贵金属磷化物的合成及电催化分解水的研究进展

刘姝, 张二欢, 张修铭, 刘佳*, 张加涛*

北京理工大学化学学院, 北京理工大学材料学院, 结构可控先进功能材料与绿色应用北京市重点实验室, 北京 100081

*通讯作者, E-mail: liujia86@bit.edu.cn; zhangjt@bit.edu.cn

收稿日期: 2020-04-25; 接受日期: 2020-06-02; 网络版发表日期: 2020-07-28

国家自然科学基金(编号: 51702016, 51631001, 21801015, 51902023, 51872030)和爆炸科学与技术国家重点实验室(北京理工大学)自主课题(编号: ZDKT18-01)资助项目

摘要 电催化水分解被认为是一种环保、高效的无污染制氢途径, 提高其阳极析氧反应(OER)和阴极析氢反应(HER)的关键是构造高效的电催化剂. 近年来, 研究者致力于开发各种性能优良的电催化剂. 其中, 贵金属磷化物因其突出的催化活性、全pH值适用性以及相比于Pt基催化剂的成本优势而极具发展前景. 本文就这一研究领域的最新进展进行了概述, 以电解水反应机理为基础, 总结了贵金属磷化物的主要合成方法, 并详细讨论了贵金属磷化物在电解水方面的应用现状. 最后, 总结了贵金属磷化物电催化剂的优势与面临的挑战, 并讨论了未来可能的发展方向, 以期新型电催化剂的设计和制造提供有价值的参考.

关键词 贵金属磷化物, 磷化铈, 磷化钨, 合成, 电解水

1 引言

能源危机是人类发展面临的重要难题之一, 能源储存和转换的需求不断增加, 解决的关键是能源材料的发展和突破^[1]. 氢气被认为是未来能够代替化石燃料的清洁能源, 其燃烧热值高、重量能量密度大; 燃烧产物是水, 能源转换过程清洁无污染; 资源丰富, 可由水制取. 电解水是一种环境友好可持续的生产清洁能源的技术, 具有原料为水、不排放污染性气体、高产氢效率和产品纯度高优点. 电解水过程包括两个半反应: 析氢反应(HER)和析氧反应(OER). 如图1所示^[2], 电解槽主要由三部分组成: 电解质、阳极、阴极. 通过施加外部电压驱动, 析氧催化剂在阳极作用, 析氢催化剂在阴极作用, 将水分子分解成氢气和氧气.

根据热力学平衡理论, 常温常压下HER热力学平衡电极电位为0 V, OER的热力学平衡电极电位为1.23 V. 因此, 在常温25℃、一个大气压下, 水分解的热力学电位是1.23 V. 但实际中工业化电解池的电压为1.8~2.0 V, 远高于水分解理论电位^[3]. 这是因为额外过电势的存在, 包括阴极析氢过电势、阳极析氧过电势和其他过电势(溶液内阻、催化剂与集流体之间的接触内阻等). 过电位的存在限制了电解水体系的工业化应用. 高效电催化剂是降低过电势最有效的途径, 设计具有高催化活性和催化稳定性的电极材料以大幅度降低阴极和阳极的过电势, 从而能够降低工业电催化制氢的能耗^[4]. 铂(Pt)是目前最普遍的商用HER电催化剂, 其催化性能优异, 特别是在酸性条件下具有高的交换电流密度和低的塔菲尔斜率. 然而, 铂在碱性溶液中

引用格式: Liu S, Zhang E, Zhang X, Liu J, Zhang J. Research progress on controlled synthesis of noble metal phosphides toward electrocatalytic water splitting. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 1001–1014, doi: 10.1360/SSC-2020-0058

图1 电解槽示意图^[2] (网络版彩图)

Figure 1 Electrolytic cell diagram ^[2] (color online).

的HER动力学比在酸性溶液中约低2~3个数量级, 开发在所有pH条件下高效且稳定的电催化剂十分有必要^[5]. 除了铂以外, 钌(Ru)、铑(Rh)、铱(Ir)等贵金属也具有优秀的催化性能. 目前研究得到的一些贵金属磷化物用作电解水催化剂, 其性能与Pt相近甚至优于Pt. 相比于其他金属, 贵金属在酸性、碱性环境中的耐腐蚀性能更好. 采用相对便宜的非铂贵金属所合成得到的非铂贵金属磷化物催化剂在成本和性能上显示出了非常高的性价比.

1.1 氢析出反应

HER是电极表面发生的多步反应. 第一步是伏尔默或放电反应(Volmer/discharge reaction), 转移到阴极表面的电子与电解液中的一个质子耦合, 在催化剂表面的活性中心形成一个中间态的吸附氢($H^+ + e^- \rightarrow H_{ads}$). 在酸性电解质中, 质子来源于水合氢离子(H_3O^+), 在碱性电解质中则来源于水分子^[6]. 第二步是氢气的产生, 有两种反应途径, 取决于催化剂表面的 H_{ads} 覆盖率. 当覆盖率较低时, 电极表面的 H_{ads} 附近有足够多的活性位点, 此时发生的反应是Heyrovsky/ion+atom反应, 吸附氢原子与转移的电子结合再与溶液中的另一转移的质子结合产生 H_2 ($H^+ + e^- + H_{ads} \rightarrow H_2$). 若覆盖率较高, 则发生Tafel/Combination反应, 电极表面两个吸附的氢原子结合产生 H_2 ($2H_{ads} \rightarrow H_2$)^[7].

析氢反应的第一步是在催化剂表面形成吸附态的氢, 氢吸附的自由能(ΔG_{H^*})的大小可以反映催化剂析氢活性的高低. 若 ΔG_{H^*} 为负且数值很小, 那么氢吸附

作用很强, 第一步Volmer反应容易进行, 但吸附态的氢很难脱附, 使得随后的Heyrovsky或Tafel反应难以进行; 若 ΔG_{H^*} 为正且数值很大, 那么氢吸附作用很弱, 不利于氢的吸附, 导致Volmer步骤较慢从而影响整个反应的进行. 理想的催化剂氢吸附自由能 ΔG_{H^*} 应接近于0. 图2所示的金属氢吸附自由能与交换电流密度的关系图呈火山状^[8]. 在火山顶部交换电流密度最大时, 氢吸附自由能为0, 此时催化性能最好, 铂的氢吸附自由能最接近于0, 因此具有很好的析氢催化活性. 其他贵金属钌、铑、铱等也较为靠近火山顶, 催化活性也较高^[9].

1.2 氧析出反应

OER相比于HER更加复杂, 要经历4电子传输, 并形成O—O键的过程, 相比HER需要更高的电势来克服动力学势垒. 在不同的电解质中, 析氧反应的历程不同. 在中性和酸性溶液中, 水被氧化为氧和氢离子; 在碱性溶液中, 羟基离子被氧化为水和氧. OER反应中都有 HO^* 和 HOO^* 中间产物的产生, 但从 O^* 中间产物到氧气的产生有两种反应路径: 一个路径是形成 HOO^* 中间态后分解产生氧气; 另一种是两个 O^* 直接产生氧气^[10]. OER在不同电解质中的反应历程详见表1.

2 贵金属磷化物的合成方法

与磷合金化是提高贵金属的固有活性的有效策略. 贵金属磷化物合成中常用的磷源主要有三正辛基

图2 金属的氢吸附自由能与交换电流密度对数值的关系图^[8] (网络版彩图)

Figure 2 Relationship between the free energy of hydrogen adsorption and the logarithm of exchange current density ^[8] (color online).

表 1 析氧反应在不同条件下的反应历程**Table 1** Reaction process of oxygen evolution reaction under different conditions

反应条件	反应历程
中性或酸性条件	$\text{H}_2\text{O} + * \rightarrow \text{HO}^* + \text{e}^- + \text{H}^+$
	$\text{HO}^* + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}^* + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- + \text{H}^+$
	$\text{O}^* + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOO}^* + \text{e}^- + \text{H}^+$
	$\text{HOO}^* \rightarrow * + \text{O}_2 + \text{e}^- + \text{H}^+$ 或 $2\text{O}^* \rightarrow 2* + \text{O}_2$
碱性条件	$\text{OH}^- + * \rightarrow \text{HO}^* + \text{e}^-$
	$\text{HO}^* + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}^* + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$
	$\text{O}^* + \text{OH}^- \rightarrow \text{HOO}^* + \text{e}^-$
	$\text{HOO}^* + \text{OH}^- \rightarrow * + \text{O}_2 + \text{e}^- + \text{H}_2\text{O}$ 或 $2\text{O}^* \rightarrow 2* + \text{O}_2$

膦(TOP)、磷酸二氢铵((NH₄)₂HPO₄)、三苯基膦(TPP)、次磷酸钠(NaH₂PO₂·H₂O)和植酸(PA)。目前纳米结构贵金属磷化物的合成方法主要有两种:一种是贵金属前驱体与TOP的液相合成法;另一种则是贵金属前驱体与还原性气体的气固反应。除此之外,还有贵金属单质和红磷的固固反应以及生物合成等其他方法。

2.1 液相反应

贵金属前驱体与TOP通过溶剂热反应合成贵金属磷化物,这类反应中所用的贵金属前驱体主要是金属纳米颗粒、金属乙酰丙酮盐等,TOP则作为有机磷源,二者在高沸点有机溶剂如十八烯(ODE)、油胺(OAm)等中进行溶剂热反应,反应温度一般在180~300℃(表2)^[11~15]。由于反应物易燃且腐蚀性强,反应需要在严格无氧的环境下进行。这种溶剂热反应,可以精确地调控产物的形貌和尺寸,合成的纳米产物尺寸分布窄、分散性好,并可以构造多种纳米形貌,金属纳米

前驱体的尺寸和形状会影响金属磷化产物的形状^[16]。如Duan等^[11]以乙酰丙酮铑(Rh(acac)₃)和TOP分别作为贵金属源和磷源,以油胺作为溶剂,在高压反应釜中通过一步溶剂热法成功合成了Rh₂P纳米立方体。Guo等^[12]利用TOP将Pt纳米颗粒磷化为Pt₂P纳米颗粒,磷化后的Pt₂P对于氧还原反应(ORR)的催化性能提升约10倍,且具有优异的稳定性。Wang等^[13]通过两步反应合成了褶皱的Rh₂P纳米薄片——先合成金属铑纳米片,然后通过对TOP的分解将其磷化。高温磷化处理后合成的褶皱Rh₂P纳米薄片保持了Rh纳米薄片的二维超薄结构,如图3所示。

这种合成方法通常用于制备非负载型的贵金属磷化物,如果要制备负载型的金属磷化物,那么需要采用负载型的贵金属原料。如Kucernak等^[14]以Pd/C粉末为

图 3 单个褶皱Rh₂P纳米薄片的透射电子显微镜(TEM)图像,插图显示为相应的SAED图像^[13](网络版彩图)

Figure 3 TEM image of one single wrinkled Rh₂P nanosheets. The inset shows the corresponding SAED image ^[13] (color online).

表 2 贵金属磷化物的溶剂热反应合成方法部分总结**Table 2** Selected summary of solvothermal synthesis methods of precious metal phosphides

催化剂	前驱体	磷源	磷化温度 (°C)	磷化时间 (h)	溶剂添加剂气氛	产物形貌	文献
Rh ₂ P	Rh(acac) ₃	TOP	180	12	OAm	纳米立方体	[11]
Rh ₂ P	Rh(acac) ₃ →Rh NSs	TOP	300	5	OAm ODE N ₂	褶皱纳米薄片	[13]
Pt ₂ P	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O→Pt NPs	TOP	300	3	OAm	纳米颗粒	[12]
Pd ₃ P ₂ PdP ₂	Pt/C NPs	TOP	300	1	Ar	纳米颗粒	[14]
PdP ₂	Pd(acac) ₂	HMPT	300	1	OAm	纳米立方体	[15]

原料, 经过TOP磷化处理转化为分散在碳上的PdP₂和Pd₃P₂纳米粒子。此合成方法中TOP是最常用的磷源, 除TOP外, 三(二甲氨基)膦(HMPT)也被报道作为磷源与乙酰丙酮钯在油胺溶液中反应合成PdP₂纳米晶^[15]。

2.2 气固反应

根据合成贵金属磷化物的气固反应中气体氛围的不同可以分为以下两类。

(1) 贵金属磷酸盐在还原性气氛(H₂)中的程序升温还原(TPR)法。这个方法最常用的磷源是磷酸二氢铵(NH₄H₂PO₄), 后来三苯基膦(TPP)也被用作磷源, 磷源与贵金属盐混合得到的贵金属磷酸盐作为前驱体在H₂下高温还原得到贵金属磷化物。此方法常用于制备SiO₂负载型贵金属磷化物催化剂。Bowker等^[17]将RuCl₃·3H₂O和NH₄H₂PO₂依次浸渍二氧化硅, 制备得到前驱体, 然后在500℃、流动H₂氛围下还原5 h。通过改变钌与磷的摩尔比, 可以得到Ru₂P/SiO₂和RuP/SiO₂催化剂, 与Ru/SiO₂催化剂相比, 其具有更高的呋喃加氢脱氧(HDO)催化活性。Wang等^[18]采用此方法, 以TPP为磷源合成了SiO₂负载的磷化钌。通过控制最终还原温度, 调节钌与磷的摩尔比, 可以得到不同的磷化钌——RuP和Ru₂P。对双苯并噻吩的加氢脱硫(HDS)催化活性测试显示, Ru₂P的催化活性优于RuP和金属Ru, 且以TPP为磷源制备的磷化钌催化剂的活性优于传统方法制备的(以NH₄H₂PO₄为磷源)。通过这种合成方法可以制备很多贵金属磷化物, 如Pt₅P₂、Pd₃P、Ir₂P、Rh₂P、Ru₂P、Pd₃P_{0.95}、PtP₂等^[19,20]。但在反应过程中, 升温的速率较慢, 反应时间长, 氢气的消耗量大, 能耗较高, 成本比较高, 而且在氢气或者氢氩混合气的氛围中加热到很高的温度, 危险性较高。

(2) 含磷化合物与贵金属盐在惰性气体氛围下高温热分解合成贵金属磷化物。此反应中最常用的磷源是次磷酸钠(NaH₂PO₂·H₂O)和植酸(PA), 次磷酸钠在高温下热分解会产生PH₃, 进一步与贵金属前驱体反应形成磷化物。反应一般先将贵金属盐、磷源以及载体或其他掺杂元素源进行均质混合, 然后在惰性气氛(如N₂、Ar)下高温热分解合成贵金属磷化物, 最常用的贵金属盐是贵金属氯化物。植酸即肌醇六磷酸(MH), 含有6个磷酸基, 作为磷源容易与金属前驱体交联, 并且是一种无毒、天然、环保、可再生的生物化合物。通过这种合成方法可以合成各种形貌结构的贵

金属磷化物纳米材料。如Pu等^[21]以RhCl₃·xH₂O作为钌源, 以植酸和三聚氰胺为磷源和碳源, 在水中溶解、干燥后得到的均质粉末在900℃、N₂气氛下煅烧得到氮掺杂碳(NC)包覆Rh₂P纳米颗粒的核壳结构材料——Rh₂P@NC, 其微观形貌如图4所示。采用同样的合成方法, 以IrCl₄·xH₂O作为钌源合成的IrP₂@NC则是IrP₂纳米粒子嵌入氮掺杂碳层的结构^[22]。以RuCl₃·xH₂O作为钌源合成的RuP₂@NPC也呈现RuP₂粒子均匀地分布在N、P双掺杂碳层上的结构, 如图5所示^[23]。Qin等^[24]将RhCl₃·xH₂O溶于植酸, 先在Ar气氛下煅烧, 酸洗后, 在Ar和NH₃气氛下再次煅烧得到Rh_xP/NPC, 其形貌呈现不规则的颗粒状。Chi等^[25]首先通过苯胺、吡咯、Triton X-100胶束的氧化共聚合成聚合物纳米壳, 然后浸渍RhCl₃·3H₂O、NaH₂PO₂·H₂O形成Rh-P聚合物, 最后在900℃氩气下煅烧得到RhPx@NPC, 产物呈现纳米壳结构, Rh₂P纳米颗粒均匀分散在N、P元素掺杂的碳基壳层中, 如图6所示。Yu等^[26]将RuCl₃与NaH₂PO₂放在瓷舟的不同位置上, 未经过均值混合直接在Ar气氛、相对较低的磷化温度(400℃)下煅烧, 得到的RuP颗粒较大, 平均直径约32 nm, 且发生团聚。

这种热分解的合成方法也适合于制备负载型的贵金属磷化物材料, 如Ru₂P/MCM-41和RuP/MCM-41^[27]、Ru₂P/RGO-20^[28]、RuP₂/CNT^[29]、IrP₂-

图4 Rh₂P@NC的TEM图(a, b)和HRTEM图(c)^[21] (网络版彩图)

Figure 4 TEM (a, b) and HRTEM (c) images of Rh₂P@NC^[21] (color online).

图5 Ru₂P@NPC TEM图像(a)和HRTEM图像(b, c)^[23] (网络版彩图)

Figure 5 TEM (a) and HRTEM (b, c) images of RuP₂@NPC^[23] (color online).

图 6 RhPx@NPC 纳米壳 SEM 图像(a)和 TEM 图像(b, c)^[25] (网络版彩图)

Figure 6 SEM (a) and TEM (b, c) images of RhPx@NPC nanoshells^[25] (color online).

rGO^[30]、PdP₂@CB^[31]等, 并且这种合成贵金属磷化物的方法是目前应用最多的, 尤其是应用在钌的磷化物的合成. 通过改变原料中P的量和煅烧温度能够控制合成不同的磷化钌相. Wang等^[32]通过控制NaH₂PO₂和RuCl₃的摩尔比, 制备出从Ru到Ru₂P的材料. 当摩尔比(NaH₂PO₂:RuCl₃)为4.6时, 可以得到纯的Ru₂P NPs. Liu等^[33]同样通过控制作为磷源的植酸的量, 合成了形态、尺寸和电化学表面积(ECSA)相似的Ru₂P、RuP和RuP₂纳米颗粒. Chang等^[34]则是通过热分解温度来控制磷化钌的合成, 但是煅烧时所用的气氛不是惰性气体而是H₂. 热分解温度小于500℃时合成的是RuP, 温度大于500℃时合成的是Ru₂P. 这说明煅烧温度在RuP和RuP₂的制备过程中起到重要的作用, 可能是不同温度下NaH₂PO₂分解速率的不同造成的. 虽然煅烧过程一般在N₂或Ar下进行, 但也有研究采用不同的气体氛围, 如H₂、NH₃. Qin等^[35]在氨气气氛下, 将IrCl₄、PdCl₂、PtCl₄与植酸的混合物热解合成了三种含N、P掺杂碳的磷化贵金属纳米颗粒电催化剂——IrP₂/NPC、Pd₃P/NPC、PtP₂/NPC.

Kanda课题组^[36]在此方法基础上利用贵金属盐与含磷化合物的两段焙烧法来合成贵金属磷化物. 这种合成方法通常是以贵金属氯化物和磷酸二氢铵(NH₄-H₂PO₄)的混合溶液浸渍载体(如SiO₂、MFI、Al₂O₃等), 干燥后作为前驱体. 不同的是对前驱体进行两次气体氛围不同的煅烧, 第一段焙烧过程通常是在450℃、N₂气氛下, 时长为1 h; 第二段焙烧是在500℃空气中煅烧4 h. 他们采用这种方法分别以RhCl₃·3H₂O、PdCl₂、RuCl₃·3H₂O、H₂PtCl₆·6H₂O(因PdCl₂在水中不溶, 故采用H₂PtCl₆·6H₂O)与NH₄H₂PO₄的混合溶液为前驱体合成了4种负载在二氧化硅上的贵金属磷化物催化剂(NM-P/SiO₂), 并研究了它们对于噻吩的加氢脱硫催化活性, 催化剂的活性顺序为: Rh-P>Pd-P>Ru-P>Pt-P. 之

后, 团队继续深入研究了磷负荷对磷化铑(Rh₂P)合成的影响, 结果表明随着P负载的增加, Rh₂P的形成温度降低, 且平均粒径增大. 磷负载量为铑催化剂的1.5 wt%相对合适, 此时能在相对较低的还原温度下形成Rh₂P颗粒, HDS催化活性是金属铑的4倍^[37]. 此后, 团队以NaMFI为载体, 以相同的合成方法合成了Rh-P/NaMFI催化剂, 探究钠的加入对Rh₂P的影响. 结果表明, Na的加入增强了磷酸盐的还原性, 与HMFI相比, 在NaMFI载体上更容易形成Rh₂P相, HDS活性也有提高^[38]. 除此之外, 研究者发现, 用三苯基膦(TPP)作为磷源可以显著降低Rh₂P的形成温度, 第二段的煅烧温度可以从500℃降低到110℃^[39].

2.3 固固反应

贵金属单质和红磷在高温下焙烧磷化法. 这种方法主要通过金属单质和单质红磷以一定的物质的量之比密封在能够承受高温的石英管中高温反应制备得到. 此种方法获得的催化剂的形状和颗粒的大小取决于金属单质纳米颗粒的大小. Xie等^[40]先将K₂PdCl₆和氧化石墨烯的混合溶液干燥得到Pd-GO, 将Pd-GO和红磷置于石英管中, 真空、900℃下放置3天得到PdP₂-rGO. 此方法的缺点是煅烧温度过高, 通常在800~900℃, 而且石英管需封闭, 封装麻烦具有一定的危险性, 条件相对苛刻.

2.4 其他方法

除以上几种常用或常规的方法外, 还有其他方法可以合成贵金属磷化物. 传统的合成方法如溶剂热反应法、热解法等难以控制贵金属的磷化速率, Li等^[41]利用可控高压磷化策略对Ru/Ru₂P界面进行了原位工程设计. RuCl₃、碳和Na₂H₂PO₂在密封的高压反应釜中0℃下反应, 得到Ru-Ru₂P/PC. Na₂H₂PO₂将预吸附的Ru³⁺与部分钌的磷酸盐同时还原为Ru₂P, 得到的Ru-Ru₂P/PC催化剂中可产生Ru/Ru₂P界面, 如图7所示.

Li等^[42]采用一种简单新颖的白磷还原法合成了Au-P/C电催化剂. 以氯金酸(HAuCl₄)为贵金属源、白磷(P₄)为还原剂、乙醇为溶剂进行热回流, 通过改变白磷的量可以得到AuP/C、Au₃P₂/C和Au₄P₃/C. Li等^[43]以(Me₃Si)₃P为磷源, 通过热注入法合成了AgP₂纳米晶. 大多贵金属磷化物的合成途径危险、有毒. Yu等^[44]通过富含磷元素的酵母菌细胞用一种环保的生物合成磷

表 3 贵金属磷化物的气固反应合成方法部分总结

Table 3 Selected summary of gas-solid reaction synthesis method of precious metal phosphides

催化剂	贵金属源	磷源	温度 (°C)	时间 (h)	气氛	产物形貌	文献
Ru ₂ P RuP	RuCl ₃ ·3H ₂ O	NH ₄ H ₂ PO ₂	500	5	H ₂	纳米颗粒	[17]
Ru ₂ P RuP	RuCl ₃ ·3H ₂ O	TPP	550	5	H ₂	纳米颗粒	[18]
Rh ₂ P	RhCl ₃ ·xH ₂ O	PA	900	2	N ₂	核壳结构纳米颗粒	[21]
IrP ₂	IrCl ₄ ·xH ₂ O	PA	900	2	N ₂	纳米颗粒	[30]
PdP ₂	Pd(OAc) ₂	NaH ₂ PO ₂	350	6	N ₂	纳米颗粒	[31]
Ru ₂ P	RuCl ₃ ·3H ₂ O	NaH ₂ PO ₂	550	1	N ₂	纳米颗粒	[32]

图 7 Ru-Ru₂P/PC 催化剂的 HRTEM 图像^[41] (网络版彩图)
Figure 7 HRTEM image of the Ru-Ru₂P/PC catalyst^[41] (color online).

化过程合成了 Ru-Ru₂P/PC。首先, 酵母菌的高表面积和表面负电荷使得大量的 Ru³⁺ 离子静电吸附在酵母菌上, 然后在 900 °C、Ar-H₂ 混合气体下煅烧得到 Ru-Ru₂P/PC, 产物是 Ru-Ru₂P 纳米粒子嵌入 N、P 双掺杂碳基质的嵌入式结构。避免危险的磷源如次磷酸钠或红磷, 以酵母菌为碳磷源, 在碳基上原位合成金属磷化物是一种环境友好的磷化方法。一方面, Ru³⁺ 离子被来自酵母菌的碳和 H₂ 还原成超小的 Ru 纳米粒子。另一方面, Ru 纳米颗粒部分被酵母菌的生物磷有限地转化为 Ru₂P。Ru 与生物磷的固相反应取代了传统的气固磷化反应, 避免了高危险性、高毒性的污染气体。

3 贵金属磷化物电解水的应用

贵金属磷化物(主要是磷化铑、磷化钌)开始是用作加氢反应的催化剂, 如加氢脱硫、加氢脱氮等, 近年来开始用于电解水反应。因为加氢反应和析氢反应都是依赖于催化剂与氢之间的可逆结合, 基于 HER 与 HDS/HDO/HDN 过程反应机制的相似性, 预计贵金属

磷化物对 HER 也有很强的活性。在实际研究中, 贵金属磷化物多用于催化 HER, 且在酸、中、碱性各个 pH 条件下具有与 Pt 相当甚至是优于 Pt 的性能。磷的引入可以优化材料的电子结构, 从而优化氢的可逆结合, 这是提高 HER 性能的关键。贵金属磷化物催化 OER 的研究相对较少, 但是性能表现优异。

3.1 磷化钌

钌是最便宜的铂族元素, 价格仅为铂的 4%, 在电解液中耐腐蚀、电催化性能好。磷化钌纳米催化剂是一种极好的 HER 催化剂, 是目前研究最多的贵金属磷化物电催化剂, 具有大规模电水解应用的前景。近年来用于 HER 催化的磷化钌电催化剂性能列于表 4^[45-47]。

磷化钌有 4 种不同的相——Ru₂P、RuP、RuP₂、RuP₄, 其结构和组成的差异导致了不同的物理、化学和电子性质, 其中用作电催化剂的主要是 Ru₂P、RuP、RuP₂。Liu 等^[33]合成了三种类型的磷化钌——Ru₂P、RuP 和 RuP₂ 纳米颗粒, 揭示了钌的磷化物三相间的活性变化趋势。如图 8 电化学测试结果所示, Ru₂P/石墨烯表现出最高的 HER 活性, 其次是 RuP/石墨烯和 RuP₂/石墨烯。理论计算表明, 少磷的 Ru₂P 表面的氢吸附自由能 (ΔG_{H*}) 较其他两个富磷相 RuP、RuP₂ 低, 并且在 Ru₂P 表面 H 原子更倾向于吸附在 Ru 原子上而不是 P 原子上, Ru₂P 是富钌相, 理论上表面有更多暴露的 Ru 活性位点, 证实了 Ru₂P 优秀的本征 HER 催化活性。在其他合成不同的磷化钌电催化剂的研究中也得到了同样的结论: 富钌相的磷化钌的 HER 催化活性更好^[34,45,46]。

除了相不同会影响磷化钌的催化活性外, 合成方法、形貌和载体的不同也会产生影响。Wang 等^[32]合成

表 4 磷化钌HER电催化剂性能比较

Table 4 Performance comparison of ruthenium phosphide HER electrocatalyst

序号	催化剂	电解液	η^{10} (MV)	塔菲尔斜率 (mV/dec)	交换电流密度 (mA/cm ²)	催化剂负载量 (mg/cm ²)	文献
1	RuP ₂ @NPC	0.5 M H ₂ SO ₄	38	38	1.99	1.0	[23]
		1.0 M PBS	57	87	—		
		1.0 M KOH	52	69	—		
2	Ru ₂ P NPs	0.5 M H ₂ SO ₄	55	34	—	0.38	[32]
		0.1 M PBS	40	39.7	—		
		1.0 M KOH	54	29	2.2		
3	Ru ₂ P/RGO-20	0.5 M H ₂ SO ₄	22	29	—	1.0	[28]
		1.0 M KOH	13	56	—		
4	RuP	0.5 M H ₂ SO ₄	46	39	0.7938	0.345	[34]
		1 M PBS	47	45	1.1003		
		1.0 M KOH	22	36	2.7146		
4	RuP ₂	0.5 M H ₂ SO ₄	122	83	0.428	0.345	[34]
		1 M PBS	106	70	0.4425		
		1.0 M KOH	76	74	0.9827		
5	RuP/CC	1.0 M KOH	13	22	—	3.5	[45]
	RuP ₂ /CC	1.0 M KOH	33	56	—	4.3	
6	L-RuP NPs	0.5 M H ₂ SO ₄	19	37	3.22	0.464	[26]
		1 M PBS	80	54	0.58		
		1.0 M KOH	18	34	3.07		
7	Ru-Ru ₂ P@NPC	0.5 M H ₂ SO ₄	42	39.75	—	0.357	[44]
		1 M PBS	41	56.79	—		
		1.0 M KOH	46	39.75	—		
8	Ru-Ru ₂ P/PC	1.0 M KOH	43.4	35.1	—	0.285	[41]
9	Ru ₂ P/NPG	1.0 M KOH	57	43	—	0.06 (mgRu /cm ²)	[46]
10	Ru ₂ P/石墨烯	0.5 M H ₂ SO ₄	18	32	—	1.0	[33]
	RuP/石墨烯	0.5 M H ₂ SO ₅	24	41	—		
	RuP ₂ /石墨烯	0.5 M H ₂ SO ₆	49	71	—		
11	RuP ₂ /CNT	0.5 M H ₂ SO ₄	58	57	1.02	0.357	[29]
		1 M PBS	82	109	—		
		1.0 M KOH	40	65	—		
12	RuP ₂ /CDs	0.5 M H ₂ SO ₄	59	61.3	—	0.42	[47]
		1.0 M KOH	26	63.29	—		

了无任何掺杂和修饰的Ru₂P纳米颗粒,可在不同的pH电解液中高效稳定的催化HER. P-Ru的键合引起电子态的变化,氢吸附自由能 ΔG_{H^*} 更接近于0,从而提高了Ru的催化活性和稳定性. Yu等^[26]合成的大RuP颗粒(L-RP, 32 nm)的团聚体在不同pH值的电解液中表现出了

优异的HER催化性能,比小尺寸RuP纳米粒子(S-RP, 3 nm)或碳载体上金属Ru的纳米颗粒具有更高的活性和耐久性,其电催化活性甚至优于Pt/C,其在碱性条件下达到10 mA/cm²的电流密度需要的过电位仅为18 mV,低于商用Pt/C(25 mV). L-RP的性能优于S-RP,主

图 8 酸性条件下不同催化剂的HER催化性能。(a) Ru₂P/石墨烯、RuP₂/石墨烯、RuP₂石墨烯以及Pt/C的LSV曲线, 扫描速度为5 mV s⁻¹; (b) 10 mA cm⁻²电流密度下的过电位; (c, d) 对应的塔菲尔曲线与斜率^[33] (网络版彩图)

Figure 8 HER performance of different catalysts in acid solution. (a) LSV curves for Ru₂P/graphene, RuP/graphene, RuP₂/graphene, and Pt/C, recorded at 5 mV s⁻¹. (b) Corresponding overpotentials at 10 mA cm⁻² current density. (c, d) Corresponding Tafel plots and slopes^[33] (color online).

要是由于大颗粒表面能的降低使P趋于稳定。Pu等^[23]合成的N₂P双掺杂碳包覆的二磷化钌纳米颗粒电催化剂(RuP₂@NPC)具有与Pt相当的HER催化活性。NPC层的引入有利于RuP₂ NPs的分散性, 并且与NPC层的耦合影响了Ru₂P NPs的电子结构, 提高了电子迁移率, 二者之间的协同作用降低了催化剂/电解质界面的电荷转移阻力, 提高了电学导电性, 从而提高了HER催化活性。RuP₂@NPC的高耐久性可能是由于NPC的封装有效地防止了RuP₂ NPs的腐蚀和聚集。NPC封装不仅增强了HER活性, 而且显著提高了RuP₂ NPs的耐久性。Qin等^[24]同样利用N、P双掺杂的碳来修饰贵金属磷化物, 合成的Rh_xP/NPC和RuP/NPC不仅具有较好的HER催化活性, 对于OER、Rh_xP/NPC和RuP/NPC也表现出优于IrO₂的催化活性, 在OER过程中达到10 mA/cm²的电流密度需要的过电位为310 mV, 低于IrO₂(360 mV)。使用Rh_xP/NPC和RuP/NPC催化剂作为阴极和阳极材料组装的水分解电池也表现出良好的性能。合适的载体也能帮助磷化钌催化性能的提高。如Liu等^[28]将超小Ru₂P纳米颗粒负载在还原氧化石墨烯纳米薄片上, 得到一种电催化性能优于Pt/C的高效稳定的HER催化剂Ru₂P/RGO-20。石墨烯的加入使Ru₂P的HER催化性能进一步提高。如图9所示, 密度泛函理论(DFT)计算

图 9 RGO, Ru₂P, Pt和Ru₂P/RGO-20的HER自由能图^[28] (网络版彩图)

Figure 9 Free-energy diagram of HER for RGO, Ru₂P, Pt and Ru₂P/RGO-20^[28] (color online).

得到固定在石墨烯中的Ru₂P表面的氢吸附吉布斯自由能(ΔG_{H^*})比Pt/C更接近于理想的0。同时作为一种高导电性的载体^[48], RGO为Ru₂P纳米颗粒提供了通畅的电子通道, 当Ru₂P与RGO结合时, 部分电子从Ru转移到表面碳的sp²轨道, 从而将Ru₂P纳米颗粒上的氢结合强度调节到理想的值, 使Ru₂P/RGO-20成为高效的HER电催化剂。其他的载体如碳纳米管(CNT)、碳量子点(CDs)薄膜等对磷化钌催化活性的提高也有帮助^[29,47]。

3.2 磷化铑

相比于磷化钌而言, 磷化铑的相较为单一, 主要是Rh₂P, 磷化铑用于催化电解水研究也相对较少, 但是磷化铑也能表现出优于Pt的优异催化性能。近年来用于HER催化的磷化铑电催化剂性能列于表5^[49]。

Duan等^[12]通过一步溶剂热法合成Rh₂P纳米立方体, 为了提高稳定性和电导率, 炭黑作为催化剂载体, 得到电催化剂Rh₂P/C NCs。如图10所示, 电化学测试结果显示, Rh₂P/C NCs在酸性和碱性条件下的HER活性都优于Pt/C和Rh/C, 并且具有良好的稳定性, 说明磷的掺入大大提高了Rh₂P/C的HER活性。酸性条件下Rh₂P/C NCs的OER催化活性也优于Pt/C和Rh/C, 并且稳定性良好。通过环形暗场像-扫描透射电子显微镜(ADF-STEM)确定Rh₂P NCs的最外层原子层富含P(约67%)。通过DFT计算得知, 在全氢覆盖下, 端部Rh原子与H原子的结合较强, 说明Rh不是活性位点。而在P端表面, 当氢覆盖从25%增加到50%时, 氢吸附的吉布斯自由

表 5 磷化铑HER电催化剂性能比较

Table 5 Performance comparison of rhodium phosphide HER electrocatalyst

序号	催化剂	电解液	η^{10} (MV)	塔菲尔斜率 (mV/dec)	交换电流密度 (mA/cm ²)	催化剂负载量 (mg/cm ²)	文献
1	Rh ₂ P/C NCs	0.5 M H ₂ SO ₄	5.4 (η^5)	—	—	0.0037 (mgRh/cm ²)	[12]
		0.1 M KOH	30.8 (η^5)				
2	Rh ₂ P@NC	0.5 M H ₂ SO ₄	9	26	2.5	0.7	[21]
		1.0 M PBS	46	37	—		
		1.0 M KOH	10	40			
3	Rh ₂ P NS/C	0.1 M HClO ₄	15.8	29.9	—	0.0123 0.0017 (mgRh/cm ²)	[14]
		0.5 M PBS	21.9	78.4			
		0.1 M KOH	18.3	61.5			
4	Rh ₂ P/C	0.5 M H ₂ SO ₄	14	31.7	—	0.15	[49]
		1.0 M PBS	38	46			
		1.0 M KOH	30	50			
5	RhPx@NPs	0.5 M H ₂ SO ₄	22	29	1.51	—	[25]
		1.0 M PBS	38	56	3.03		
		1.0 M KOH	69	80	1.525		

能计算为0.00 eV, 表明P原子在析氢反应中具有重要作用, Rh₂P NC的高活性来自于P原子. 此外, DFT计算证实了P溶解造成的缺陷很容易形成, 表面缺陷的存在可以平衡与*OOH和*O之间的结合强度, 从而导致自由能垒降低, 增强OER活性.

核壳结构的纳米催化剂中核与壳之间存在协同作用, 且壳能防止纳米催化剂颗粒的聚集和腐蚀, 从而利用结构优势增强电催化的活性和稳定性. 如Pu等^[21]合成了N掺杂碳(NC)包覆Rh₂P纳米颗粒的核壳结构——Rh₂P@NC电催化剂. 在所有pH下, Rh₂P@NC对HER都具有优异的催化性能和耐久性. 原因是磷的加入降低了氢吸附自由能; Rh₂P@NC中的Rh带部分正电荷(δ^+), P带部分负电荷(δ^-), 在Rh₂P@NC中, 从Rh到P存在微弱的电子转移, 改善了电子传输; Rh₂P纳米粒子在导电氮掺杂碳层中均匀封装, 使催化剂的活性位点得到充分利用, 并能防止Rh₂P纳米颗粒的聚集和腐蚀; Rh₂P与NC的协同作用可能进一步增强HER的催化活性. Chi等^[25]合成的RhPx均匀分布在NPC壳层中的RhPx@NPs纳米壳结构催化剂在全pH范围内同样具有优异的HER催化活性和稳定性. 磷化过程中碳纳米壳层由内向外变薄并形成多孔结构有利于催化位点的暴露和电子的传输. 类似于核壳结构, RhPx NPs与薄碳纳米壳层的强相互作用以及超薄碳层包覆对RhPx

NPs在电催化过程中的腐蚀和聚集的防止作用可以增强催化剂的稳定性. 另外, 不同电负性的N和P元素在碳基体中的掺杂可以有效地改变催化剂的电子构型, 促进HER动力学, 从而使HER活性得到本质上的增强. Wang等^[13]合成的褶皱Rh₂P纳米片在各pH条件下对HER具有高效、持久的电催化剂作用. DFT计算表明, P-3p轨道的主动开壳效应不仅促进了Rh-4d的质子-电子电荷交换活性, 而且增强了p-p重叠以定位含O基团的能力, 有利于碱性介质中的HER过程.

3.3 其他贵金属磷化物

作为铂族元素的成员, 钌基和铑基的贵金属磷化物催化剂的性能已被广泛证明与商用Pt/C相近, 甚至更好. 而其他贵金属的磷化物用于电催化的研究则很少, 近年来其他贵金属磷化物的HER催化性能列于表6^[50-52].

铱与铑相似, 在元素周期表中属于同一列的元素, 但是其作为电解水催化剂的研究很少. 2019年, Pu等^[22]报道了一种二磷化铱(IrP₂)嵌入超薄氮掺杂碳层(NC)的高效电催化剂(IrP₂@NC), 如图11所示, 电化学测试表明IrP₂@NC催化剂在酸性和碱性条件下具有优于Pt/C的HER活性. DFT计算结果表明, 将磷引入铱中可以减弱IrP₂的H吸附强度, 有利于提高IrP₂的活性. 之

图 10 (a) Ru_2P NCs的TEM图像; (b) Ru_2P NCs的HRTEM图像; (c) Pt/C、 $\text{Rh}_2\text{P}/\text{C}$ 、 Rh/C 的HER极化曲线; (d) $\text{Rh}_2\text{P}/\text{C}$ 、Pt/C的HER计时电流曲线; (e) Pt/C、 $\text{Rh}_2\text{P}/\text{C}$ 、 Rh/C 的OER极化曲线; (f) $\text{Rh}_2\text{P}/\text{C}$ 、 Rh/C 、Pt/C的OER计时电流曲线; (g) Rh_2P NCs的Rh和P末端的表面能与P化学势的关系; (h) 不同的H覆盖下的P端(实线)和Rh端(虚线)的HER吉布斯自由能图^[12] (网络版彩图)

Figure 10 (a) TEM image of the Rh_2P NCs. (b) HRTEM image of a Rh_2P NC. (c) Polarization curves for Pt/C $\text{Rh}_2\text{P}/\text{C}$, and Rh/C of HER. (d) Chronopotentiometry of the $\text{Rh}_2\text{P}/\text{C}$ and Pt/C for HER. (e) Polarization curves for Pt/C, $\text{Rh}_2\text{P}/\text{C}$, and Rh/C of OER. (f) Chronopotentiometry of the $\text{Rh}_2\text{P}/\text{C}$, Rh/C , and Pt/C. (g) Calculated surface energies of Rh and P terminations of Rh_2P NCs as a function of P chemical potential. (h) Gibbs free-energy diagrams for HER on P-terminated (solid line) and Rh-terminated (dashed line) surfaces under different coverage ^[12] (color online).

后, Pu等^[30]又合成了以石墨烯为载体的 $\text{IrP}_2\text{-rGO}$, 在酸性、中性和碱性电解液下, 其HER电催化性能可与工业Pt/C媲美甚至更优, 酸性条件下达到 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电

图 11 (a) 酸性条件下 $\text{IrP}_2@NC$ 、 Ir/NC 、 Pt/C 、 NC 的HER极化曲线; (b) 酸性条件下的塔菲尔斜率; (c) 碱性条件下 $\text{IrP}_2@NC$ 、 Ir/NC 、 Pt/C 、 NC 的HER极化曲线; (d) 碱性条件下的塔菲尔斜率^[22] (网络版彩图)

Figure 11 (a) HER polarization curves for $\text{IrP}_2@NC$, Ir/NC , Pt/C and NC in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. (b) Corresponding Tafel plots in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. (c) Polarization curves of $\text{IrP}_2@NC$, Ir/NC , Pt/C and NC in 1.0 M KOH . (d) Corresponding Tafel plots in 1.0 M KOH ^[22] (color online).

流密度 $\text{IrP}_2\text{-rGO}$ 需要的过电位为 8 V , 而 Pt/C 为 16 mV . 除了铱以外, 钯和钨的磷化物的电解水催化性能也有报道. 如Luo等^[31]报告了一种新型的负载在炭黑上的磷化钯电催化剂($\text{PdP}_2@CB$), 它能在中、碱性电解质中高效地分解水. 在酸、中、碱性电解液中其HER催化活性优于 Pt/CB , 在中性和碱性条件下的OER催化性能优于 IrO_2 . $\text{PdP}_2@CB$ 在 1 M PBS 和 1 M KOH 中分别需要 1.59 和 1.72 V 的电压以得到 $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 稳定的水分解电流密度. N、P共掺杂碳修饰的 OsP_2 电催化剂($\text{OsP}_2@NPC$)可以作为高效的pH通用型HER电催化剂^[50,51].

Pt基催化剂中引入其他元素协同催化可以有效提高Pt的电催化性能^[52]. Pt本身就具有优异的电催化HER性能, 磷化之后其性能会得到大幅的提升. 如Wang等^[53]发现黑磷(BP)对Pt催化剂具有显著的活化作用, Pt的表面电子结构可以被有效、快速地调节, 从而大大提高析氢反应的催化活性. 在Pt纳米粒子上BP和Pt自发形成Pt-P键产生强大的协同配体作用, 而红磷则不能形成Pt-P键. 实验和理论评估证明Pt-P键改

表 6 磷化铑HER电催化剂性能比较

Table 6 Performance comparison of other noble metal phosphide HER electrocatalysts

序号	催化剂	电解液	η^{10} (mV)	塔菲尔斜率 (mV/dec)	催化剂负载量(mg/cm ²)	文献
1	IrP ₂ @NC	0.5 M H ₂ SO ₄	8	28	0.7	[22]
		1.0 M KOH	28	50		
2	IrP ₂ -rGO	0.5 M H ₂ SO ₄	8	30	0.00889 (mgIr/cm ²)	[30]
		1.0 M PBS	51	59		
		1.0 M KOH	13	38		
3	PdP ₂ @CB	0.5 M H ₂ SO ₄	27.5	29.5	0.285	[31]
		1.0 M PBS	84.6	72.3		
		1.0 M KOH	35.4	42.1		
4	OsP ₂ @NPC	0.5 M H ₂ SO ₄	38	40	0.43	[50]
		1.0 M PBS	54	82		
		1.0 M KOH	70	67		
5	OsP ₂ @NPC	0.5 M H ₂ SO ₄	46	43	0.285	[51]
		1.0 M PBS	144	—		
		1.0 M KOH	90	54		
6	BPed-Pt/GR	1 M KOH	21	46.9	0.001428 (mgPt/cm ²)	[52]

变了Pt固有的电子结构和氢吸附自由能(ΔG_{H^*})。通过控制Pt-P键的数量,黑磷活化的Pt催化剂的HER活性可以提高3.5倍。在碱性条件下,黑磷活化的Pt催化剂只需要70 mV的过电位即可达到82.89 mA/cm²的电流密度。该研究展示了一种利用黑磷独特的活化效应来调控铂催化剂电子结构的实用策略,为合成多种催化反应和应用的高效铂基催化剂提供了一种新的策略。

4 总结与展望

能源危机是当前社会发展的重大瓶颈,从可持续发展的角度构建能源体系是终极追求。来自风能、太阳能等可再生资源的清洁能源被认为是可持续的,同时将电能转化为化学能可以补偿化学能的间歇性,而电解水是实现这一任务的首选技术,因为氢气是一种较好的能源载体。电解水需要高效、稳定的HER、OER催化剂来实现。研究证明,贵金属磷化物可以在电解水过程中发挥高效稳定的催化作用,其中,磷化钌和磷化铑是研究最多的,并且多用作HER的催化剂,能在所有pH范围的电解液中发挥作用。贵金属磷化物用作电解水催化剂具有两大优势。(1) 在全pH范围内

催化性能优异。近年来广泛报道了一类非贵金属磷化物(NPMPs, M=Ni, Al, Fe, Cu, Co, Mo, Mn, Zn, W)在酸性介质中的高效催化反应。虽然这些过渡金属磷化物电催化剂在酸性溶液中表现出优异的性能,但在所有pH范围内仍然无法与Pt相比。铂被认为是对析氢反应催化效果最好的催化剂,但其在碱性溶液中的HER动力学通常比在酸性溶液中大约低2~3个数量级,阻碍了其在电化学水分解中的实际应用。开发可以在所有的pH值下高效工作的HER电催化剂是非常有用的。而贵金属磷化物可以实现在不同pH值下比Pt/C更好的HER活性。(2) 相比于铂来说具有成本优势,如钌的价格仅是铂的4%,并且磷的加入进一步降低了成本。

为了贵金属磷化物催化剂的设计合成和应用,需要对其电解水的机理进行探索,目前的研究中对贵金属磷化物高催化活性的机理解释主要有以下4点。(1) 氢吸附自由能(ΔG_{H^*})是衡量HER电催化剂的重要指标,理想的HER电催化剂的 ΔG_{H^*} 应该接近于0。DFT计算证明P的引入可以调节贵金属磷化物的 ΔG_{H^*} ,与贵金属相比更接近于0,有利于氢的吸附和解吸,加速HER过程,从而提高催化剂的固有催化活性。(2) P的结合可以调节贵金属磷化物的电子特性,P往往带部分

负电荷(δ^-), 而贵金属带部分正电荷(δ^+), 从Rh到P存在电子转移, 改善催化剂的电子传输, 提高反应动力学, 从而提高催化活性. (3) 在电化学HER过程中, 带负电荷的P可以充当捕获带正电荷质子的碱角色. P的引入可能提高催化剂的电化学活性表面积(ECSA), 暴露更多的活性位点, 从而提高电催化活性. 因此, 对于相同的金属磷化物, 增加P的原子百分比可以有效地提高相应的HER活性^[54]. 但是对于磷化钌来说, H更倾向于吸附在钌上, 钌是活性位点, 所以富钌相活性更好. (4) P与贵金属的键合可以减少在电催化过程中的金属溶解, 从而提高催化稳定性.

相比于非贵金属电催化剂来说, 成本与资源稀缺则是贵金属磷化物的劣势. 贵金属磷化物作为电解水催化剂在未来的发展中可以考虑以下5点. (1) 由于贵金属磷化物催化剂的价格仍然高于大多数非贵金属催化剂, 因此提高贵金属内在活性从而进一步降低贵金属的消耗是可取的策略. 如为提高金属纳米粒子的稳定性, 杂原子掺杂的纳米碳材料可以被用作金属纳米粒子的载体, 防止金属纳米粒子的团聚, 并且与金属粒子的协同作用可以提高催化剂的活性, 降低贵金属的负载量. (2) 大多数关于贵金属磷化物的电催化研究都是基于析氢反应的, 高效的析氢反应和析氧反应双功能电催化剂是代替铂和氧化铱进行电解水的理想

选择, 并且Pt-IrO₂基电解水装置在长期电解水的过程中性能会严重下降. 开发贵金属磷化物的OER催化性能, 对促进低能耗水裂解的大规模商业化具有重要意义. (3) 一些合成方法如两端煅烧法合成的贵金属磷化物目前只应用于加氢脱硫催化, 其HER、OER催化潜能有待进一步研究. (4) 大多贵金属磷化物的合成路线为气固反应, 分解过剩的NaH₂PO₂产生大量的有毒易燃尾气包括含磷气体. 因此, 寻找一种安全、高效、环保的磷化工艺来合成金属磷化物具有重要的意义, 如生物合成. (5) 合理地评估催化剂的固有电催化活性是寻找优秀电催化剂的必要条件. 电催化是一种表面反应, 其中反应物/产物的吸附/解吸仅在催化剂表面或附近区域发生, 所以催化剂固有的电催化活性最常定义为比活性, 即将电流密度归一化到电催化剂的表面积. 因此, 在比较催化剂的活性时, 最好对电化学活性面积或者活性物种的质量进行归一化处理以得到本征活性.

贵金属磷化物催化电解水的原理仍需要进一步深入的研究, 如在析氧反应中金属磷化物易不稳定, 可能形成过氧化物或MOOH, 此时需要探讨贵金属磷化物的析氧活性物种. 通过对机理的研究将发现更为高效、稳定的新型电解水催化剂, 从而推动该领域的发展, 克服电水解产业化进程中所面临的挑战.

参考文献

- 1 Wu F, Yang H, Bai Y, Wu C. *Adv Mater*, 2019, 31: 1806510
- 2 Zou X, Zhang Y. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 5148–5180
- 3 Bajdich M, Garcia-Mota M, Vojvodic A, Nørskov JK, Bell AT. *J Am Ceram Soc*, 2013, 135: 13521–13530
- 4 Gao K, Wang B, Tao L, Cunnings BV, Zhang Z, Wang S, Ruoff RS, Qu L. *Adv Mater*, 2019, 31: 1805121
- 5 Cheng Z, Fu Q, Han Q, Xiao Y, Liang Y, Zhao Y, Qu L. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1705967
- 6 Morales-Guio CG, Stern LA, Hu X. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 6555
- 7 Chang QB, Controllable Synthesis of Ruthenium Phosphide (RuP and RuP₂) and Its Universal pH Electrocatalytic Hydrogen Evolution Performance. *Dissertation for Master's Degree*. Tianjin: Tianjin University, 2018 (in Chinese) [常清波. 磷化钌(RuP和RuP₂)的可控合成及其全pH电催化析氢性能研究. 硕士学位论文. 天津: 天津大学, 2018]
- 8 Greeley J, Jaramillo TF, Bonde J, Chorkendorff I, Nørskov JK. *Nat Mater*, 2006, 5: 909–913
- 9 Conway BE, Jerkiewicz G. *Electrochim Acta*, 2000, 45: 4075–4083
- 10 Li JC, Preparation of Transition Metal Nanofunctional Materials and Their Applications in Electrocatalytic Water Decomposition. *Dissertation for Doctoral Degree*. Xi'an: Northwest University, 2019 (in Chinese) [李嘉辰. 过渡金属纳米功能材料的制备及在电催化水分解的应用. 博士学位论文. 西安: 西北大学, 2019]
- 11 Duan H, Li D, Tang Y, He Y, Ji S, Wang R, Lv H, Lopes PP, Paulikas AP, Li H, Mao SX, Wang C, Markovic NM, Li J, Stamenkovic VR, Li Y. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 5494–5502
- 12 Guo R, Bi W, Zhang K, Liu Y, Wang C, Zheng Y, Jin M. *Chem Mater*, 2019, 31: 8205–8211

- 13 Wang K, Huang B, Lin F, Lv F, Luo M, Zhou P, Liu Q, Zhang W, Yang C, Tang Y, Yang Y, Wang W, Wang H, Guo S. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1801891
- 14 Kucernak ARJ, Fahy KF, Sundaram VNN. *Catal Today*, 2016, 262: 48–56
- 15 Liu J, Luo Z, Li J, Yu X, Llorca J, Nasios D, Arbiol J, Meyns M, Cabot A. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 242: 258–266
- 16 Henkes AE, Schaak RE. *Inorg Chem*, 2008, 47: 671–677
- 17 Bowker RH, Smith MC, Pease ML, Slenkamp KM, Kovarik L, Bussell ME. *ACS Catal*, 2011, 1: 917–922
- 18 Wang Q, Wang Z, Yin X, Zhou L, Zhang M. *Mater Res Bull*, 2016, 74: 98–102
- 19 Furukawa S, Matsunami Y, Hamada I, Hashimoto Y, Sato Y, Komatsu T. *ACS Catal*, 2018, 8: 8177–8181
- 20 Wu Z, Pan T, Chai Y, Ge S, Ju Y, Li T, Liu K, Lan L, Yip ACK, Zhang M. *J Catal*, 2018, 366: 80–90
- 21 Pu ZH, Amiin IS, He D, Wang M, Li GG, Mu SC. *Nanoscale*, 2018, 10: 1039
- 22 Pu Z, Zhao J, Amiin IS, Li W, Wang M, He D, Mu S. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 952–957
- 23 Pu Z, Amiin IS, Kou Z, Li W, Mu S. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 11559–11564
- 24 Qin Q, Jang H, Chen L, Nam G, Liu X, Cho J. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1801478
- 25 Chi J, Zeng X, Shang X, Dong B, Chai Y, Liu C, Marin M, Yin Y. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1901790
- 26 Yu J, Guo Y, She S, Miao S, Ni M, Zhou W, Liu M, Shao Z. *Adv Mater*, 2018, 30: 1800047
- 27 Guan Q, Sun C, Li R, Li W. *Catal Commun*, 2011, 14: 114–117
- 28 Liu TT, Wang S, Zhang QJ, Chen L, Hu WH, Li CM. *Chem Commun*, 2018, 10: 1039
- 29 Cheng M, Geng H, Yang Y, Zhang Y, Li CC. *Chem Eur J*, 2019, 25: 8579–8584
- 30 Pu Z, Liu T, Zhao W, Shi X, Liu Y, Zhang G, Hu W, Sun S, Liao S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 11737–11744
- 31 Luo F, Zhang Q, Yu X, Xiao S, Ling Y, Hu H, Guo L, Yang Z, Huang L, Cai W, Cheng H. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 14862–14867
- 32 Wang Y, Liu Z, Liu H, Suen N, Yu X, Feng L. *ChemSusChem*, 2018, 11: 2724–2729
- 33 Liu T, Wang J, Zhong C, Lu S, Yang W, Liu J, Hu W, Li CM. *Chem Eur J*, 2019, 25: 7826–7830
- 34 Chang Q, Ma J, Zhu Y, Li Z, Xu D, Duan X, Peng W, Li Y, Zhang G, Zhang F, Fan X. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 6388–6394
- 35 Qin Q, Jang H, Chen LL, Li P, Wei T, Liu X, Cho J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 16461–16473
- 36 Kanda Y, Temma C, Nakata K, Kobayashi T, Sugioka M, Uemichi Y. *Appl Catal A-Gen*, 2010, 386: 171–178
- 37 Kanda Y, Temma C, Sawada A, Sugioka M, Uemichi Y. *Appl Catal A-Gen*, 2014, 475: 410–419
- 38 Sawada A, Kanda Y, Sugioka M, Uemichi Y. *Catal Commun*, 2014, 56: 60–64
- 39 Kanda Y, Matsukura Y, Sawada A, Sugioka M, Uemichi Y. *Appl Catal A-Gen*, 2016, 515: 25–31
- 40 Xie H, Geng Q, Zhu X, Luo Y, Chang L, Niu X, Shi X, Asiri AM, Gao S, Wang Z, Sun X. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 24760–24764
- 41 Liu Z, Li Z, Li J, Xiong J, Zhou S, Liang J, Cai W, Wang C, Yang Z, Cheng H. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 5621–5625
- 42 Li T, Fu G, Su J, Wang Y, Lv Y, Zou X, Zhu X, Xu L, Sun D, Tang Y. *Electrochim Acta*, 2017, 231: 13–19
- 43 Li H, Wen P, Itanze DS, Hood ZD, Ma X, Kim M, Adhikari S, Lu C, Dun C, Chi M, Qiu Y, Geyer SM. *Nat Commun*, 2019, 10: 5724
- 44 Yu J, Li G, Liu H, Zhao L, Wang A, Liu Z, Li H, Liu H, Hu Y, Zhou W. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1901154
- 45 Ge R, Wang S, Su J, Dong Y, Lin Y, Zhang Q, Chen L. *Nanoscale*, 2018, 10: 13930–13935
- 46 Li Y, Chu F, Bu Y, Kong Y, Tao Y, Zhou X, Yu H, Yu J, Tang L, Qin Y. *Chem Commun*, 2019, 55: 7828–7831
- 47 Song H, Cheng Y, Li B, Fan Y, Liu B, Tang Z, Lu S. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 3995–4002
- 48 Kuang B, Song W, Ning M, Li J, Zhao Z, Guo D, Cao M, Jin H. *Carbon*, 2018, 127: 209–217
- 49 Yang F, Zhao Y, Du Y, Chen Y, Cheng G, Chen S, Luo W. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1703489
- 50 Fang L, Wang Y, Yang X, Zhang H, Wang Y. *J Catal*, 2019, 370: 404–411
- 51 Chakraborty S, Barman BK, Retna Raj C. *Chem Commun*, 2019, 55: 4399–4402
- 52 Zhang E, Ma F, Liu J, Sun J, Chen W, Rong H, Zhu X, Liu J, Xu M, Zhuang Z, Chen S, Wen Z, Zhang J. *Nanoscale*, 2018, 10: 21703–21711
- 53 Wang X, Bai L, Lu J, Zhang X, Liu D, Yang H, Wang J, Chu PK, Ramakrishna S, Yu X. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 19060–19066
- 54 Shi Y, Zhang B. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 1529–1541

Research progress on controlled synthesis of noble metal phosphides toward electrocatalytic water splitting

Shan Liu, Erhuan Zhang, Xiuming Zhang, Jia Liu^{*}, Jiatao Zhang^{*}

Beijing Key Laboratory of Structure-controllable Advanced Functional Materials and Green Application, School of Chemistry, School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

**Corresponding authors (email: liujia86@bit.edu.cn; zhangjt@bit.edu.cn)*

Abstract: Electrochemical water decomposition is considered to be an environmentally friendly and efficient non-polluting hydrogen production method. The key to improving its anode oxygen evolution reaction (OER) and cathode hydrogen evolution reaction (HER) is to construct an efficient electrocatalyst. In recent years, researchers have devoted to the development of various excellent electrocatalysts. Among them, noble metal phosphides have shown great prospects due to their outstanding catalytic activity, universal pH value applicability, and the reduced cost compared to Pt-based catalysts. This review summarizes the latest development in this research area. Based on the mechanism of electrolyzed water reaction, the main synthesis methods of noble metal phosphides are summarized, and the current application status of noble metal phosphides in electrolyzed water is discussed in detail. Finally, this article summarizes the advantages and challenges of noble metal phosphide electrocatalysts, and discusses possible future development directions in an attempt to provide informative direction for the design and manufacture of new electrocatalysts.

Keywords: noble metal phosphide, rhodium phosphide, ruthenium phosphide, synthesis, electrolyzed water

doi: [10.1360/SSC-2020-0058](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0058)