔非晶合金等新工艺, 这些技术有望制备出适合实际电极的非晶合金催化剂形态.

3) 稳定性与失活机制: 尽管非晶合金整体抗腐蚀性能优异, 但在长时间服役中仍可能出现表面结构演化(如缓慢晶化、元素浸出、表面钝化膜形成). 需要开展例如原位 XRD、TEM、电化学原位红外等表征研究, 探究非晶合金催化剂在工作条件下的结构变化, 阐明失活机理, 从而针对性地改进稳定性.

4) 实际应用成本较高: 将非晶合金催化剂从实验室走向实际应用还需考虑成本和规模制备等问题. 多数具有高催化性能的非晶合金含有昂贵金属(如 Pd, Pt), 需要平衡性能提升与成本的关系. 另一方面, 非晶合金制备工艺较为复杂, 对原材料纯度以及真空度要求较高.

总之, 非晶合金催化剂正以其独特的“无序”优势, 为催化科学与工程带来新的机遇. 从能源转换(制氢、燃料电池)到环境治理(废水净化), 非晶合金催化剂均展现出卓越的性能潜力和应用前景. 随着材料基因组工程和纳米制造技术的发展, 我们有望设计出性能更为优异、应用更为广泛的新型非晶合金催化剂, 实现能源清洁高效利用和环境可持续发展.

参考文献

- [1] De Luna P, Hahn C, Higgins D, Jaffer S A, Jaramillo T F, Sargent E H 2019 *Science* **364** 3506
- [2] Dresselhaus M S, Thomas I L 2001 *Nature* **414** 332
- [3] Chu S, Majumdar A 2012 *Nature* **488** 294
- [4] Vogt C, Weckhuysen B M 2022 *Nat. Rev. Chem.* **6** 89
- [5] Alabdullah M, Rodriguez Gomez A, Shoinkhorova T, Dikhtiarenko A, Chowdhury A D, Hita I, Kulkarni S R, Vittenet J, Sarathy S M, Castaño P, Bendjeriou Sedjerari A, Abou Hamad E, Zhang W, Ali O S, Morales Osorio I, Xu W, Gascon J 2021 *Nat. Catal.* **4** 233
- [6] Pivovar B 2019 *Nat. Catal.* **2** 562
- [7] Gu C H, Pan Y, Wei T T, Zhang A Y, Si Y, Liu C, Sun Z H, Chen J J, Yu H Q 2024 *Nat. Water* **2** 649
- [8] Datye A K, Votsmeier M 2021 *Nat. Mater.* **20** 1049
- [9] Yang C, Shang S, Lin L, Wang P, Ye Z, Wang Y, Shih K,

- Sun L, Li X Y 2024 *Nat. Water* **2** 793
- [10] Seh Z, Kibsgaard J, Dickens C, Chorkendorff I, Nørskov J K, Jaramillo T F 2017 *Science* **355** 126
- [11] Rong C, Dastafkan K, Wang Y, Zhao C 2023 *Adv. Mater.* **35** 2211884
- [12] Huang Z, Xiao Q, Ding T, Xia J, Zhan C, Meng X, Pao C W, Hu Z, Huang W H, Wang Y, Chen N, Cao L, Huang X 2025 *Sci. Adv.* **11** eadt4914
- [13] Faber M S, Jin S 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 3519
- [14] Gong Q, Wang Y, Hu Q, Zhou J, Feng R, Duchesne P N, Zhang P, Chen F, Han N, Li Y, Jin C, Li Y, Lee S T 2016 *Nat. Commun.* **7** 13216
- [15] Chen F, Liu L L, Wu J H, Rui X H, Chen J J, Yu Y 2022 *Adv. Mater.* **34** 2202891
- [16] Kim Y T, Lopes P P, Park S A, Lee A Y, Lim J, Lee H, Back S, Jung Y, Danilovic N, Stamenkovic V, Erlebacher J, Snyder J, Markovic N M 2017 *Nat. Commun.* **8** 1449
- [17] Ren B, Wen G, Gao R, Luo D, Zhang Z, Qiu W, Ma Q, Wang X, Cui Y, Ricardez-Sandoval L, Yu A, Chen Z 2022 *Nat. Commun.* **13** 2486
- [18] Anceeshkumar K S, Tian J, Shen J 2022 *Chin. Chem. Lett.* **33** 2327
- [19] Zhang Y, Li R, Wang X, Guo Q, Zhang Q, He Y, Liu W, Li Z, Liu X, Lu Z 2024 *Adv. Funct. Mater.* **34** 2410379
- [20] Sun Y, Concustell A, Greer A L 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16039
- [21] Yu Z Y, Sun Q, Zhang L W, Yang H, Chen Y F, Guo J P, Zhang M M, Zhang Z J, Jiang Y 2024 *Microstructures* **4** 2024022
- [22] Wang X, Tian H, Yu X, Chen L, Cui X, Shi J 2023 *Chin. J. Catal.* **51** 5
- [23] Zhou Y, Fan H J 2021 *ACS Mater. Lett.* **3** 136
- [24] Liu M, Ning S, Xiao D, Zhang Y, Han J, Li C, Nie A, Zhang X, Zhang A, Feng X, Zhang Y, Wang W, Lu Z, Bai H 2025 *Mater. Futures* **4** 025303
- [25] Deng B, Wu Z Y, Feng E, Ma L, Wang Z, Chen J, Eddy L, Latham A, Wang T, Chen W, Cheng Y, Xu S, Liu Q, Yakobson B I, Wang H, Zhao Y, Tour J M 2025 *J. Am. Chem. Soc.* **147** 16129
- [26] Wang W, He T, Yang X, Liu Y, Wang C, Li J, Xiao A, Zhang K, Shi X, Jin M 2021 *Nano Lett.* **21** 3458
- [27] Li B, Jiang S D, Fu Q, Wang R, Xu W Z, Chen J X, Liu C, Xu P, Wang X J, Li J H, Fan H B, Huo J T, Sun J F, Ning Z L, Song B 2025 *Adv. Funct. Mater.* **35** 2413088
- [28] Gao M, Zhang S, Yang B, Wang J 2018 *Appl. Surf. Sci.* **457** 536
- [29] Shi J A, Cao C R, Zhang Q H, Sun Y T, Wang C, Wang W H, Bai H Y, Gu L 2017 *Scr. Mater.* **136** 68
- [30] Wang D P, Wang S L, Wang J Q 2012 *Corros. Sci.* **59** 88
- [31] Hu L, Li F, Xie W, Wang C, Li M, Wang G, Liu Y 2025 *Adv. Sci.* **12** 2504168
- [32] Lin H C, Tsai P H, Ke J H, Li J B, Jang J S C, Huang C H, Haung J C 2014 *Intermetallics* **55** 22
- [33] Peng X, Han J, Wang Y, Bo Z, Nie A, Li P, Li Y, Wu H, Liu P, Lu Z, Bai H 2022 *Appl. Mater. Today* **29** 101689
- [34] Chen Q, Di H, Qi Z, Wang Z, Song Z, Guo Z, Lu X, Li Y, Zhang L C, Wang W 2025 *J. Mater. Sci. Technol.* **232** 1
- [35] Wang Z, Liu J, Qin C, Yu H, Xia X, Wang C, Zhang Y, Hu Q, Zhao W 2015 *Nanomaterials* **5** 697
- [36] Yang L P, Li C Y, Zhai W Z, Liu J H, Chen T Y, Kou S Z, Li X C 2025 *Mater. Today Commun.* **43** 111781
- [37] Chen Y N, Xiao S, Yang Y, Su C, Dai C, Tang J, Ruan Y, Guo S 2025 *Colloids Surf., A* **726** 137831
- [38] Wang Y H, Li B, Cui Y F, Du Y, Yu Z W, Zhang L Y, Ning Z L, Sun X, Li J H, Tang X B, Liang H, Wang Q, E P, Huo J T, Wang G, Sun J F, Jiang S D 2025 *Adv. Funct. Mater.* **35** 2425912
- [39] Gu J L, Lu S Y, Shao Y, Yao K F 2021 *Corros. Sci.* **178** 109078
- [40] Li Z, Wu R, Duan D, Liu X, Li R, Wang J, Chen H, Chen S W, Wu Y, Wang H, Jiang S, Zhang X, Lu Z 2024 *Joule* **8** 2920
- [41] Zhang Y, Wang J, Li R, Guo Q, Zhang Q, He Y, Li Z, Liu W, Liu X, Lu Z 2025 *Small* **21** 2406850
- [42] Greer A L 1995 *Science* **267** 1947
- [43] Jia Z, Wang Q, Sun L, Wang Q, Zhang L C, Wu G, Luan J H, Jiao Z B, Wang A, Liang S X, Gu M, Lu J 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1807857
- [44] Ding S, Liu Y, Li Y, Liu Z, Sohn S, Walker F J, Schroers J 2014 *Nat. Mater.* **13** 494
- [45] Nishi Y, Mogi Y, Oguri K, Watanabe T 1995 *J. Mater. Sci. Lett.* **14** 1
- [46] Xin Y, Li S, Qian Y, Zhu W, Yuan H, Jiang P, Guo R, Wang L 2020 *ACS Catal.* **10** 11280
- [47] Wang W H, Dong C, Shek C H 2004 *Mater. Sci. Eng., R* **44** 45
- [48] Li X, Li G, Ma J, Cao Y, Xu Y, Ming W 2024 *J. Manuf. Process* **117** 244
- [49] Ruan X, Wang X, Zhang G, Nie Y, Xiong Y, Xie W, Yan T, Ji M, Li Y, Duan H 2025 *Adv. Funct. Mater.* **n/a** e11562
- [50] Chu J P, Liu C T, Mahalingam T, Wang S F, O Keefe M J, Johnson B, Kuo C H 2004 *Phys. Rev. B* **69** 113410
- [51] McCue I, Benn E, Gaskey B, Erlebacher J 2016 *Annu. Rev. Mater. Res.* **46** 263
- [52] Erlebacher J, Aziz M, Karma A, Dimitrov N, Sieradzki K 2001 *Nature* **410** 450
- [53] Arafat Rahman M, Zhu X, Wen C 2015 *Int. J. Electrochem. Sci.* **10** 3767
- [54] Zhao Q Y, Wang J, Zhuang Y, Gong L, Zhang W N, Fan W L, Lu Z, Zhang Y Z, Fujita T, Zhang P, Xue Q K 2024 *Sci. China Mater.* **67** 796
- [55] Wu L, Xv Q, Cao S, Zhou J, You D, Wang X 2025 *J. Alloys Compd.* **1022** 179945
- [56] Ben Mbarek W, Pineda E, Escoda L, Suñol J J, Khitouni M 2018 *Metals* **8** 919
- [57] Xiao L, Gao J, Yao X, Dong X, Yang F, Wang J, Cui Z, Li C, Zhu S 2023 *Appl. Surf. Sci.* **640** 158395
- [58] Wang S, Zhang C, Li H, Liu L 2017 *Intermetallics* **87** 6
- [59] Paschalidou E M, Celegato F, Scaglione F, Rizzi P, Battezzati L, Gebert A, Oswald S, Wolff U, Mihaylov L, Spassov T 2016 *Acta Mater.* **119** 177
- [60] Chu J P, Wijaya H, Wu C W, Tsai T R, Wei C S, Nieh T G, Wadsworth J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 034101
- [61] Schroers J, Hodges T M, Kumar G, Raman H, Barnes A J, Pham Q, Waniuk T A 2011 *Mater. Today* **14** 14
- [62] Greer A L, Ma E 2007 *Mrs. Bull.* **32** 611
- [63] Xiao B, Liu B, He X, Li C, Liang Z, Sun Y, Cheng Q 2024 *Appl. Surf. Sci.* **678** 161146
- [64] Hoque M K, Behan J A, Creel J, Lunney J G, Perova T S, Colavita P E 2020 *Front. Chem.* **8** 593932
- [65] Browne D J, Stratton D, Gilchrist M D, Byrne C J 2013 *Metall. Mater. Trans.* **44** 2021
- [66] Wang X, Lu P, Dai N, Li Y, Liao C, Zheng Q, Liu L 2007 *Mater. Lett.* **61** 4290
- [67] Williams E, Lavery N 2017 *J. Mater. Process. Technol.* **247** 73
- [68] Melkani U, Mullick S, Bhatnagar S, Pantangi R, Korimilli E P, Gollapudi S 2022 *J. Laser Appl.* **34** 012030

- [69] Suryanarayana C 2001 *Prog. Mater. Sci.* **46** 1
- [70] Zhang Y, Zhao H, Yan Y Q, Tong X, Ma J, Ke H B, Wang W H 2022 *J. Non-Cryst. Solids* **597** 121894
- [71] Lü Z, Yan Y, Yuan C, Huang B, Yang C, Ma J, Wang J, Huo L, Cui Z, Wang X, Wang W, Shen B 2020 *Mater. Design.* **194** 108876
- [72] Tian J, Zhi C, Wu H, Xu L, Lu W, Shen J 2025 *Fuel* **402** 136007
- [73] Zhang W, Yu M, Liu T, Cong M, Liu X, Yang H, Bai Y, Zhu Q, Zhang S, Gu H, Wu X, Zhang Z, Wu Y, Tian H, Li X, Zhu W H, Cooper A I 2024 *Nat. Synth.* **3** 595
- [74] Song R, Han J, Okugawa M, Belosludov R, Wada T, Jiang J, Wei D, Kudo A, Tian Y, Chen M, Kato H 2022 *Nat. Commun.* **13** 5157
- [75] Li G, Han G, Wang L, Cui X, Moehring N K, Kidambi P R, Jiang D E, Sun Y 2023 *Nat. Commun.* **14** 525
- [76] Su J, Yang Y, Xia G, Chen J, Jiang P, Chen Q 2017 *Nat. Commun.* **8** 14969
- [77] Chen Q, Han X, Xu Z, Chen Q, Wu Q, Zheng T, Wang P, Wang Z, Wang J, Li H, Xia Z, Hao J 2023 *Nano Energy* **110** 108380
- [78] Wang J, You L, Li Z, Liu X, Li R, Du Q, Wang X, Wang H, Wu Y, Jiang S, Lu Z 2021 *J. Mater. Sci. Technol.* **73** 145
- [79] Enyo M, Yamazaki T, Kai K, Suzuki K 1983 *Electrochim. Acta* **28** 1573
- [80] Jukic A, Piljac J, Metikoš Hukovic M 2001 *J. Mol. Catal. A-chem.* **166** 293
- [81] Wang Z J, Li M X, Yu J H, Ge X B, Liu Y H, Wang W H 2020 *Adv. Mater.* **32** 1906384
- [82] Li R, Liu X, Wu R, Wang J, Li Z, Chan K C, Wang H, Wu Y, Lu Z 2019 *Adv. Mater.* **31** 1904989
- [83] Pang Y, Zhu S, Cui Z, Liang Y, Li Z, Wu S 2021 *Prog. Nat. Sci. : Mater. Int.* **31** 201
- [84] She L, Zhao G, Ma T, Chen J, Sun W, Pan H 2021 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2108465
- [85] Hu F, Zhu S, Chen S, Li Y, Ma L, Wu T, Zhang Y, Wang C, Liu C, Yang X, Song L, Yang X, Xiong Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1606570
- [86] Li R, Wu R, Li Z, Wang J, Liu X, Wen Y, Chiang F K, Chen S W, Chan K C, Lu Z 2023 *Adv. Mater.* **35** 2206890
- [87] Jin Y, Xi G, Li R, Li Z A, Chen X B, Zhang T 2021 *J. Alloys Compd.* **852** 156876
- [88] Zhang X, Yang Y, Liu Y, Jia Z, Wang Q, Sun L, Zhang L C, Kruzic J J, Lu J, Shen B 2023 *Adv. Mater.* **35** 2303439
- [89] Zhang G, Qu Z, Tao W Q, Wang X, Wu L, Wu S, Xie X, Tongsh C, Huo W, Bao Z, Jiao K, Wang Y 2023 *Chem. Rev.* **123** 989
- [90] Gao F Y, Liu S N, Ge J C, Zhang X L, Zhu L, Zheng Y R, Duan Y, Qin S, Dong W, Yu X, Bao R C, Yang P P, Niu Z Z, Ding Z G, Liu W, Lan S, Gao M R, Yan Y, Yu S H 2022 *Nat. Catal.* **5** 993
- [91] Wang J, Zhang B, Guo W, Wang L, Chen J, Pan H, Sun W 2023 *Adv. Mater.* **35** 2211099
- [92] Zhao M, Abe K, Yamaura S I, Yamamoto Y, Asao N 2014 *Chem. Mater.* **26** 1056
- [93] Sarac B, Karazehir T, Ivanov Y P, Putz B, Greer A L, Sarac A S, Eckert J 2020 *Nanoscale* **12** 22586
- [94] Zhao Y, Adiyeri Saseendran D P, Huang C, Triana C A, Marks W R, Chen H, Zhao H, Patzke G R 2023 *Chem. Rev.* **123** 6257
- [95] Santoro C, Bollella P, Erable B, Atanassov P, Pant D 2022 *Nat. Catal.* **5** 473
- [96] Du M, Li D, Liu S, Yan J 2023 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2301527
- [97] Chen Z, Yang Y, Kumar S, Lu G 2014 *J. Phys. Chem.* **118** 28609
- [98] Liang X, Liu Z, Fu J, Zhang H, Huang J, Ren S, Zhang Z, Chen Q, Xiao Y, Ruan W, Ma J 2023 *Nanoscale* **15** 6802
- [99] Weng Z, Lin Y, Guo S, Zhang X, Guo Q, Luo Y, Ou X, Ma J, Zhou Y, Jiang J, Han B 2023 *Angew. Chem. Int. Ed.* **62** e202310934
- [100] Wang B, Cheng C, Jin M, He J, Zhang H, Ren W, Li J, Wang D, Li Y 2022 *Angew. Chem. Int. Ed.* **134** e202207268
- [101] Wang J Q, Liu Y H, Chen M W, Xie G Q, Louzguine Luzgin D V, Inoue A, Perepezko J H 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 2567
- [102] Jiang J L, Jia Z, He Q, Wang Q, Lyu F, Zhang L C, Liang S X, Kruzic J J, Lu J 2020 *J. Alloys Compd.* **822** 153574
- [103] Zhang C, Zhang H, Lv M, Hu Z 2010 *J. Non-Cryst. Solids* **356** 1703
- [104] Liang S X, Jia Z, Liu Y J, Zhang W, Wang W, Lu J, Zhang L C 2018 *Adv. Mater.* **30** 1802764
- [105] Liu Y, Liang S X, Wu X, Huang Y, Zhang L C, Yuan Y, Yang Y, Tao P 2025 *Appl. Surf. Sci.* **695** 162897
- [106] Chen Q, Di H, Qi Z, Wang Z, Song Z, Zhang L C, Guo L, Wang W 2025 *Sep. Purif. Technol.* **354** 129256
- [107] Liang S X, Wang X, Zhang W, Liu Y J, Wang W, Zhang L C 2020 *Appl. Mater. Today* **19** 100543
- [108] Jia Z, Duan X, Zhang W, Wang W, Sun H, Wang S, Zhang L C 2016 *Sci. Rep.* **6** 38520
- [109] Wang Q, Yun L, Chen M, Xu D, Cui Z, Zeng Q, Lin P, Chu C, Shen B 2019 *ACS Appl. Nano Mater.* **2** 214
- [110] Deng Z, Zhao B, Li S, Li Z, Zhang S, Zhang K, Zhu Z 2024 *J. Environ. Sci.* **136** 537
- [111] Qiang S, Wu F, Yu J, Liu Y T, Ding B 2023 *Angew. Chem. Int. Ed.* **62** e202217265
- [112] Chen X, Peng X J, Xiao D D, Sun Y T, Zhou K L, Yang X Y, Zhang Y Z, Wang W H, Lu Z, Bai H Y 2026 *Adv. Funct. Mater.* **36** e03400

SPECIAL TOPIC—Order tuning in disordered alloys

Structural and order regulation in amorphous catalytic materials: Structure-property correlation and prospects*

ZHAO Qiuyu¹⁾²⁾ LU Zhen^{1)3)†} BAI Haiyang^{1)2)‡} WANG Weihua¹⁾⁴⁾1) (*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)2) (*College of Materials Science and Opto-electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)3) (*School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)4) (*Dongguan Institute of Materials Science and Technology, Chinese Academy of Sciences, Dongguan 523808, China*)

(Received 16 September 2025; revised manuscript received 2 February 2026)

Abstract

The world is currently grappling with the dual challenges of an energy crisis and environmental pollution, underscoring an urgent demand for clean and efficient energy conversion and pollution remediation technologies. As the core drivers of chemical reactions, catalysts play an indispensable role in lowering activation energy and enhancing reaction efficiency, and are thus widely applied in fuel cells, water electrolysis for hydrogen production, and pollutant purification. However, conventional catalysts often face limitations in activity, stability, and resource sustainability. In particular, the high cost and scarcity of precious metals severely hinder their large-scale deployment. Consequently, the development of novel catalytic materials that simultaneously offer high efficiency, robust stability, and environmental compatibility has become an inevitable trend. Amorphous alloys, characterized by their long-range disordered yet short-range ordered atomic structures and tunable compositions, exhibit unique catalytic advantages. Their metastable nature and amorphous structure yield abundant low-coordinated and unsaturated atomic sites, which serve as highly active catalytic centers. Moreover, their multi-element alloy composition enables flexible modulation of electronic structures, thereby optimizing adsorption energies for reaction intermediates. Additional strategies, such as the construction of nanoporous architectures, can further increase specific surface area and enhance mass transport. Combined with their excellent corrosion resistance and environmental benignity, metallic glasses represent a compelling platform for catalytic applications. In recent years, they have demonstrated remarkable performance and broad application potential in various electrocatalytic reactions, including the hydrogen evolution reaction (HER), oxygen evolution reaction (OER), pollutant degradation, hydrogen oxidation reaction (HOR), and methanol oxidation reaction (MOR). This review systematically consolidates recent advances in the application of amorphous alloys in energy and environmental catalysis, with a focus on elucidating the underlying relationships among composition, structure, and catalytic performance. By doing so, it aims to offer valuable insights and strategic guidance for the design and implementation of next-generation metallic glass catalysts.

Keywords: amorphous alloy, catalysis, structural regulation, order regulationDOI: [10.7498/aps.75.20251273](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251273)CSTR: [32037.14.aps.75.20251273](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251273)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52192604, 52371166, 62104131).

† Corresponding author. E-mail: zhenlu@iphy.ac.cn‡ Corresponding author. E-mail: hybai@iphy.ac.cn

非晶催化材料中结构和序调控：结构-性能关联及发展展望

赵秋玉 鲁振 白海洋 汪卫华

Structural and order regulation in amorphous catalytic materials: Structure–property correlation and prospects

ZHAO Qiuyu LU Zhen BAI Haiyang WANG Weihua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 110801 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251273

CSTR: 32037.14.aps.75.20251273

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251273>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

序调控工程创制高频非晶基软磁材料研究进展

Research progress of ordered regulation engineering for developing high–frequency amorphous–based soft magnetic materials

物理学报. 2025, 74(13): 136101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250585>

退火时间对 $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ 非晶合金纳米尺度结构不均匀性和磁性能的影响

Effects of annealing time on nanoscale structural heterogeneity and magnetic properties of $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ amorphous alloy

物理学报. 2022, 71(15): 156102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220446>

液态五元 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 合金的微观结构演变与非晶形成机制

Microscopic structure evolution and amorphous solidification mechanism of liquid quinary $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ alloy

物理学报. 2023, 72(22): 226401 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231169>

铁基非晶条带催化降解性能的退火晶化调控机理

Annealing crystallization control mechanism of catalytic degradation properties of Fe–based amorphous ribbons

物理学报. 2024, 73(9): 098801 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240249>

铁基非晶合金微观结构与磁性的关联性

Correlation between microstructure and magnetism of iron–based amorphous alloys

物理学报. 2026, 75(4): 098801 <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251598>

冷却速率对La基非晶合金 β 弛豫行为和应力弛豫的影响

Effects of cooling rate on β relaxation process and stress relaxation of La–based amorphous alloys

物理学报. 2024, 73(3): 036101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231417>