

贵金属磷化物催化剂及其同步辐射 X 射线吸收谱

周煜筑¹, 张友魁², 宋礼¹

(1. 中国科学技术大学 国家同步辐射实验室, 合肥 230029; 2. 西南科技大学 国防科技学院, 绵阳 621010)

摘要: 电催化技术是可再生能源储存和转换领域中最有吸引力的技术之一, 其中贵金属纳米材料具有优异的电催化活性。贵金属在地球中的储量少且开发成本高, 如何在减少贵金属用量的同时提高催化剂活性和稳定性一直是电催化应用领域的研究焦点。贵金属磷化物作为新型电催化剂因其多功能活性位点、可调的结构和组分以及新颖的物理化学性质等优点, 受到了研究人员的广泛关注。与过渡金属磷化物相比, 贵金属磷化物具有更高的本征活性, 且在酸性条件下具有更好的稳定性。本综述介绍了近年来贵金属磷化物电催化剂的设计合成、结构调控、X 射线吸收谱表征及其在电催化应用中的研究进展, 据此讨论当前所面临的机遇和挑战, 并展望原位同步辐射 X 射线表征技术在未来贵金属磷化物电催化剂研究中的应用前景。

关键词: 贵金属磷化物; 电催化; 同步辐射; X 射线吸收谱; 综述

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Noble Metal Phosphide Electrocatalysts and Their Synchrotron-based X-ray Absorption Spectroscopy

ZHOU Yuzhu¹, ZHANG Youkui², SONG Li¹

(1. National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China; 2. School of National Defense Science and Technology, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: Electrocatalytic technology is one of the most attractive technologies for renewable energy storage and conversion, and nano-scale noble metals exhibit excellent electrocatalytic activity. However, because of the scarcity of noble metal resources and high development costs, reducing the dosage of noble metals while improving activity and durability of catalysts is always the research focus in the field of catalysis applications. Among various candidates, noble metal phosphide-based new electrocatalysts have received widespread attention due to their multifunctional active sites, adjustable structure and composition, and unique physical and chemical properties. Compared with transition metal phosphide, noble metal phosphides have higher intrinsic activity, and exhibit better stability under acid condition. In this review, the research progress of noble metal phosphides was mainly summarized including design and synthesis, structural engineering, X-ray absorption spectroscopic characterization, and electrocatalytic applications.

收稿日期: 2020-04-26; 收到修改稿日期: 2020-07-01; 网络出版日期: 2020-10-23

基金项目: 国家自然科学基金委大科学装置联合基金重点项目(U1932201); 中国科学院对外合作重点项目(211134KYSB20190063); 中国科学院合肥大科学中心协同创新培育基金(2019HSC-CIP002)

Large Scientific Installations Joint Fund, National Natural Science Foundation of China (U1932201); Key Project of Foreign Cooperation of Chinese Academy of Sciences (211134KYSB20190063); Collaborative Innovation Cultivation Fund of Hefei Science Center, Chinese Academy of Sciences (2019HSC-CIP002)

作者简介: 周煜筑(1998-), 男, 硕士研究生. E-mail: zyz12345@mail.ustc.edu.cn

ZHOU Yuzhu(1998-), male, Master candidate. E-mail: zyz12345@mail.ustc.edu.cn

通信作者: 宋礼, 教授. E-mail: song2012@ustc.edu.cn

SONG Li, professor. E-mail: song2012@ustc.edu.cn

Eventually, the current challenges and opportunities for the development of noble metal phosphide-based electrocatalysts were discussed, along with the future prospect of *in situ* synchrotron radiation X-ray characterizations that might be applied in this field.

Key words: noble metal phosphide; electrocatalysis; synchrotron radiation; X-ray absorption spectroscopy; review

全球不断加剧的能源和环境问题给现代社会的可持续发展带来了巨大挑战, 为了实现可靠的能源循环, 迫切需要科研人员寻找高效和可再生的技术用于能源存储和转换系统^[1]。围绕能源循环, 有两个方面的工作成为研究热点: 1) 通过电催化反应将间歇性可再生能源有效地转化为清洁的燃料和化学原料, 如电催化水分解反应^[2]、电化学 CO₂ 还原反应(CO₂RR)^[3]、N₂ 还原反应(NRR)^[4]等; 2) 制造高效的能源转化系统, 如燃料电池^[5]与锂离子电池^[6]。其中, 电催化反应能在温和的条件下工作, 在化学能与电能转换装置中起到重要的作用。通常情况下, 大多数电催化反应动力学过程缓慢, 需要大的过电位(η)来克服能垒^[7]。借助高效电催化剂可以显著降低过电位, 提升电催化反应效率。因此, 开发高效的电催化剂对可持续能源的发展至关重要。作为典型的电催化剂, 贵金属材料具有极高的电催化活性。但由于储量低、成本高、易中毒、稳定性差等因素, 贵金属电催化剂商业化应用仍受到诸多限制^[8]。寻找减少贵金属的使用量又保持高效稳定电催化性能的策略, 是推动贵金属电催化剂未来实现商业化应用的关键。

作为一类典型的贵金属基电催化剂, 贵金属磷化物因其合成简便, 具有可调的结构和组成以及独特的电子结构, 近年来受到了广泛的关注。贵金属磷化物通常指由贵金属元素 M(M=Au, Ag, Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Os, Re 等)与磷元素 P 形成的二元化合物^[9-10]。类似于过渡金属磷化物, 不同的贵金属与 P 的化学计量比可以形成不同的晶体结构。例如: Rh₂P 和 Ir₂P 为反 CaF₂ 结构, 金属原子在磷原子组成的四面体内(图 1(a)); Rh₃P₂ 中磷呈现两种配位结构, 分别为四面体与四棱锥配位(图 1(b)); 在 Rh₄P₃ 结构中, 磷为四棱锥配位(图 1(c)); RhP₂ 和 IrP₂ 均为 CoSb₂ 结构(单斜晶系), 金属与磷组成八面体结构, 两个八面体间形成 P₂ 结构(图 1(d)); RhP₃、PdP₃ 和 IrP₃ 为 CoAs₃ 结构, 其中磷原子为八面体配位形式(图 1(e)); Ru₂P 为 Co₂P 结构(图 1(f))^[11-13]。此外, 不同贵金属元素的磷化物种类数量差距较大, 例如 PdP_x 有八种结构^[11], 而 Au 只有 Au₂P₃ 一种亚稳相存在^[12]。贵金属磷化物随着 M/P 比的增加、M-M 键长缩短, 金属性会增加, 因此可以通过调控组分来

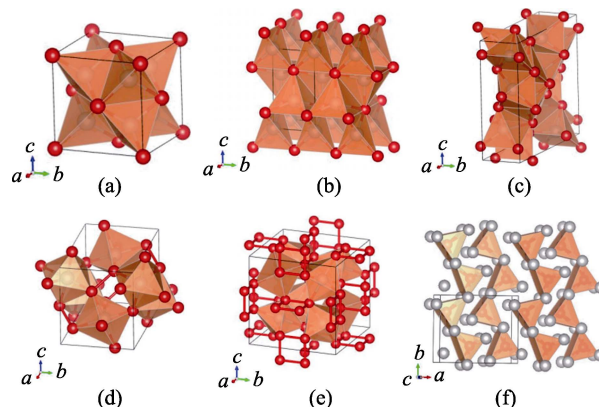


图 1 铂族金属磷化物的结构示意图, 其中灰色为金属原子, 红色为磷原子^[11]

Fig. 1 The structures of selected platinum group metal (PGM) phosphides. The metal atoms displayed in grey and the phosphorus atoms displayed in red^[11]

(a) Rh₂P crystallizes in the anti-CaF₂ structure; (b) Rh₃P₂; (c) Rh₄P₃; (d) RhP₂ crystallizes in the CoSb₂ structure forming P₂ dimers; (e) RhP₃ crystallizes in the CoAs₃ structure forming Rh₄-4 rings; (f) Co₂P structure with chains of slightly distorted prisms

获得所需的结构。近年来, 随着合成技术的蓬勃发展, 出现了一系列形态和组成可控的纳米结构贵金属磷化物催化剂, 推动了应用的探索。例如, 在加氢脱硫反应(HDS)^[13]、加氢反应^[14]、胼脱氢反应^[15]、加氢脱氧反应(HDO)^[16-17]、芳构化反应^[18]、加氢脱氮反应(HDN)^[19]和乙烯加氢反应^[20]中, 贵金属磷化物催化剂均呈现出较好的催化选择性和稳定性。与此同时, 在电催化 HER (Hydrogen Evolution Reaction)^[21]、OER(Oxygen Evolution Reaction)^[22]、ORR(Oxygen Reduction Reaction)^[23]、HOR(Hydrogen Oxidation Reaction)^[24]、NRR(N₂ Reduction Reaction)^[25-26]和有机小分子催化反应中^[27-30], 磷化物催化剂也展示出优异的电催化活性, 并且被应用到水的全分解^[31]、金属空气电池^[32]、锂离子电池^[33]和 Li-CO₂ 电池^[34]中。

通常, 电催化性能对电催化剂的组成、结构、形态和表面/界面性质高度敏感, 要获得具有高活性的贵金属磷化物电催化剂, 需要使其具有显著暴露的活性位点、适宜的结构和组成以及优化的表面/界面设计^[35]。本综述总结了贵金属磷化物合成策略的最新进展, 并以水分解为例阐述了贵金属磷化物在电催化反应中的工作原理。并详细讨论了提升电

催化性能的关键因素与各种调控策略, 包括结构工程、相变调节、界面工程、引入碳基载体和与过渡金属结合等。最后特别强调了利用同步辐射 X 射线吸收谱来表征鉴定贵金属磷化物在电催化过程中的重要性, 以求对催化机理有更深入的理解。

1 纳米结构贵金属磷化物的合成

贵金属磷化物可以采用多种合成策略, 主要包括液相合成法、气相-固相反应法和其他方法。采用不同的合成方法会导致材料形貌和尺寸上的差异, 进而影响催化活性。

1.1 液相合成法

液相合成法是一种自下而上制备贵金属磷化物的合成方法, 通常将贵金属前驱体(乙酰丙酮盐、羰基化合物、纳米颗粒等)与磷源溶解在有机溶剂中, 利用强的配体作用, 通过升温磷化, 生长金属磷化物^[36]。

Chen 等^[37]采用 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 为金属前驱体, 在油胺(OAm)和 1-十八烯(ODE)中加热至 $320\text{ }^\circ\text{C}$, 并保温 60 min, 得到了粒径为 2.7 nm 的 Rh_2P 纳米颗粒。Hood 等^[38]采用 $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ 和 $\text{Ag}(\text{acac})_2$ 为原料, 在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 反应条件下获得高质量的 AgP_2 纳米球, 并发现将保温时间由 10 min 延长至 25 min 后, 小球直径由 4 nm 增加至 10 nm。有趣的是, 由选区电子衍射图像和傅里叶变换图像证实, 随着直径增大, AgP_2 纳米球的高指数晶面消失。这表明纳米晶尺寸的调控对提高高指数晶面的暴露程度起重要作用, 而高指数晶面往往具有更高的催化活性^[39]。Cai 等^[40]报道了一种高压策略, 利用 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2$ 将预吸附在纳米碳上的 Ru^{3+} 还原为 $\text{Ru}/\text{Ru}_2\text{P}$ 催化剂, 并发现随着 P 源用量增加, 产物构成由 Ru 转变为 $\text{Ru}/\text{Ru}_2\text{P}$ 再最终形成 Ru_2P , 如图 2(a)所示。有研究表明, 使用三辛基膦(TOP)作为磷化剂将金属纳米颗粒转化为金属磷化物, 可以获得诸如空心球等的新颖结构。Jin 等^[41]将预先制备的 Pt 纳米立方体加入 TOP 溶液中进行磷化处理, 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下处理 3 h 后得到 PtP_2 纳米球。此外, 该团队也利用柯肯达尔效应, 以 PdP_2 为前驱体, 制备了中空 Pd 纳米球, 在甲酸的催化氧化反应中表现出极优异的性能^[42]。值得注意的是, 在较低的温度下, 使用较强的还原剂(如 NaBH_4)还原金属盐与磷源组成的前驱体, 往往得到的不是磷化物晶体形态, 而是一种 P 掺杂的合金。例如, Luo 等^[15]将 RhCl_3 和 NaH_2PO_2 室温下混合搅拌 15 min 后, 将新制备的 NaBH_4 水溶液(6 mg/mL)缓慢加入

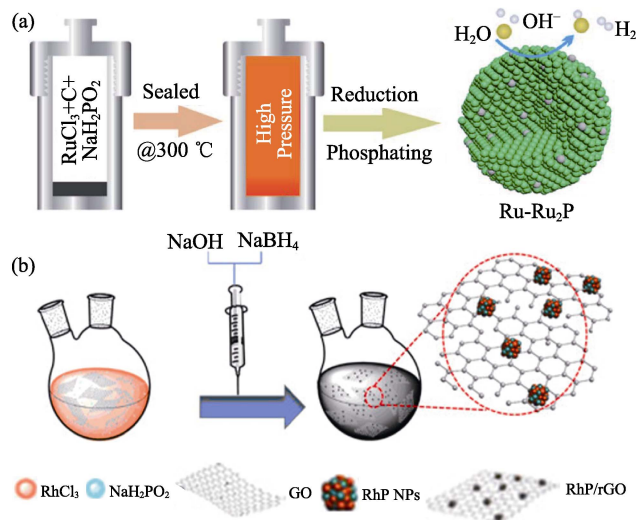


图 2 $\text{Ru}-\text{Ru}_2\text{P}/\text{PC}$ (a)^[40]与 RhP/rGO (b)^[15]的制备示意图

Fig. 2 Schematic illustration of the synthetic process for $\text{Ru}-\text{Ru}_2\text{P}/\text{PC}$ (a)^[40] and RhP/rGO (b)^[15]

混合物中, 连续搅拌 5 h, 得到不同 Rh/P 比的合金(图 2(b))。类似的方法也被用来合成其他合金, 如 Au/P 合金^[30]、Pd/P 合金^[43]。通常, 这种胶体化学路线可以合成具有明确纳米结构和良好结晶度的贵金属磷化物。但由于反应物沸点高且有毒, 必须在严苛的实验条件下进行, 严重阻碍了该方法大规模应用。

1.2 气相-固相反应法

气相-固相反应法是指在惰性气氛或真空中进行热处理, 通常选取块状或纳米级金属作为前驱体, 以高活性磷蒸气作为磷源, 通常在反应温度高于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下磷化获得贵金属磷化物。该反应可以表示为: $\text{M} + \text{P} \rightarrow \text{MP}_x$, 其中 M 是金属, P 为磷。例如, Sun 等^[25]采用高温固相合成方法, 将 Pd-GO 放置在一个独立石英管内, 红磷置于石英管外侧(原料 Pd 与 P 摩尔比(1:2), 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 真空下反应 3 d 制备了 PdP_2 -RGO。Peng 等^[44]将 RuCl_3 和 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解在去离子水中, 然后将水蒸发后得到固体混合物, 随后在不同温度($425\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$)和 H_2 气氛下退火 2 h 得到了多晶的 RuP_x 。实验中发现, 当 $T < 500\text{ }^\circ\text{C}$ 时得到的产物为 RuP 相, 当 $T > 500\text{ }^\circ\text{C}$ 时得到的产物为 RuP_2 相, 而在 N_2 气氛下退火得到的是两者混合相, 充分说明了温度与气氛在控制产物构成中起到的重要性。Zhou 等^[45]报道了一种由超薄 N、P 共掺杂碳壳包覆各种贵金属磷化物(RhP_2 、 RuP_2 、 PtP_2 和 Pd_5P_2)纳米粒子的合成策略。实验中首先将三聚氰胺、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和贵金属氯盐(RhCl_3 、 RuCl_3 、 H_2PtCl_6 、 IrCl_3 和 PdCl_2)分散至水中, 蒸发后得到干燥的粉末, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下预烧 1 h, 然后升至 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 1 h 碳化处理, 最后得到了

$MP_x@NPGC$ 产物, 如图 3(a)所示。近期, 研究人员选取植酸(PA)^[46-47], 1,3,5-三氮杂-7-磷杂金刚烷(PTA)^[48], 六亚甲基二胺四(甲基膦酸)(HDTMPA)^[49]等作为有机膦配体, 通过与金属交联形成 M-P 配合物, 再利用高温下热解获得了负载在碳骨架中的贵金属磷化物。通过类似的工艺, RhP_2 、 RuP_2 、 Ru_2P 、 PtP_2 、 IrP_2 、 Pd_3P 和 Pd_5P_2 ^[44,50-51]等也被成功合成, 显示了该方法的普适性。

与合成粉末状材料相比, 直接将纳米催化剂集成在电极上形成具有空间分布的三维电极有利于纳米催化剂的回收。这种无粘结剂结构不仅提供了巨大的比表面积, 还可以最大限度地提升催化活性中心的利用效率, 并有利于传质和产物脱附^[52]。例如, Hu 等^[53]报道了一种自支撑电极制备方法, 在 PA 存

在的环境中通过电化学聚合的方法, 在碳布上生长含磷的聚苯胺纳米纤维。随后将此作为前体, 通过浸渍 Ru^{3+} 溶液, 并在不同温度下退火处理得到了磷化铈修饰的 P/N 双掺杂碳纳米纤维($RuP_x@PNC/CC$), 可作为一种高效、耐用的酸碱两用 HER 电催化剂, 如图 3(b)所示。Zhang 等^[54]通过将浸涂与磷化相结合的方法, 在碳布上生长自支撑 RuP 和 RuP_2 催化剂膜(RuP/CC 和 RuP_2/CC), 通过改变磷化过程中的磷用量, 可以容易地控制生成产物的相。

总的来说, 磷化物形成趋势是随着 P 源含量增加, 由 M 相逐渐转变为缺磷相至富磷相。同时, 因为富磷相热稳定性不高, 贵金属磷化物有随着温度升高逐渐转变为低化学计量相的趋势。与液相合成法相比, 在气相-固相反应中较高的温度有助于于金

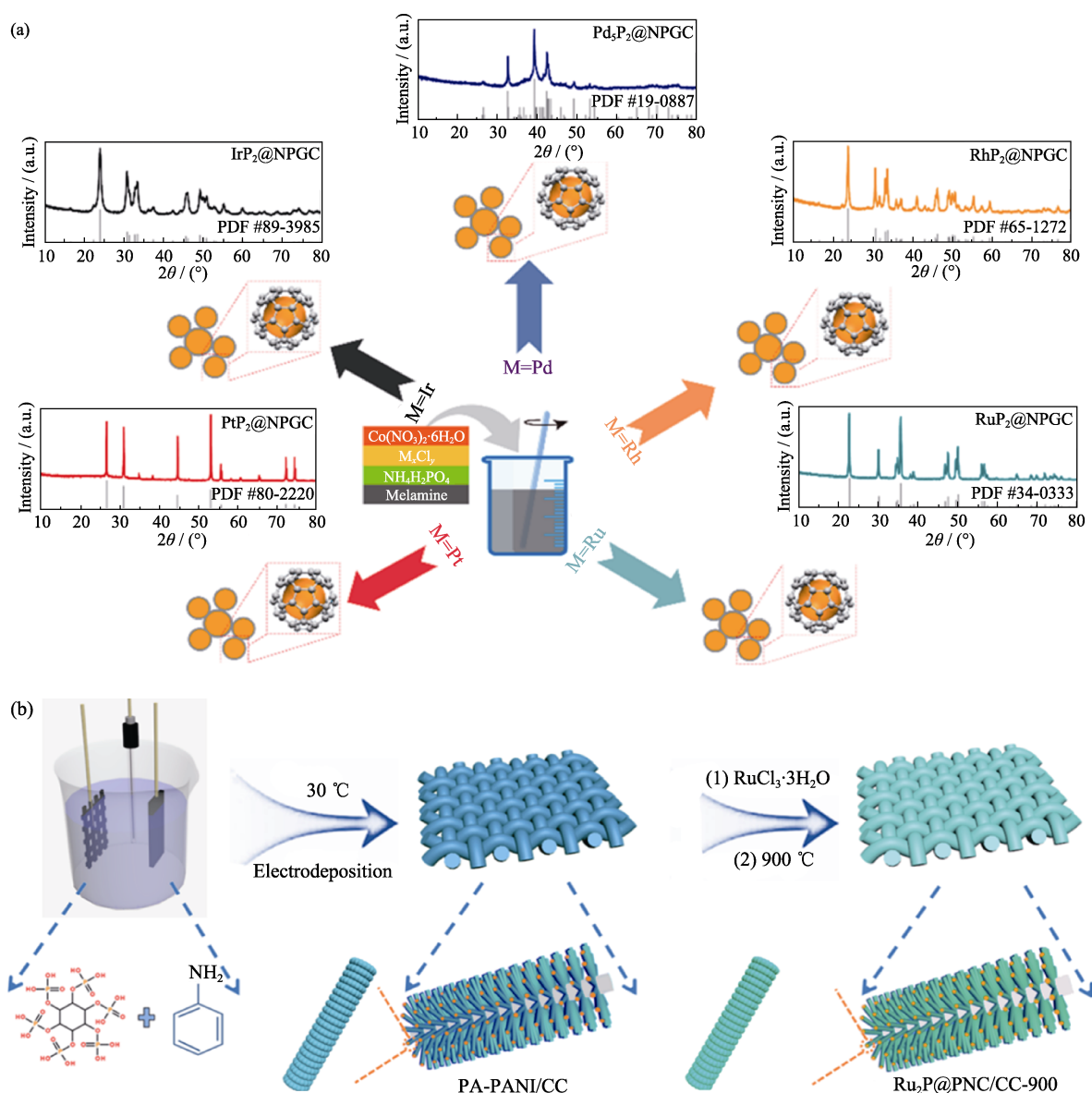


图 3 $MP_x@NPGC$ 的合成示意图及 X 射线衍射(XRD)图谱(a)^[45]和 $Ru_2P@PNC/CC-900$ 的合成示意图(b)^[53]

Fig. 3 General synthesis procedure of $MP_x@NPGC$ and corresponding XRD patterns (a)^[45], schematic illustration of preparation for $Ru_2P@PNC/CC-900$ (b)^[53]

属完全转化为磷化物, 同时可以方便地引入碳基材料。然而, 高温($>500\text{ }^{\circ}\text{C}$)可能会导致严重的烧结, 形成块状相, 并伴随性能下降。

1.3 其他方法

除上述方法外, 研究人员还开发了许多其他方法来制备贵金属磷化物。其中, 电化学沉积法为贵金属电催化剂磷化改性提供了一条简单、廉价和快速的制备路线。在电场作用下, 通过在含有金属和磷前驱体的水溶液中进行连续的伏安循环(CV), 最终将金属磷化物原位生长在导电基底上^[55]。例如, Ahn 等^[56]以碳纸为衬底, 在含有 Rh^{3+} 与 NaH_2PO_4 的电解液中进行电沉积, 在不同的沉积电位和时间条件下, 成功制备出不同形态与构成的 RhP 电极, 如图 4(a~d)所示。这种非晶 RhP 电极在酸性 HER 测试中表现出优异的本征活性。

固态合成法, 尤其是机械研磨法, 被认为是一种简单而经济的合成贵金属磷化物的方法, 因为它可以避免复杂的合成过程与有机溶剂的使用^[57]。例如, Ouyang 等^[33]将红磷与 Ag 混合研磨 3 h, 得到 AgP_2 纳米颗粒; 随后与商业炭黑混合球磨得到 AgP_2/C 复合材料, 可以作为高倍率锂离子电池的阳极。

近年来, 以酵母细胞为代表的微生物因其环境友好、原料广泛, 可作为制备杂原子掺杂碳材料的有效模板, 受到了广泛重视^[58]。Hu 等^[59]以酵母细胞作为碳模板和绿色生物质磷源, 将 Ru^{3+} 离子吸附在细胞表面, 在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下退火获得了 $\text{Ru-Ru}_2\text{P}$ 纳米颗粒原位嵌入 N/P 双掺杂碳的纳米材料($\text{Ru-Ru}_2\text{P}@\text{NPC}$), 可以作为高效的 HER 催化剂, 如图 4(e)所示。此外, 将吸附 Ru^{3+} 离子的酵母细胞在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 空气中退火,

可以制备 RuO_2 壳层包覆 N/P 双掺杂碳($\text{NPC}@\text{RuO}_2$)的核-壳结构材料, 可以作为 OER 电催化剂。把 ($\text{Ru-Ru}_2\text{P}@\text{NPC}(-)/\text{NPC}@\text{RuO}_2(+)$)组成双电极体系, 获得了可媲美商业($20\text{wt}\% \text{ Pt}/\text{C}(-)/\text{RuO}_2(+)$)电极的优异电催化水分解性能。

2 贵金属磷化物纳米催化剂的电催化水分解反应

2.1 贵金属磷化物催化水分解机理

电化学水分解反应由阳极氧气析出反应(Anodic Oxygen Evolution Reaction, OER)和阴极氢气析出反应(Cathodic Hydrogen Evolution Reaction, HER)组成。HER 的反应途径包括两个半反应, 首先是通过 Volmer 反应在催化剂表面产生吸附的氢原子, 再通过 Tafel 或 Heyrovsky 反应形成 H_2 ^[60]。与 HER 相比, OER 动力学更加缓慢, 因为它涉及四个连续的质子偶联电子转移步骤以及氧-氧键的形成。所有这些步骤都是热力学吸能反应, 也就是需要更高的过电势, 因此需要高效的催化剂来加快反应动力学过程^[61]。

在 HER 过程中为了形成 H_2 , 氢离解步骤(Tafel 或 Heyrovsky)是必不可少的。因此, 密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)计算的氢吸附吉布斯自由能(ΔG_{H^*})是衡量催化剂表面 HER 活性的一个重要参数。通常一个好的 HER 催化剂与氢结合能不太强也不太弱, 这意味着催化剂 ΔG_{H^*} 应接近 0 ^[60]。贵金属催化剂表面形成的 M-H 具有较强的结合能, 吸附的 H 之间难以结合形成氢分子, 即 Tafel

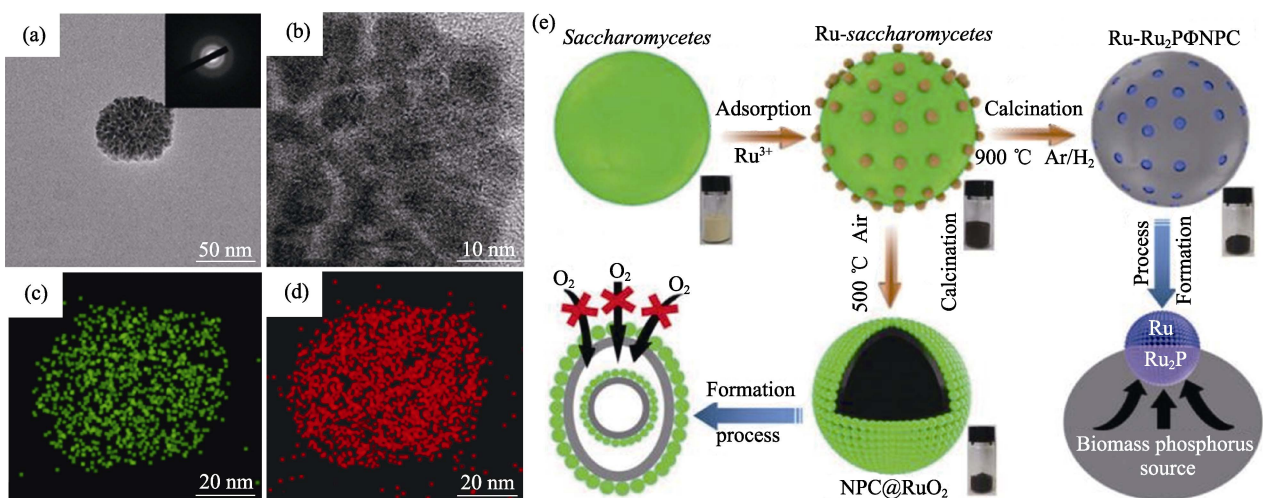


图 4 Rh-P/CP 中 Rh-P 颗粒的 TEM(a)和 HRTEM(b)照片, 单个 Rh-P 粒子 Rh(c)和 P(d)的 STEM 照片与元素分布图^[56], $\text{Ru-Ru}_2\text{P}@\text{NPC}$ 和 $\text{NPC}@\text{RuO}_2$ 的合成示意图(e)^[59]

Fig. 4 TEM (a) and HRTEM (b) images of single Rh-P particle of Rh-P/CP, STEM and elemental mapping images for single Rh-P particle Rh (c) and P (d)^[56], synthesis diagram of $\text{Ru-Ru}_2\text{P}@\text{NPC}$ and $\text{NPC}@\text{RuO}_2$ (e)^[59]

或 Heyrovsky 反应受阻, 往往表现为较差的 HER 活性^[52,62]。引入异质元素对催化剂进行改性是一种重要的策略^[63], 由于异质原子的掺入, 原催化剂的晶格发生扭曲, 表面缺陷增加, 暴露了更多催化位点^[41]。

为验证异质原子起到的作用, Zhang 等^[64]通过简单的溶剂热反应, 分别在碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNT)上原位生长 RuP_2/CNT , RuS_2/CNT 作为模型催化剂。其中, RuP_2/CNT 具有最高的 HER 性能, 实验和理论研究均指出这是由于磷原子可以作为质子载体, 引导电子转移, RuP_2/CNT 的表面与 H 的结合既不太强, 也不太弱, ΔG_{H^*} 接近 0, 表现出高 HER 活性。而硫的电负性比磷大得多, 这导致 RuS_2/CNT 与表面质子吸附增强, 从而限制了表面吸附氢的逸出, 表现出低的 HER 活性。此外, 研究人员在贵金属磷化物中普遍观察到 P 与 M 原子间存

在明显的电荷转移^[22], P 略带负电荷(δ^-), M 带有正电荷(δ^+), 这可以由 X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)结果中金属峰的偏移来证明, 如图 5(a)所示。显然, 引入 P 元素会显著改变表面金属原子的电子结构。Ling 等^[65]研究了 Rh 和 RhP_x 的电子结构, Rh 原子 d 轨道态密度 DOS 计算结果表明(图 5(b)), 引入 P 元素显著改变了表面 Rh 原子的电子结构。PDOS 在 $-10\sim-4$ eV 能量范围内的面积随着 P 含量的增加而逐渐减小, 表明 Rh 原子中更多电子被电负性大的 P 原子捕获。此外, 引入 P 在降低 E_{F} 周围 PDOS 的强度同时也改变了 d 带中心位置, 意味着价电子数减少, 而这可能会对活性中心的催化能力产生重大影响。鉴定出真正的活性中心是理解催化机理与发展更高效催化剂的重要一步, 实验结合理论计算是一种有效的途径。之前有

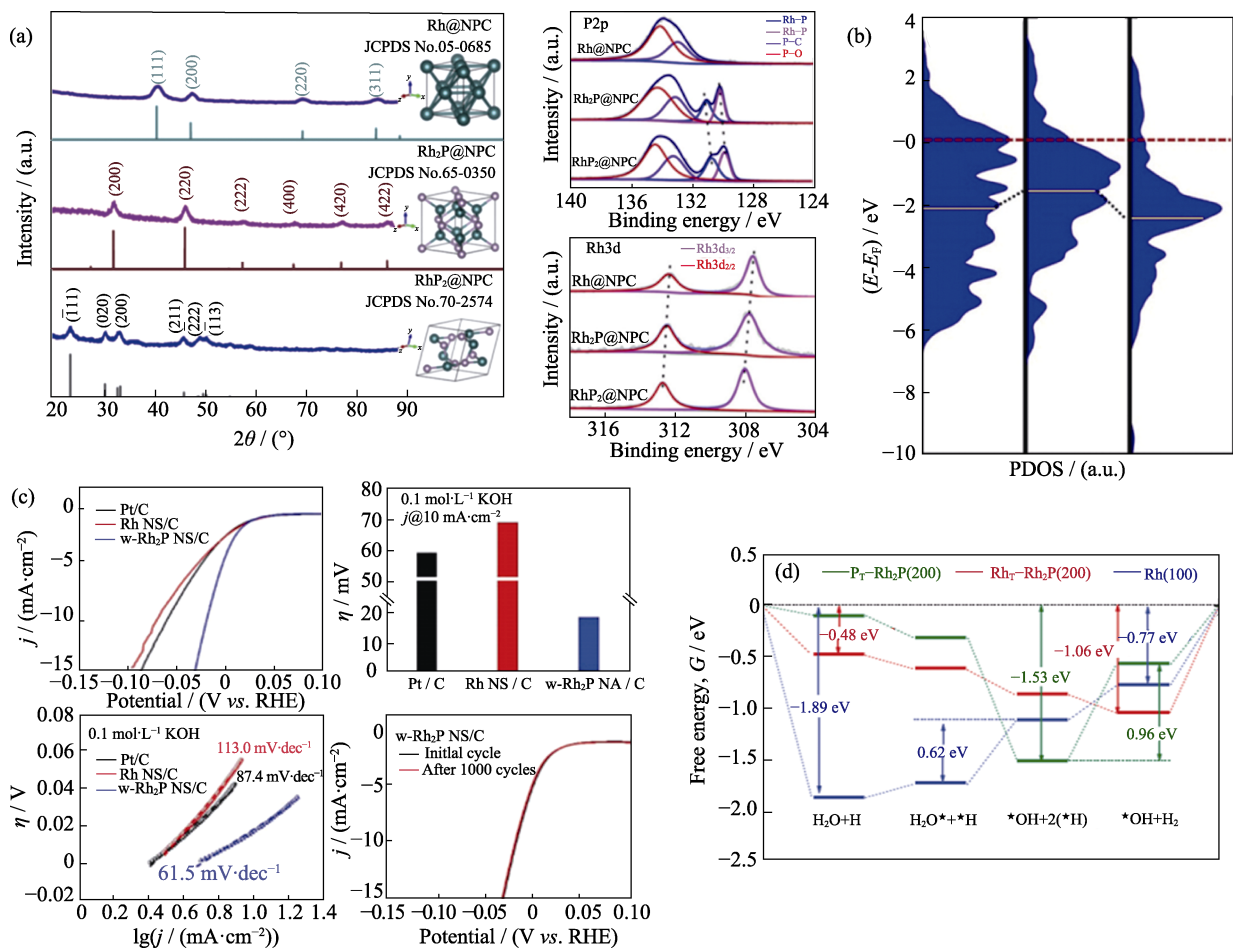


图 5 $\text{RhP}_x@\text{NPC}$ 的 XRD 图谱和 Rh3d 和 P2p 的 XPS 图谱(a), Rh(111)、 $\text{Rh}_2\text{P}(200)$ 和 $\text{RhP}_2(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 表面 Rh 原子 d 轨道上的态密度(PDOS)(b)^[65], 在 0.1 mol/L KOH 中 Pt/C、Rh NS/C 和 w- Rh_2P NS/C 的电催化性能(c), 在碱性条件下 P 端($\text{P}_T\text{-Rh}_2\text{P}(200)$)、Rh 端($\text{Rh}_T\text{-Rh}_2\text{P}(200)$)和 Rh(100)表面反应过程自由能变化(ΔG)(d)^[71]

Fig. 5 XRD patterns for $\text{RhP}_x@\text{NPC}$ and XPS spectra for the Rh3d and P2p regions of $\text{RhP}_x@\text{NPC}$ catalysts (a)^[65], partial density of states (PDOS) projected on the d orbitals of Rh atoms at the surfaces of Rh(111), $\text{Rh}_2\text{P}(200)$ and $\text{RhP}_2(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ (b) (the red dash and yellow solid lines indicate the Fermi level (E_{F}) and the location of d-bands center, respectively), electrocatalytic activities of Pt/C, Rh NS/C, and w- Rh_2P NS/C in 0.1 mol/L KOH (c), free energy pathways (ΔG) for HER of P-terminated ($\text{P}_T\text{-Rh}_2\text{P}(200)$), Rh-terminated ($\text{Rh}_T\text{-Rh}_2\text{P}(200)$), and Rh(100) surfaces, respectively, under alkaline condition (d)^[71]

研究认为, HER 过程中 P 和 M 分别为质子受体和氢化物受体中心^[42]。最近有报道指出, $\text{Rh}_2\text{P}(200)$ 晶面中, 相对于相邻两个 Rh 中间的位置, H^* 在 P 端吸附更为稳定^[37,66]。对于 RuP_2 和 Ru_2P , Ru-Ru 空心位置是最有利的 H^* 吸附位置^[44,64,67]; Re_3P_4 、 Re_2P 中 P 原子是更好的活性位点^[68]; $\text{PdP}_2(110)$ 晶面上, 催化中心在两个 Pd 原子间^[69]。值得注意的是, 当贵金属磷化物负载在碳材料上, 贵金属磷化物与碳材料载体间的耦合作用可能会暴露额外的活性位点。例如, Sun 等^[70]研究了氮掺杂碳(Nitrogen Doped Carbon, NC)负载 P 掺杂 Ag 纳米粒子用于 HER, 并结合理论计算分析了复合结构在 HER 中的表现。通过 DFT 计算发现 Ag@NC 和 P-Ag@NC 中 N 原子旁边的 C 原子是 H^* 的活性吸附位点。除了计算 ΔG_{H^*} 之外, 还应该考虑催化剂表面与 H_2O 和 OH 的结合能, 以理解在碱性溶液中的催化机理。Guo 等^[71]利用水热法合成了 Rh_2P 纳米片, 在碱性电解质中表现出超过 Pt/C 的性能(图 5(c))。通过 DFT 理论计算发现在优势晶面上, P-3p 能带的开壳层效应不仅促进了 Rh-4d 带与质子之间电荷交换作用, 而且使 P-P 轨道重叠程度增加, 可以使含 O 基团作为质子交换中心, 促进碱性介质中的 HER 过程, 如图 5(d)所示。

2.2 贵金属磷化物在电催化水分解中的结构变化

在一定的实验条件下, 贵金属磷化物, 往往会

在表面发生原位结构重构。因此, 催化剂的表面缺陷或(氢氧)氧化物将显著影响电催化性能, 特别是 OER。另一方面, 电催化剂的内在缺陷和电催化反应条件, 如 pH 等, 也起着不可忽视的作用。研究电催化剂在反应过程中的结构变化, 有利于进一步识别催化反应活性中心、理解催化反应机理。近年来报道了很多贵金属磷化物作为电催化剂, 在保持极高的活性同时可在数小时或长时间循环周期内维持结构稳定。同时很多贵金属磷化物被报道可作为高效的双功能催化剂甚至三功能催化剂, 这意味着一种贵金属磷化物可以同时为多种电催化反应提供催化活性位点^[72]。有报道指出, 某些贵金属磷化物与过渡金属磷化物 TMP(Transition Metal Phosphides)相同^[60], 在快速预活化过程中, 表面会发生原位结构重构, 特别是对 OER^[73]和 ORR^[23]。例如, Liu 等^[32]报道了由纳米碳负载的 IrP_2 、 PtP_2 、 Pd_3P 可作为三功能催化剂。以 IrP_2/NPC 为例, 通过比较 OER 和 HER 测试前后的 Ir4f XPS 图谱, 可以分析反应前后表面化学和电子状态的变化情况。如图 6(a, b)所示, Ir(III)峰积分面积从 71.9%下降到 51.2%, 而与 Ir(IV)相关的峰积分面积明显增加, 表明 IrP_2/NPC 表面 Ir 发生了部分氧化。HER 测试后 Ir(IV)积分面积从 28.1%下降到 15.5%, 而 Ir(III)的相应峰值强度明显增加, 说明 HER 过程中, Ir(IV)转变为 Ir(III), 这是一个典型的还原过程, 与此前报道一致^[48,74]。Kim

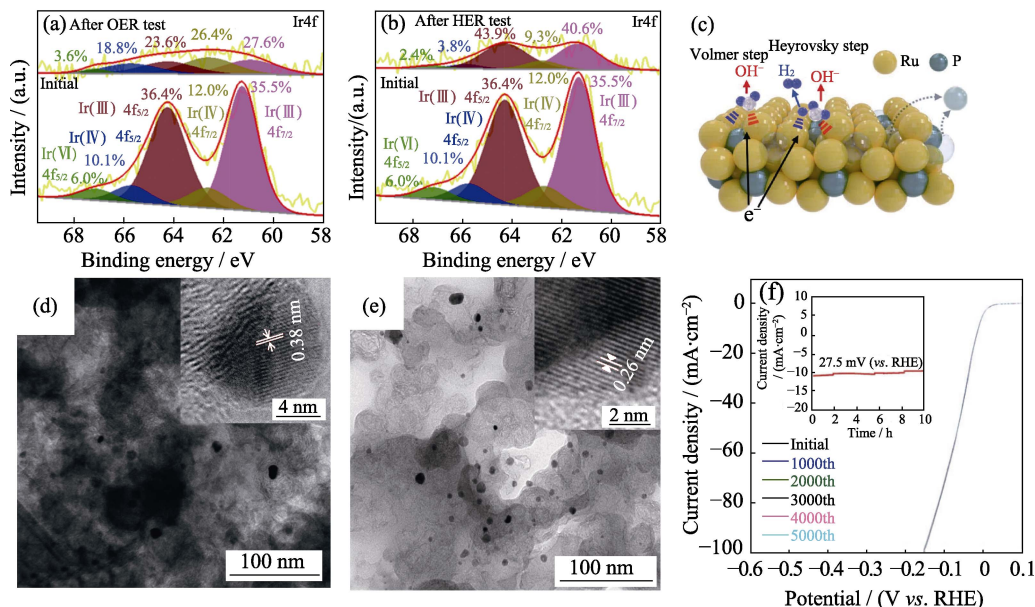


图 6 OER/HER 测试前后 IrP_2/NPC 的 Ir4f XPS 光谱图(a, b)^[32], Ru_xPNFs 在碱性环境下的 HER 原理图(c)^[75], 在 1 mol/L KOH 电解液中进行耐久性测试前(d)和测试后(e) PdP_2/CB 的 TEM、HRTEM 照片, 以及 PdP_2/CB 在 0.5 mol/L H_2SO_4 的 HER 活性(f)^[69]
Fig. 6 XPS results (a, b): Ir4f for IrP_2/NPC before and after the OER/HER tests^[32], schematic of the HER processes by Ru_xPNFs under alkaline conditions (c)^[75], TEM, HRTEM images of PdP_2/CB before durability test in 1 mol/L KOH electrolyte (d) and after durability test in 1 mol/L KOH electrolyte (e), and HER performance of PdP_2/CB in 0.5 mol/L H_2SO_4 (f)^[69]

等^[75]基于深入的 XPS 研究发现, 经过长时间稳定性测试后, P2p 峰强急剧减弱, 同时观察到明显的 RhO_x 峰, 经过分析后认为 RuP_x 在碱性电解质中表面重构的羟基化 Ru 物种是碱性 HER 的关键活性位点(图 6(c))。值得注意的是 Ru-OH 不能在酸性环境中形成, 不同的 pH 环境在很大程度上决定了 Ru-OH 的形成。类似地, Yang 等^[69]检测了 PdP_2 在 1 mol/L KOH 中经过 OER 循环前后的表面结构变化情况, 发现在 OER 催化过程中, PdP_2 @CB 表面 P 几乎完全溶解, 形成了 Pd 氧化物和氢氧化物。比较 OER 循环前后的 HRTEM 照片(图 6(d, e)), 发现反应后出现 0.26 nm 的晶面, 对应于 PdO 的(101)面, 表明 OER 测试后形成了 PdO, 同时发现体相中的 P 几乎消失, 最终形成的 Pd@OH 才是真正的 OER 活性位点。有趣的是, 根据此前的报道, 被碳包覆的磷化物颗粒, 在长达数小时循环后, 催化剂结构并未发生明显变化^[45,47]。正如 Luo 等^[48]的报告, N 掺杂多层碳壳层结构可以抑制嵌入的 RuP 纳米粒子的表面氧化。

2.3 贵金属磷化物纳米催化剂的水分解性能调控

2.3.1 结构工程

电催化剂结构设计和优化对于提高催化性能具有重要的影响。电催化剂结构与可用的活性位点的数量息息相关, 电催化剂的结构会影响表面物质浓度分布、传质和催化剂稳定性。这里主要就尺寸控制和构造多孔结构两方面对贵金属磷化物的结构与催化性能的关系进行讨论。

如前所述, 通过对合成条件的调节(如温度、时间和表面活性剂等), 可以有效地控制催化剂的尺寸。一般来说, 减小催化剂的尺寸, 尤其是到纳米尺度, 会显著改善催化活性。这归因于小尺寸带来的巨大的表面积、表面丰富的缺陷结构与晶格扭曲^[76]。将贵金属磷化物均匀分散, 并避免催化过程中发生 Ostwald 熟化是一种提高性能与稳定性的有效方法。例如, Fan 等^[77]在乙二胺处理后的石墨烯上生长席夫碱网络(Schiff-based Networks, SNW), 并将其负载均匀分散的 RuP_x 纳米粒子(图 7(a))。研究发现, 高氮含量和丰富的微孔/介孔结构的 SNW/G 为 RuP_x 纳米粒子的均匀分布提供了丰富的结合位点, 其刚性的有机网络可以防止热解过程中纳米粒子的进一步聚集。通过这种方法得到的 RuP_x /NPC 具有超小粒径分布(~1.5 nm), 并表现出优异的 HER 性能。其在酸性、中性和碱性溶液中电流密度为 $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时所需电位分别仅为 32、13 和 50 mV, 可与商业 Pt/C 媲美, 且性能优于直接生长在石墨烯上形成的

RuP_x /GO(RuP_x 的粒径为 5 nm)。Yin 等^[78]报道了一种独特的热解策略, 在 Triton X-100 存在下, 将苯胺和吡咯通过共聚制备了聚合物纳米壳, 再经过磷化和热解, 在 N,P 共掺杂碳纳米管(或其他材料)中产生高度分散的 RhP_x 纳米颗粒。图 7(b)显示通过对实验参数的调控可以获得具有高表面积的 RhP_x @NPC 球壳结构, 其在广泛的 pH 范围内对 HER 显示出较低过电位和长期耐久性。

牺牲模板法是一种构建各种多孔微纳米结构的常用方法^[79]。通常多孔结构的形成是由于前体中的某些成分被有选择地清除掉而引起的, 例如, Ling 等^[65]将牺牲模板法和热解法相结合, 制备 RhP_x 纳米粒子(NPs)和 N,P 共掺杂碳(N, P co-doped carbon, NPC)骨架组成的一系列泡沫状复合材料作为新型高效 NRR 电催化剂。如图 7(c)所示, 首先将植酸与铑交联, 同时加入三聚氰胺和 SiO_2 球, 再在 Ar 气氛下退火, 形成的 Rh_2P NPs 锚定在 N,P 双掺杂多孔碳膜上, 最后用氢氟酸刻蚀 SiO_2 球, 得到了 Rh_2P @NPC (图 7(d))。在合成过程中不加 SiO_2 球得到的样品记为 Rh_2P NPs@NPC。根据 N_2 吸附/解吸测试的结果, Rh_2P @NPC($364.5\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)比没有 SiO_2 模板的 Rh_2P NPs@NPC($92.6\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)具有更高的比表面积。除了无机材料作为模板, 还有利用有机聚合物为牺牲模板的方法。例如, Wang 等^[73]将 Pluronic F127、抗坏血酸(AA)与 H_2PtCl_6 混合, $70\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 12 h 后可以形成多孔隙的 PtNMS, 然后将 Ni 与 P 掺入形成合金 PtNiP NMS, 如图 7(e)所示。独特的结构可以赋予更多的活性中心, 从而表现出高效的 HER 与 OER 活性。

2.3.2 相变调节

不同的 M 与 P 的化学计量比会导致明显的结构变化和电子环境的差异, 对电催化性能也会产生影响, 研究贵金属磷化物的结构对电催化活性的影响有助于指导未来催化剂的设计。通常认为, 富磷 TMP 的 HER 性能优于富金属 TMP。例如, Liu 等^[80]利用液相的方法制备了一系列单分散的磷化镍纳米晶体, 包括 Ni_5P_4 、 Ni_2P 和 Ni_{12}P_5 。测试结果发现, 这些纳米晶体对 HER 的电催化活性遵循以下顺序: $\text{Ni}_5\text{P}_4 > \text{Ni}_2\text{P} > \text{Ni}_{12}\text{P}_5$ 。由于 Ni 具有较高的正电荷和较强的 P 聚集效应, 富磷 Ni_5P_4 显示出更好的性能。然而贵金属磷化物催化剂对 HER 显示出不同的规律, 从实验和理论计算结果可见, 缺磷相往往比富磷的 MP 表现出更好的 HER 活性。例如, Peng 等^[44]采用简单可控的热分解方法合成了纯 RuP 和 RuP_2 (图 8(a)), 发现 RuP_x 在所有 pH 范围内的性能随着磷含量减少

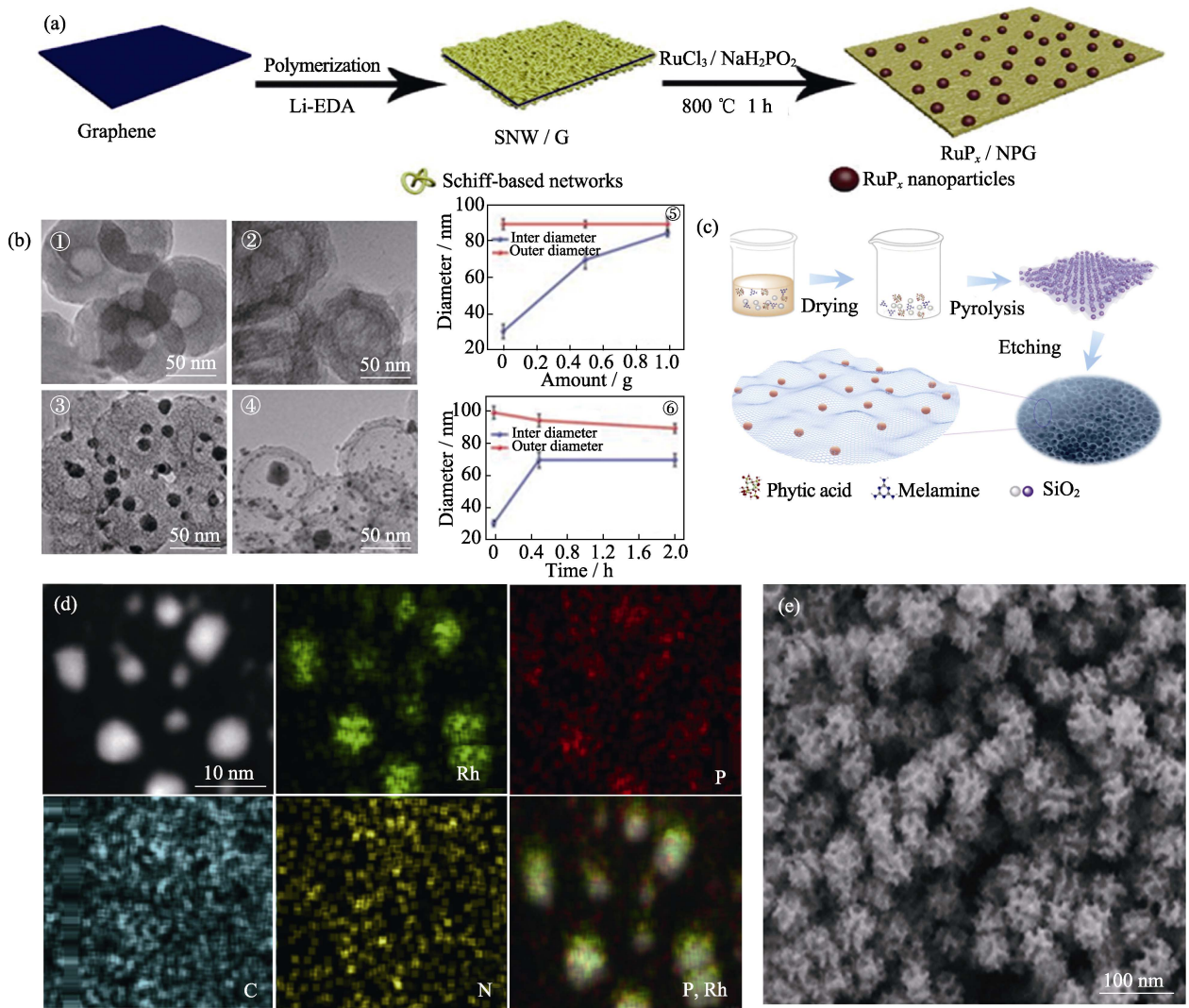


图 7 RuP_x/NPG 催化剂的合成和结构示意图(a)^[77], NC、NPC、Rh@NC、 $RhP_x@NPC$ 纳米壳的 TEM 照片(b)^[78], $Rh_2P@NPC$ 和 $RhP_2@NPC$ 的合成和结构示意图(c)^[65], $Rh_2P@NPC$ 的 TEM 照片和元素分布图(d)^[65], PtNiP-MNs 的 SEM 照片(e)^[73]

Fig. 7 Schematic illustration of the synthesis and structure of the RuP_x/NPG electrocatalyst (a)^[77], TEM images of NC, NPC, Rh@NC, and $RhP_x@NPC$ nanoshells (b)^[78], schematic illustration of the synthesis and structure of $Rh_2P@NPC$ and $RhP_2@NPC$ (c)^[65], TEM image and EDS elemental mapping of Rh, P, C, and N for $RhP_2@NPC$ (d), and SEM image of the PtNiP-MNs (e)^[73]

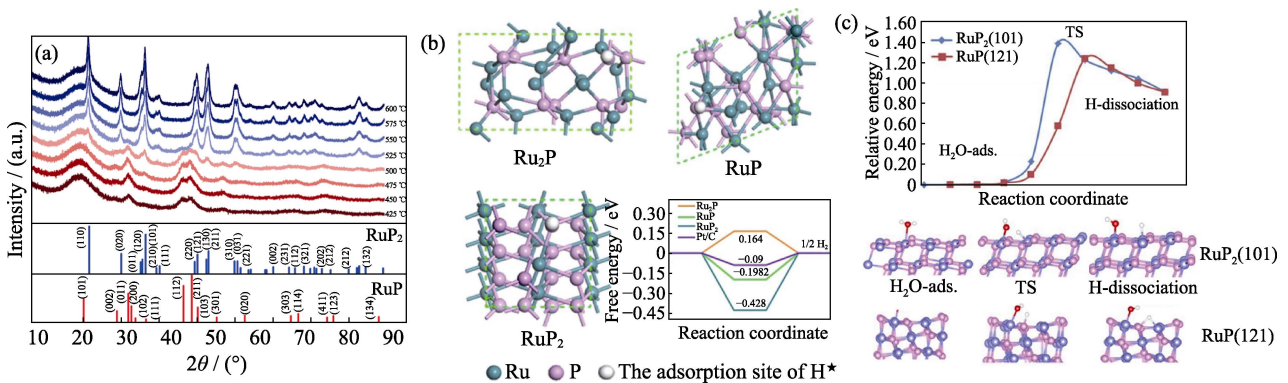


图 8 不同温度合成 RuP_x 的 XRD 图谱(a)^[44], DFT 计算中使用的理论模型以及在这些模型的表面 H^* 的吸附位置, Ru_2P 、 RuP 和 RuP_2 在平衡势下的 HER 自由能(b)^[46], $RuP(121)$ 和 $Ru_2P(101)$ 晶面水离解途径和势垒(c)^[54]

Fig. 8 XRD patterns of RuP_x synthesized at different temperatures (a)^[44], theoretical models used in DFT calculations and adopted adsorption sites of H^* on the surface of these models, calculated free-energy diagram of HER at equilibrium potential for Ru_2P , RuP , and RuP_2 (b)^[46], the calculated water dissociation barrier and water dissociation pathway for $RuP(121)$ and $Ru_2P(101)$ surfaces (c)^[54]

而明显提高。Liu 等^[46]研究了 P 含量对 Ru 磷化物 HER 活性的影响, 提出了一种磷化 Ru 纳米粒子得到 RuP_x 的方法, 合成了石墨烯负载的 Ru_2P 、 RuP 和 RuP_2 。电化学测试表明, Ru_2P 显示出最高的本征 HER 活性, 在酸性介质中电流密度为 $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时所需过电位为 18 mV。DFT 计算结果表明, Ru_2P 的 ΔG_{H^*} 值为 0.164 eV, 略高于活性最高的催化剂 Pt (ΔG_{H^*} 大约 0.09 eV), 但低于 RuP (0.198 eV) 和 RuP_2 (0.428 eV), 表明 Ru_2P 比 RuP 和 RuP_2 具有更高的电催化性能, 这与实验结果相符。同时, H 原子在 Ru_2P 表面的优势吸附位置是 Ru 原子而不是 P 原子, 富金属相的 Ru_2P 可以为 HER 提供更多的 Ru 位点 (图 8(b))。

近期, Zhang 等^[54]通过 DFT 计算指出 $\text{RuP}(121)$ 、 $\text{RuP}(012)$ 、 $\text{RuP}(021)$ 、 $\text{RuP}(120)$ 、 $\text{RuP}(002)$ 和 $\text{RuP}(111)$ 表现出的 ΔG_{H^*} 接近零, 预测了 RuP 、 RuP_2 暴露晶面对 HER 活性的影响。实际上, 虽然 RuP_2 某些晶面确实表现出更佳的 ΔG_{H^*} , 但基于各个暴露晶面的比例计算, 它们对整体 HER 性能的贡献并不占主导地位。两种磷化物材料的电子分布不同可以解释 RuP 和 RuP_2 的 HER 活性之间的差异。此外, 在碱性介质中电催化 HER 的性能还取决于 H_2O 解离的活化能, 如图 8(c) 所示, RuP_2 和 RuP 的活化势垒分别为 1.42 和 1.20 eV, 这表明 RuP 对 H_2O 解离的第一步更有利。Hu 等^[81]观测到 $\text{Ru}_2\text{P}/\text{RGO}-20$ 在碱性电解质中的活性甚至优于酸性溶液, 说明 Ru 能够有效地解离水并促进随后的氢吸附和重组。

2.3.3 界面工程

合理设计多组分非均质结构与组成是获得具有显著增强活性的电催化剂的另外一种有效方法。不同组分/相发生接触的界面中的物理化学性质与本体显著不同^[82], 这种多组分杂化电催化剂通常表现出很强的界面相互作用, 从而提高电导率, 优化吸附能。界面相互作用, 主要包括电子耦合效应和界面协同效应。

电子耦合效应, 可以触发电子在异质界面上的重新分布。通过调节界面结构, 可以增强材料的导电性和对反应中间体的最佳吸附能^[83]。Hu 等^[59]合成了一种 $\text{Ru}-\text{Ru}_2\text{P}$ 纳米粒子嵌入 N/P 双掺杂碳基体中的电催化剂 ($\text{Ru}-\text{Ru}_2\text{P}/\text{NPC}$, 图 9(a, b))。实验证明 $\text{Ru}-\text{Ru}_2\text{P}/\text{NPC}$ 在 0.5 mol/L H_2SO_4 中性能优异, 并在高电流密度下表现出长时间的稳定性。如图 9(c) 所示, 当电流密度为 $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时只有 42 mV 的低过电位, 远低于 $\text{Ru}_2\text{P}/\text{C}$ (98 mV) 和 Ru/C (150 mV), 说明 Ru 和 Ru_2P 异质结构起着重要的作用。通过理

论计算发现, Ru 的 ΔG_{H^*} 为 0.22 eV, Ru_2P 的 ΔG_{H^*} 为 0.13 eV, 均大于 $\text{Ru}-\text{Ru}_2\text{P}$ 异质结的 ΔG_{H^*} 。无论氢吸附在 $\text{Ru}-\text{Ru}_2\text{P}$ 异质结的 Ru 部分还是吸附在 Ru_2P 部分, ΔG_{H^*} 均急剧下降 (0.06 和 -0.08 eV), 表明 $\text{Ru}-\text{Ru}_2\text{P}$ 异质结界面附近 H^* 吸附/解吸性能有了显著改善。

在碱性条件下质子的浓度低, 水解离反应是 HER 动力学迟缓的主要原因。Cai 等^[40]采用高压磷化策略, 原位生长了具有明确 Ru/ Ru_2P 界面的纳米粒子, 并用于碱性 HER 研究, 如图 9(d, e) 所示。实验证明轻度磷化的 Ru/ Ru_2P 显示出优于纯 RuP_2 催化剂的 HER 活性, 甚至具有比 Pt 更好的碱性 HER 活性 (图 9(f))。这主要源于 Ru 可以加快水解离形成吸附- $\text{OH}^{[84]}$, 并为 Ru_2P 表面提供电子, 所带来的耦合效应增强了碱性环境 HER 活性。

除此之外, 还可以在核-壳结构上实现界面电子耦合效应。例如, Liu 等^[85]开发一种固-液相结合的化学方法 (图 9(g)), 制备空心的 $\text{Ru}-\text{RuP}_x-\text{Co}_x\text{P}$ 多元催化剂用于 OER。通过 XRD、XPS 和线扫描电子能量损失谱 (EELS) 等分析手段证明, 原位引入 Ru 后, Ru 和 Co 原子表现出强的电子转移, 导致表面原子的重新分布, 使 Co_2P 不稳定的表面转变为 $\text{Ru}-\text{RuP}_x-\text{Co}_x\text{P}$ 复合结构。在 OER 过程中, 表面上的 Ru 和 Co 在高电势下被部分氧化为 RuO_2 和 CoOOH , 形成 Ru/RuO_2 和 $\text{Co}_x\text{P}/\text{CoOOH}$ 核-壳结构作为实际的表面活性位点。DFT 计算表明这种异质结构能有效减小 O^* 到 OOH^* 的势垒, 同时提高载流子浓度, 提高 OER 活性 (图 9(h))。

除了异相组分界面间会发生电子耦合作用与协同作用外, 基底与负载材料之间也存在相同的作用。催化过程中, 它们一方面充当负载催化剂的载体, 提高其表面积, 以实现高活性和低成本。另一方面载体和负载材料之间也可以发生一定程度的电荷转移, 进而调变中间体的能带中心位置, 这种相互作用可以在一定程度上提高其催化活性^[86]。黑磷 (Black Phosphorus, BP) 作为一种新兴材料, 具有高的载流子迁移率、可调节的带隙和高度各向异性等特征^[87], 常被用作载体材料。例如, Yu 等^[88]发现将黑磷与铂 (Pt) 复合后, 通过合理控制 Pt/P 的比例, 可以使经过 BP 活化的 Pt 催化剂的 HER 活性提高 3.5 倍。XPS 证实通过改变 BP 数量可以显著影响 Pt 的电子结构, 如图 10(a, b) 所示。理论计算表明 21% 的 Pt-P 含量样品具有最优的 HER 性能 (图 10(c)), 与实验测试结果相符合。近期, Ao 等^[89]通过原位生长方法制备了磷化钨/ C_3N_4 复合材料光催化剂, 在

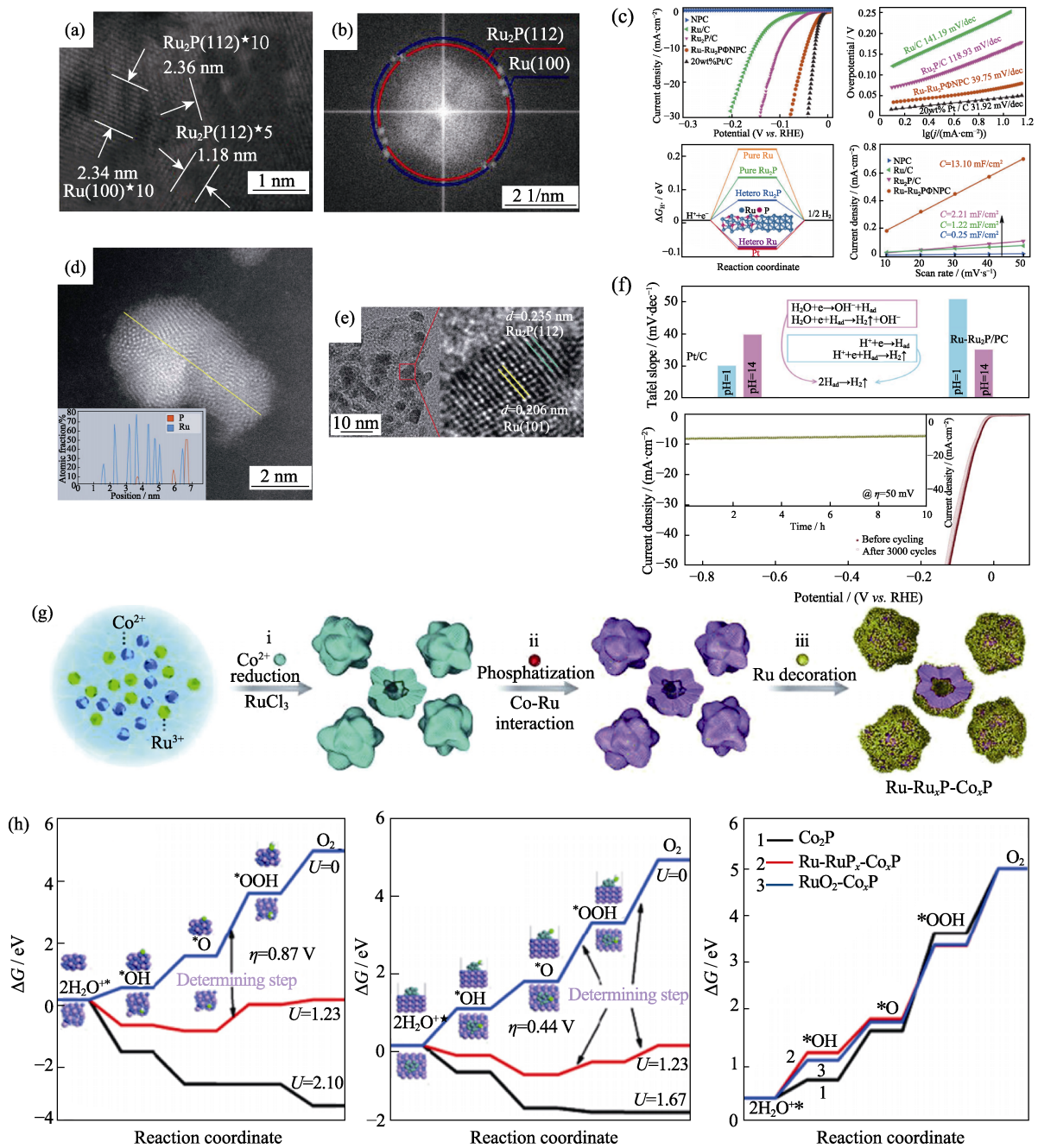


图 9 Ru-Ru₂PΦNPC 的 HRTEM 照片(a)和 FFT 图像(b), Ru-Ru₂PΦNPC、Ru/C、Ru₂P/C、NPC 和 20wt%Pt/C 在 0.5 mol/L H₂SO₄ 中的性能(c)^[59], Ru-Ru₂P/PC 的 HAADF-STEM(d)和 HRTEM(e)照片, Ru-Ru₂P/PC 和 Pt/C 催化剂 Tafel 斜率与 pH 关系及循环稳定性 (f)^[40], 空心 Ru-Ru_xP-Co_xP 多面体的合成过程示意图(g), Co₂P 和 Ru-Ru_xP-Co_xP 模型表面不同电位下 OER 过程 Gibbs 自由能(h)^[85]。 Fig. 9 HRTEM (a) and FFT (b) images of Ru-Ru₂PΦNPC, HER performance of Ru-Ru₂PΦNPC, Ru/C, Ru₂P/C, NPC, and 20wt% Pt/C, ΔG_{H^*} calculated at the equilibrium potential of different models (c)^[59], high-resolution HAADF-STEM(d) and HRTEM (e) images of a Ru-Ru₂P nanoparticle, pH dependences of the Tafel slopes of the Ru-Ru₂P/PC and Pt/C catalysts, cyclic stability of the Ru-Ru₂P/PC (f)^[40], schematic illustration of a formation process for the hollow Ru-Ru_xP-Co_xP polyhedra (g), Gibbs free energy diagram for the OER at different potentials on the surface of Co₂P and Ru-Ru_xP-Co_xP models (h)^[85]

可见光照射下显示出高效的产氢速率。最佳 H₂ 释放速率达到 2110 μmol·h⁻¹·g⁻¹, 比 g-C₃N₄ 增加了 113.4 倍, 主要归结于强异质界面间的相互作用, 使基底的电子转移到磷化物中, 抑制了电子-空穴对的重组, 如图 10(d)所示。Dong 等^[90]也发现 RhP_x 和 g-C₃N₄ 之间存在强异质界面相互作用。实验表明,

RhP_x/g-C₃N₄-5%在保持高活性的同时可以保持稳定的光催化产 H₂ 超过 25 个循环(总共 100 h), 表明它具有优越的可重复使用性(图 10(d))。

2.3.4 引入纳米碳

纳米碳材料(CNT 或石墨烯等)不仅可以促进与载体间的电子转移, 还能提供大的比表面积, 暴露

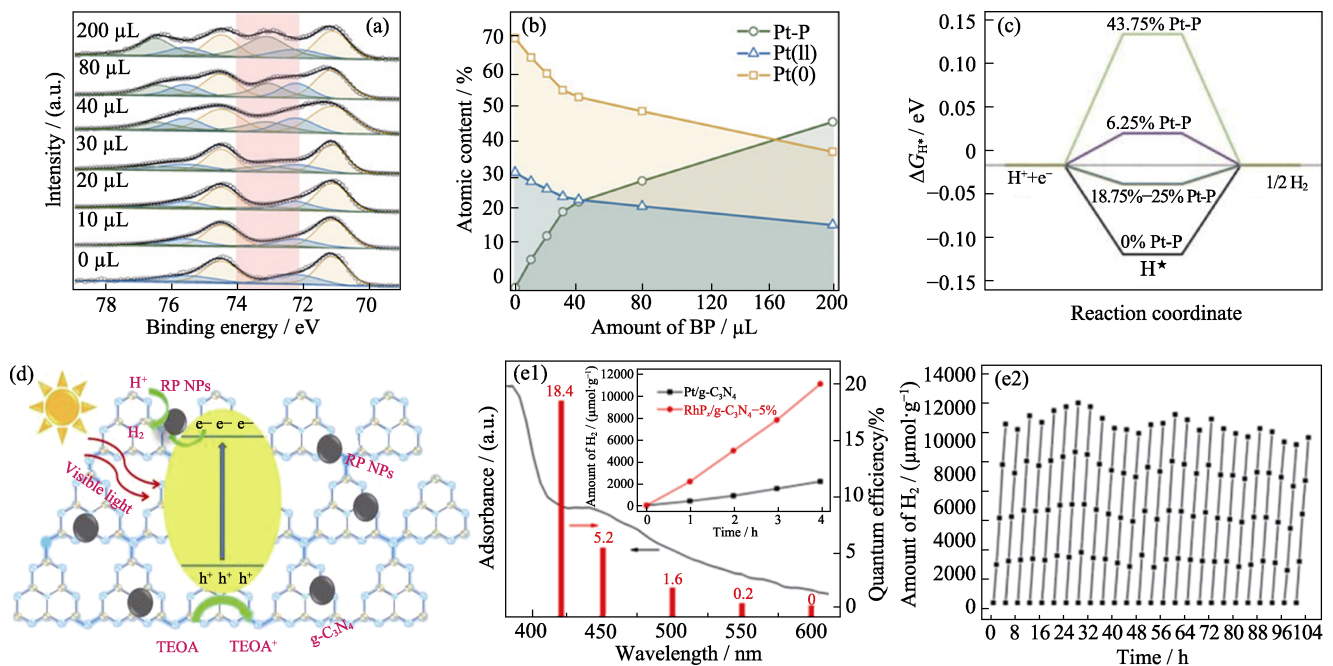


图 10 不同 BP 含量的 BPed-Pt/GR XPS Pt4f 光谱(a), PtNP 的化学态随 BP 含量变化(b), 不同 Pt-P 含量体系中的 ΔG_{H^*} (c)^[88], 0.1%-RP/g-CN 的光催化析氢机理(d)^[89], Pt/g-C₃N₄ 和 RhP_x/g-C₃N₄-5% 产氢曲线(e1, e2)^[90]

Fig. 10 Pt4f core level of BPed Pt/GR with different amounts of BP (a), chemical state contents of the PtNPs as a function of BP adding amount (b), free energy diagram for HER with different Pt-P contents with ΔG_{H^*} in each system (c)^[88], proposed photocatalytic mechanism of 0.1%-RP/g-CN for H₂ evolution (d)^[89], kinetics curves of H₂ production over Pt/g-C₃N₄ and RhP_x/g-C₃N₄-5%, cyclic running kinetics curves of H₂ production over RhP_x/g-C₃N₄-5% (e1, e2)^[90]

更多催化活性位点, 同时在酸性和碱性介质中具有良好的稳定性^[91]。因此, 纳米碳材料常被用作支撑或保护材料, 可作为贵金属磷化物的理想载体。

通常, 纳米级催化剂具有较高的表面能, 并且在制备或电化学测试过程中易于聚集, 从而降低催化活性^[92]。将纳米催化剂颗粒(例如金属磷化物)包覆在多孔碳中, 是一种有效防止纳米颗粒聚集的策略^[78]。金属磷化物与碳壳的强相互作用增强了催化剂的活性, 同时还能有效防止电催化过程中的腐蚀, 大幅度提高催化剂的稳定性。Li 等^[51]利用植酸与金属盐交联为前体, 通过简易的一步热解, 成功得到了 N 掺杂碳(NC)包覆 Rh₂P 纳米粒子(Rh₂P@NC)。TEM 照片显示了 Rh₂P 与碳基体之间的核-壳结构(图 11(a~c))。如图 11(e)所示, Rh₂P@NC 得益于独特的核-壳结构, 表现出优异的稳定性。此外, 将碳材料与金属磷化物结合后, 往往显示出更大的比表面积, 这意味着暴露更多的表面原子。Liu 等^[31]报道的碳负载磷化铈和磷化钨(Rh_xP/NPC 和 RuP/NPC)的比表面积分别为 1473.6 和 1754.8 m²·g⁻¹, 比 Pt/C (138.6 m²·g⁻¹)高出一个数量级, 且 Rh_xP/NPC 和 RuP/NPC 都显示出高度亲水性。

除了保护作用外, 最近研究表明, 纳米碳和贵金属磷化物之间存在电子相互作用。电荷转移可以

平衡碳物质与体相之间的费米能级, 影响材料内部的电荷密度和分布。Hu 等^[81]报道的在还原氧化石墨烯纳米片上生长的超细磷化钨纳米粒子(Ru₂P/RGO-20)是一种高效的 HER 催化剂, 在酸性和碱性条件下电流密度为 10 mA·cm⁻²时, 过电位分别为 22 和 13 mV, 优于商用 Pt/C(图 11(e))。对 Ru₂P(112)表面 DFT 计算显示, Ru-Ru-Ru 空位是最有利的氢吸附点, ΔG_{H^*} 为 0.31 eV。当 Ru₂P 与 RGO 结合时, 部分电子从 Ru 转移到碳表面 sp² 轨道, 此时 H 吸附在 Ru 原子顶部的 ΔG_{H^*} 值为 0.058 eV, 这表明 RGO 可以削弱 Ru 的吸附能力, 从而使 ΔG_{H^*} 接近于零(图 11(f))。Mu 等^[93]也观察到了掺杂碳对 RuP₂ 的促进作用, 在 RuP₂ 与 NPC 耦合后, 杂化体的电荷密度以表观电子转移的形式从导电 NPC 转移到 RuP₂, 导致电子富集。电子的局域积累导致 RuP₂@NPC 的价带和导带向下移动, 因此费米能级穿过导带, 导电性质发生转变, 从而确保了电子快速的转移(图 11(g))。纯 RuP₂ 与 RuP₂@NPC 之间密度差异表明后者的电子迁移率增强, 这对电催化 HER 的活性具有重要意义。Wang 等^[94]也得到了相似的结论, 当 OsP₂ 与 NPC 复合时, 导电 NPC 与 OsP₂ 之间存在明显的电荷转移, 导致 OsP₂ 层具有丰富的负电荷, 这与 XPS 的结果是一致的。总之,

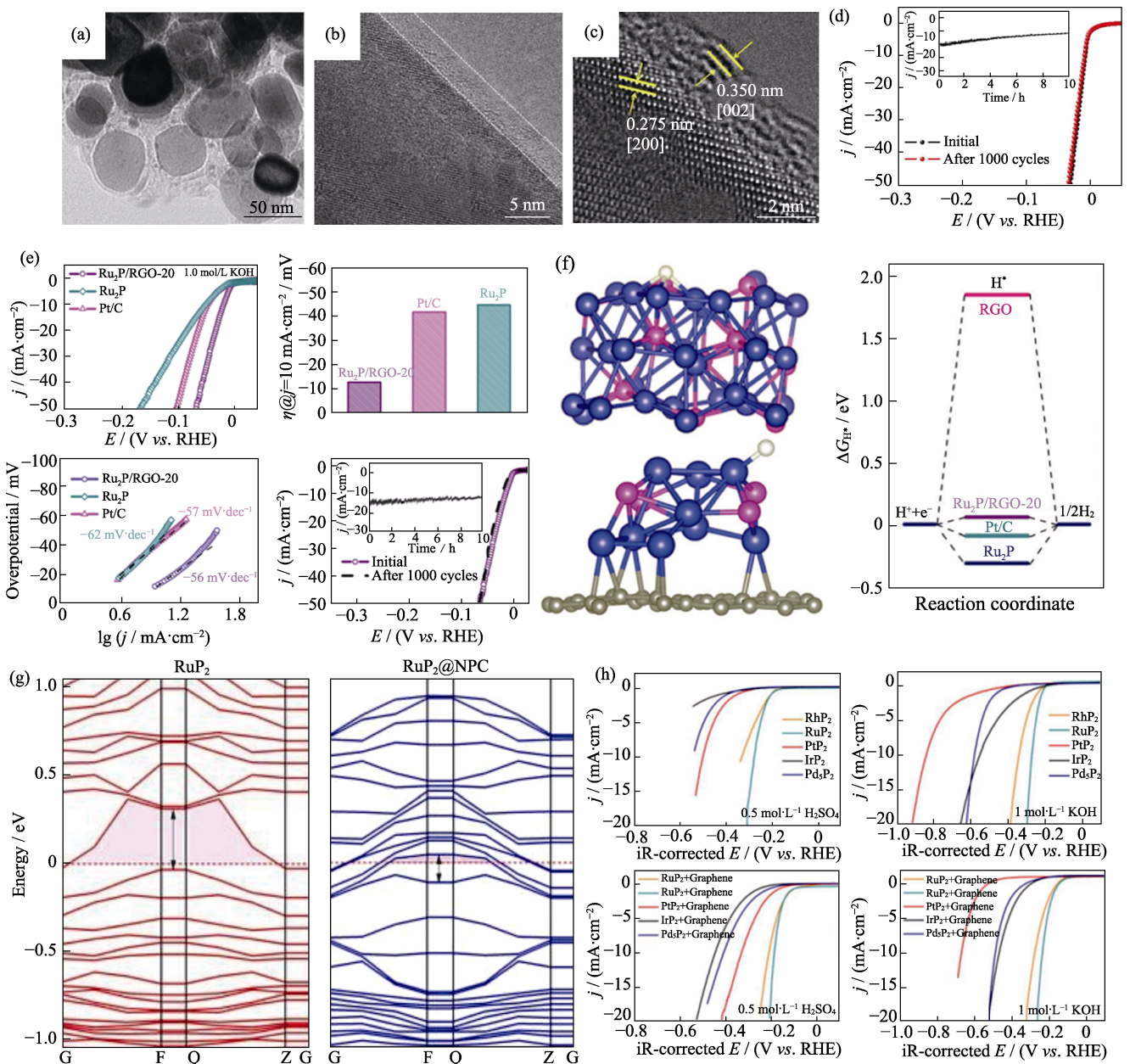


图 11 $\text{Rh}_2\text{P}@NC$ 的 TEM(a, b) 和 HRTEM(c) 照片, $\text{Rh}_2\text{P}@NC$ 的 HER 稳定性测试(d)^[51], $\text{Ru}_2\text{P}/\text{RGO}-20$ 、 Ru_2P 和 Pt/C 在 1.0 mol/L KOH 中的 HER 性能(e), RGO、 Ru_2P 、Pt 和 $\text{Ru}_2\text{P}/\text{RGO}-20$ 的 HER 自由能图(f)^[81], RuP_2 和 $\text{RuP}_2@NPC$ 的能带结构(g)^[93], 纯金属磷化物 and 不同金属磷化物与石墨烯的物理混合物在 0.5 mol/L H_2SO_4 和 1 mol/L KOH 中的极化曲线(h)^[45]

Fig. 11 TEM (a,b), and HRTEM (c) images of $\text{Rh}_2\text{P}@NC$, polarization curves for $\text{Rh}_2\text{P}@NC$ (initial and after 1000 CV scanning) and time-dependent current density curve for $\text{Rh}_2\text{P}@NC$ under static overpotential of 20 mV for 10 h (d)^[51], electrocatalytic properties for the HER in 1.0 mol/L KOH of $\text{Ru}_2\text{P}/\text{RGO}-20$, Ru_2P and Pt/C (e), free-energy diagram of the HER for RGO, Ru_2P , Pt and $\text{Ru}_2\text{P}/\text{RGO}-20$ (f)^[81], band structure of pure RuP_2 (left) and $\text{RuP}_2@NPC$ hybrid (right) (g)^[93], HER polarization curves of the pure metal phosphides and the physical mixture of different metal phosphides and graphene in 0.5 mol/L H_2SO_4 and 1 mol/L KOH (h)^[45]

上述研究证明适当的碳材料可以对块体材料的电子结构进行很大程度的修饰, 在活性物质表面富集电子会增加费米能级附近的 DOS 并降低功函, 这将有效增强催化活性。Zhou 等^[45]通过设计对比实验, 发现纯金属磷化物(MP_x)和不同金属磷化物与石墨烯的物理混合物($\text{MP}_x+\text{Graphene}$)在酸性和碱性条件下均表现出较差的 HER 活性, 其中石墨烯只是提高混合物的导电性。而有碳层包覆的磷化($\text{MP}_x@NPC$)

展示出更高的电催化活性, 且活性趋势变化明显不同于石墨烯和金属磷化物的物理混合物, 显然 $\text{MP}_x@NPC$ 的高 HER 活性是由于核-壳结构的强耦合效应所致, 与先前报道相符^[32,53]。

此外, 当磷化物与载体发生耦合作用时, 可能会暴露额外的活性位点。Mu 等^[95]发现 $\text{IrP}_2@NC$ 与 $\text{RhP}_2@NC$ 中的 N-C 键可能是额外的活性位点。杂原子 P、N、O 对石墨烯掺杂引起的一些缺陷或基

团本身就是 HER、OER 活性中心引起^[95]。大部分贵金属磷化物与杂原子掺杂的碳结合使用,可以显著提高电催化性能,对于不同的贵金属磷化物,内核与碳壳表面的电子转移情况有很大不同,需要借助高级表征和 DFT 计算来进一步深入研究。

2.3.5 与过渡金属结合

除了上述方法,还有一种有效的策略是贵金属与其他过渡金属结合,形成双金属或多金属基纳米结构。通常是将磷和具有丰富的价电子的廉价金属元素引入贵金属基纳米结构中。根据贵金属原子存在形式可以分成两类:贵金属原子与过渡金属原子相连,贵金属组分呈现局部金属排布或非晶结构^[23,73,96];贵金属取代过渡金属位置,与磷配位,过渡金属作为骨架起着稳定结构的作用^[97]。

Chen 等^[98]利用水热法在泡沫镍上生长了含有 Ru 前体的 Mn/Fe MOF(MnFe PBA),低温固相磷化后得到 Ru 改性的复合催化剂(Ru-MnFeP/NF),作为 HER、OER 双功能催化剂具有出色的活性与稳定性(图 12(a))。研究发现 Ru 与磷化物间存在电荷转移,电子聚集在 Ru 位点,DFT 计算表明 Ru 负载在 Fe₂P 或 Mn₂P 上时,能有效降低 ΔG_{H^*} (图 12(b))。Li 等^[96]报道了 Ru 掺杂的 MOF 衍生的 Ru/Co_xP@NC 催化剂,与 Co_xP@NC 相比,前者表现出高效的电催化活性和对 HER 的长期稳定性。

He 等^[99]对 NiFe-P 纳米片进行 Ru 掺杂,XPS 结果表明,Fe2p, Ni2p 和 P2p 的结合能均正向移动,这归因于电子转移能力提高及能垒减少(图 12(c))。同时理论研究证明,Ru 的掺杂不仅提供了新的活性位

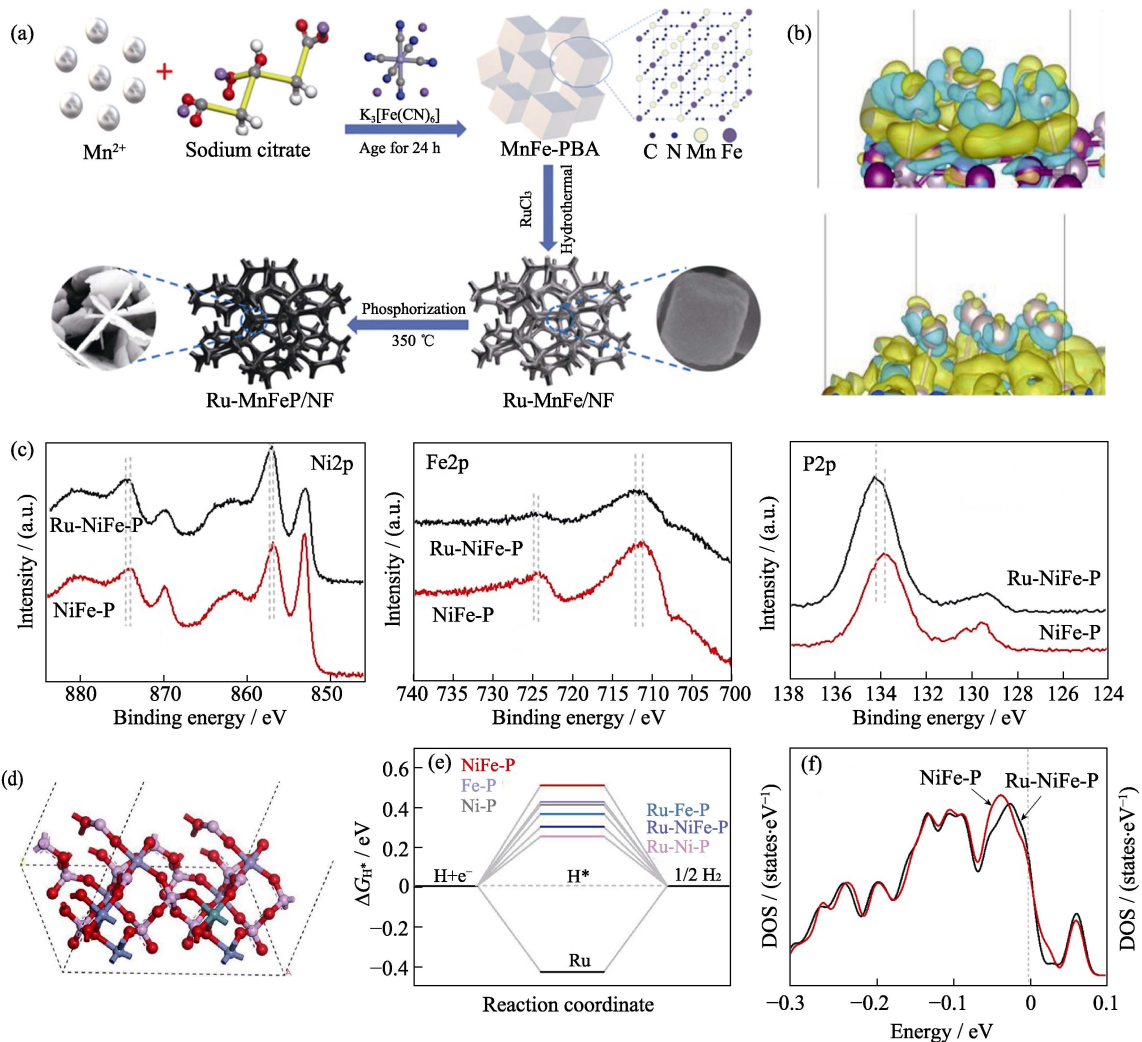


图 12 Ru-MnFeP/NF 催化剂制备示意图(a), Fe₂P-Ru 和 Mn₂P-Ru 结构的电荷分布(b)^[98], Ru-NiFe-P 和 NiFe-P 的 XPS 谱图(c), Ru-NiFe-P 的吸收模型表面(d), 平衡电势下计算的 ΔG_{H^*} (e), Ru-NiFe-P 和 NiFe-P 的总态密度(f)^[99]

Fig. 12 Schematic illustration of the fabrication of Ru-MnFeP/NF catalysts (a), calculated charge density differences of Fe₂P-Ru and Mn₂P-Ru structures (b)^[98], high-resolution XPS spectra of Ni2p, Fe2p and P2p in the Ru-NiFe-P and the NiFe-P (c), the absorption modeled surfaces of Ru-NiFe-P (d), calculated ΔG_{H^*} for Ru-NiFe-P, NiFe-P, Ru-Ni-P, Ni-P, Ru-Fe-P and Fe-P (e), total density of states of Ru-NiFe-P and NiFe-P (f)^[99]

点(Ru 位点), 而且还增强了原始位点(P 位点)的活性, 从而减弱了催化剂表面对 H^* 的强烈吸附(图 12(d~f))。

3 同步辐射 X 射线吸收谱表征

X 射线吸收光谱(XAS), 即 X 射线吸收精细结构光谱(XAFS), 是利用 X 射线入射前后信号变化来分析材料元素组成、电子态及微观结构等信息的谱学手段, 对局部原子结构和化学环境敏感^[100]。XAS 可分为 X 射线吸收近边结构(X-ray Absorption Near-edge Structure, XANES)和扩展 X 射线精细吸收结构(Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)。XANES 对应吸收边前约 10 eV 到边后 50 eV 的区域, EXAFS 对应从吸收边高能侧大约 30 或 50 eV 开始直到边后近 1000 eV 的区域^[101]。在催化领域, XAFS 是基于同步辐射的各种表征手段中应用范围最广泛的一种, 在物质结构表征、理化性能解释等方面发挥着越来越重要的作用。

通过 XANES 可以获得中心原子的氧化态等信

息。对 EXAFS 曲线进行拟合, 可以获得中心原子的配位环境信息, 包括周围原子的种类、键长、配位数和无序度等^[102]。这些信息对于理解电催化性能至关重要, 并且可以为进一步设计高效的催化剂提供指导。例如, Guo 等^[103]报道了利用 PH_3 和贵金属之间强路易斯酸碱对相互作用, 在低温(400 °C)条件下可有效地将负载在 $g-C_3N_4$ 纳米片上的 Pd 纳米颗粒(PdNP-CN)转变为稳定的磷配位 Pd-P₂ 单原子形态(PdPSA-CN), 如图 13(a~f)所示。为了确认磷化处理中 Pd 物种的结构演化, 他们利用 XAFS 研究各个反应阶段 Pd 的配位结构变化情况。他们首先通过 XANES 确认形成的是罕见的富电子 Pd-P₂ 构型(图 13(g))。如图 13(h)所示, 傅里叶变换后的 EXAFS 显示 PdPSA-CN 中主要峰位于 0.18 nm 附近, 可以归于 Pd-P 键, 而 PdNP-CN 中 0.245 nm 处的峰值对应于 PdNPs 中的 Pd-Pd 键。此外, 在第一次磷化处理过程中, Pd-Pd 的配位数从 8.01 变为 2.10。同时, PdPNP-CN 中也形成了部分 Pd-P/N 键。随着进一步的磷化, Pd-Pd 的配位数减少到大约 1.31, Pd-P 的配位数增加到 2.22。有趣的是, 相同方法得到的

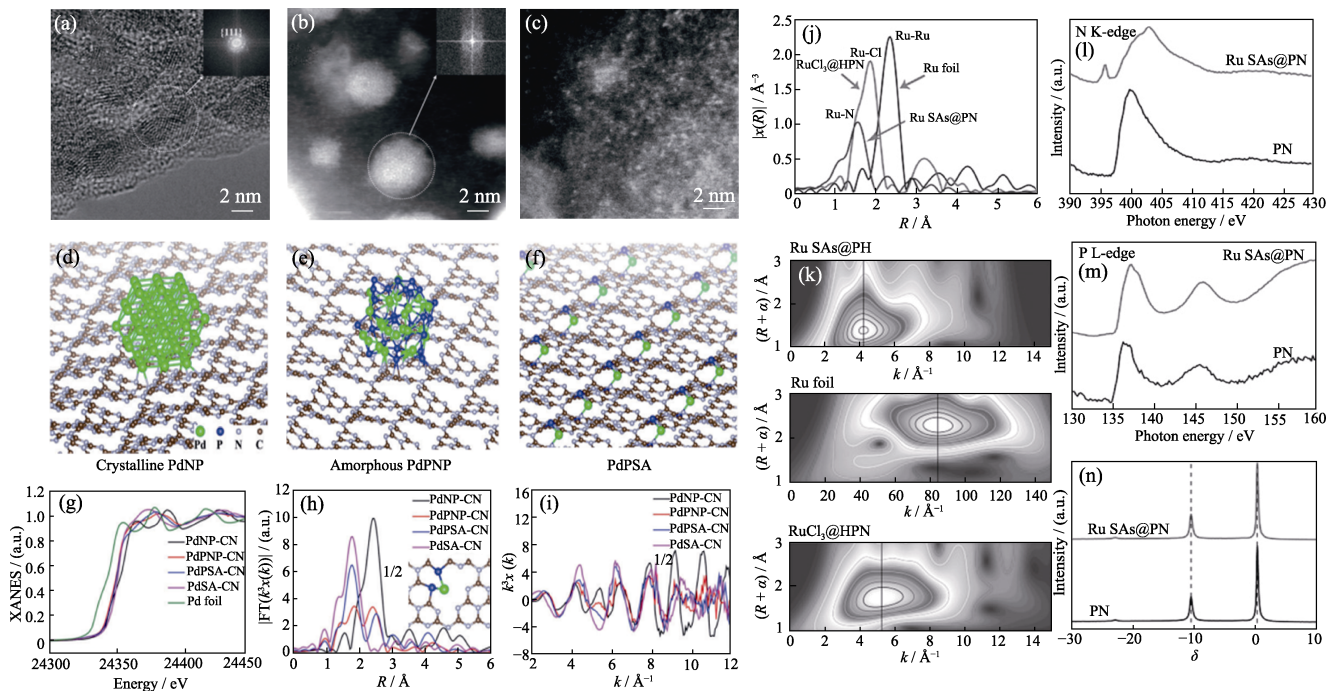


图 13 PdNP-CN 的 HRTEM 照片(a), PdPNP-CN(b)和 PdPSA-CN(c)的 HAADF-STEM 照片, PdNP-CN(d)、PdPNP-CN(e)和 PdPSA-CN(f)的几何结构, Pd K 边 XANES 光谱图(g), EXAFS 在 R (h)和 k (i)空间对应的 k^3 加权傅里叶变换谱图^[103], $RuCl_3@HPN$ 和 $Ru\ SAs@PN$ 的 EXAFS 光谱图(j), $Ru\ SAs@PN$ 、 Ru 箔和 $RuCl_3@HPN$ 的小波变换谱(k), N 的 K 边(l)、P 的 L 边(m)NEXAFS 光谱图, PN 和 $Ru\ SAs@PN$ 的质子去耦 ^{31}P 固态 MAS NMR 谱图(n)^[104]

Fig. 13 HRTEM image of PdNP-CN (a), HAADF-STEM images of PdPNP-CN (b) and PdPSA-CN (c), the geometry structures of PdNP-CN (d), PdPNP-CN (e) and PdPSA-CN (f), Pd K-edge XANES spectra (g) and the corresponding k^3 -weighted FT spectra at R (h) and k (i) space^[103], EXAFS spectra (j) of $RuCl_3@HPN$ and $Ru\ SAs@PN$, wavelet transform (k) of $Ru\ SAs@PN$, Ru foil, and $RuCl_3@HPN$ samples, N K edge (l) and P L edge (m) NEXAFS spectra, ^{31}P solid state MAS NMR spectra at room temperature using a direct acquisition with proton decoupling of PN and $Ru\ SAs@PN$ (n)^[104]

(1 Å=0.1 nm)

RuPSA-CN、RhPSA-CN 均为 M-P₄ 配位。Wu 等^[104] 在 2018 年报道非晶态氮化磷酰亚胺纳米管(HPN)可作为一种含有稳定单金属位点的新型基底材料。Ru 原子 d 轨道与 HPN 中的 N 孤对电子之间的强配位相互作用是成功固定钌单原子(SAs)的关键。RuSAs@PN 中 Ru 原子的第一壳层的配位数为 3.8, 平均键长为 0.209 nm, 与预想结构一致, 如图 13(j) 所示。为了进一步确定 N 和 P 原子的局部化学环境, 利用 XANES 和固态魔角旋转核磁共振仪(MAS NMR)进行表征(图 13(l~n)), 结果表明单个 Ru 原子负载在 P 空位, 而近邻四个 N 原子参与稳定并调节 Ru 电子结构。

原位 XAS 是一种可应用于电化学系统的强大技术, 能够阐明反应条件下电催化剂的化学性质^[105]。近年来, 原位 XAS 测量已应用于各种电催化系统。例如, 原位 XAS 测量用于跟踪 Mn 的氧化态随 ORR 过程中电势的变化^[106]、观测氯氧化钴(Co₂(OH)₃Cl)通过晶格阴离子蚀刻在 OER 过程中逐步实现结构重构^[107]。最近, Hood 等^[38]合成了一种 AgP₂ 纳米颗粒用于催化 CO₂ 还原转化为 CO。与 Ag 相比, AgP₂ 的过电位降低了 3 倍以上($J_{CO}=-0.01 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\eta=110 \text{ mV}$), 同时稳定性也有了显著提高。为了深入理解 AgP₂ NCs 的电子结构以及化学状态与 CO₂ 还原

过程中的催化选择性之间的关系, 他们在施加不同电压时进行了 XANES 和 EXAFS 测量, 如图 14(a~c) 所示。对于制备的 AgP₂ NC 样品, Ag-Ag 的吸收边和径向距离接近于 AgO 样品, 并且 Ag 物种的初始氧化态经计算为 +1.96。当开路电势(OCP)升高至 -0.4 V 时, 吸收边显示负移, 并且在 R 为 0.274 nm 处出现一个小的 Ag-Ag 峰, 表明 AgP₂ 被部分还原, 平均氧化态降低至 +1.72。在 -0.8 V 电位时(CO₂-CO 的选择性峰值), Ag 的氧化态进一步降低至 +1.08, 并能保持稳定 2 h(图 14(d, e))。相比之下, AgO 和 Ag₂O 在 -0.8 V 时不到 50 s 就被还原为 Ag⁰, 这表明丰富的 P 含量有利于稳定 Ag 保持在高价态(+1.08), 如图 14(f)所示。同时, 理论研究表明, 与 Ag 相比, AgP₂ 表面甲酸中间体形成步骤的能垒降低了 66%, 从而在低过电位下产生了高的 CO/H₂ 比。

近期有研究指出, Ru 和 Pt 具有与氢相似的键合强度, 将 Ru 引入 TMP 中可以改善磷化物的 HER 性能。Gu 等^[108]使用简单的一锅合成法制备了 Ni@Ni₂P-Ru 纳米棒(HNRs), 研究发现这种异质结构能极大增强 HER 活性(图 15(a))。为了解 Ru 对 Ni@Ni₂P 结构的影响, 研究者进行了 XANES 和 EXAFS 表征。图 15(b)中 Ni 的 K 边 XANES 显示, Ni@Ni₂P-Ru 的主要吸收特征不同于 Ni@Ni₂P 和 Ni

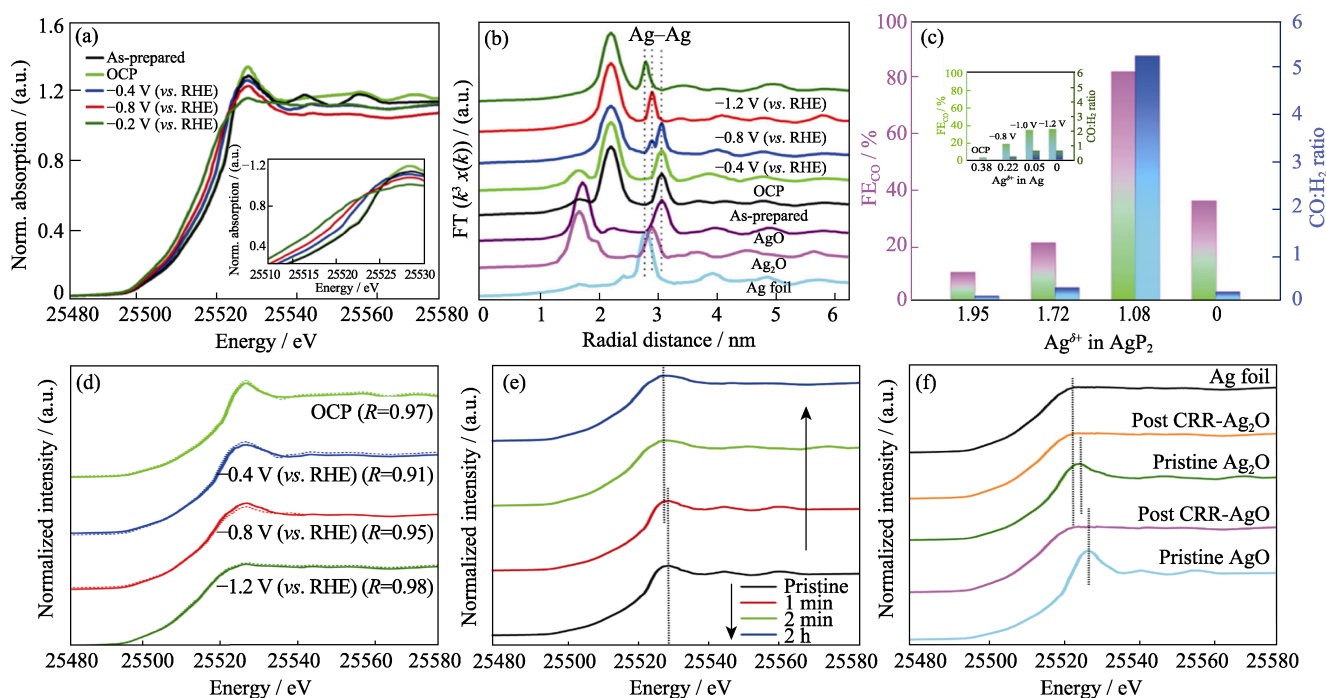


图 14 AgP₂ NCs、AgO、Ag₂O 和 Ag 箔的原位 K 边 XANES(a)和 EXAFS 光谱(b), AgP₂ 和 Ag 中 CO、CO:H₂、法拉第效率与 Ag^{δ+}的关系(c), AgP₂ NCs 的 Ag K 边与拟合结果(d), 在 RHE=-0.8 V 恒电位下 CRR, AgP₂-NCs 的 Ag K 边 XANES 谱(e), RHE=-0.8 V, AgO 和 Ag₂O 在测试前与 CRR 50 s 后的 Ag-K 边光谱(f)^[38]

Fig. 14 *In situ* silver K-edge XANES (a) and EXAFS spectra (b) of AgP₂ NCs, AgO, Ag₂O, and Ag foil, Faradaic efficiency of the CO and CO:H₂ ratio as a function of Ag^{δ+} in AgP₂ and Ag (c), linear combination of AgO, Ag₂O, and Ag spectra (solid line) compared to the raw Ag K-edge (dotted line) (d), Ag K-edge XANES spectra of AgP₂ NCs with respect to CRR time under a constant applied potential of -0.8 V (vs. RHE) (e), Ag K-edge spectra of AgO and Ag₂O references before and after CRR at -0.8 V (vs. RHE) for 50 s (f)^[38]

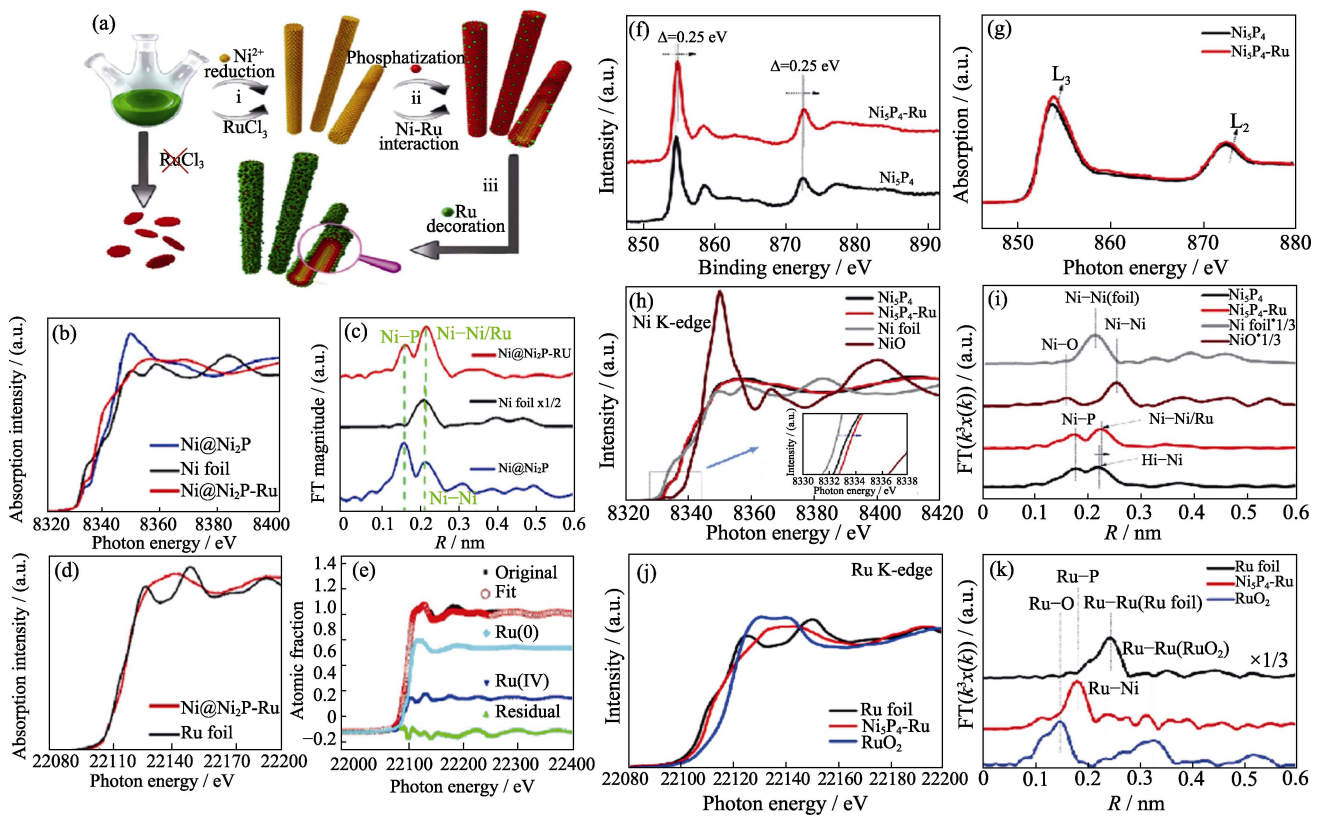


图 15 Ni@Ni₂P-Ru HNRs 合成示意图(a), Ni@Ni₂P-Ru、Ni@Ni₂P 和 Ni 箔的 Ni K 边 XANES 光谱图(b)和 EXAFS 光谱图(c), Ni@Ni₂P-Ru 和 Ru 箔的 Ru K 边 XANES 光谱图(d), Ni@Ni₂P-Ru HNRs 的 Ru(0)和 Ru(IV)分布(e)^[108], Ni₅P₄-Ru 和 Ni₅P₄ 的 Ni 2p XPS 谱图(f)和 Ni L 边 XANES(g), Ni₅P₄-Ru、Ni₅P₄、Ni 箔和 NiO 在 Ni K 边的 XANES(h)和 EXAFS 光谱图(i), Ru 箔、Ni₅P₄-Ru 和 RuO₂ 的 Ru K 边 XAFS 光谱图(j)和 EXAFS 谱图(k)^[97]

Fig. 15 Schematic illustration of the formation of Ni@Ni₂P-Ru HNRs (a), Ni K-edge XANES spectra (b) and Fourier transformed k^3 -weighted EXAFS spectra (c) of Ni@Ni₂P-Ru, Ni@Ni₂P, and reference Ni foil, Ru K-edge XANES spectra of Ni@Ni₂P-Ru and reference Ru foil (d), Ru(0) and Ru(IV) atomic fractions of the Ni@Ni₂P-Ru HNRs as a function of photon energy (e)^[108], Ni₂p XPS comparison (f) and Ni L edge XANES comparison between Ni₅P₄-Ru and Ni₅P₄ (g), XANES (h) and EXAFS (i) results of Ni₅P₄-Ru, Ni₅P₄, Ni foil, and NiO at Ni K edge, respectively, Ru K-edge XAFS spectra (j) and the Ru K-edge k^2 -weighted EXAFS profiles of Ru foil, Ni₅P₄-Ru, and RuO₂ (k)^[97]

箔, 表明 Ni 的化学环境发生了变化。图 15(c)中 EXAFS 表明, Ni@Ni₂P-Ru 和 Ni@Ni₂P 中都存在 Ni(0)。进一步分析说明, 引入的 Ru 有利于保留金属 Ni, 即在 Ni@Ni₂P-Ru HNRs 的形成中, Ru 和 Ni 之间存在协同作用。通过对 Ni@Ni₂P-Ru 的 Ru K 边 XANES 光谱进行拟合, 可以确定 Ru 的氧化态, 其中大多数引入的钌物种存在形式为 Ru(0)(约 70%), 而其余是 Ru(IV)(约 30%)。

最近, Song 等^[97]报道了一种通过金属空位辅助磷化合成的策略制备了单原子分散的钌(Ru)掺杂的磷化镍(Ni₅P₄)电催化剂。利用 XPS 进行表面化学结构解析, 发现 Ni₅P₄-Ru 中 Ni 2p 的结合能发生正移, 如图 15(f)所示。对 Ni L 边 XANES 分析发现, Ni 的 L₂ 和 L₃ 峰都增强了, 说明 Ru 掺杂导致了局部的电子密度震荡, 出现了 Ni 向 Ru 的电子转移(图 15(g))。进一步的 XAFS 结果表明, Ni₅P₄-Ru 中 Ni 的 K 吸收边正移证明了材料中的电子转移行为, 如图 15(h)所示。对于 Ni₅P₄-Ru 样品, 图 15(i)中傅里叶变换后

的 EXAFS 中 Ni-Ni 峰表现出一个小的偏移(相对于 Ni₅P₄), 可以归因于形成了相对较长的 Ni-Ru 键。通过理论计算发现 Ru 掺杂可以诱导局域结构发生极化, 使水解离的能垒降低, 同时吸附氢更易脱附。这些研究结果说明, XAS 在 MP 电催化剂精细结构研究中发挥了重要作用。

4 总结与展望

不断加剧的全球能源和环境问题给现代社会的可持续发展带来了巨大挑战。寻找高效的电催化剂对于通过电化学过程促进可再生能源的存储和转化显得尤为重要。作为近年来一颗冉冉升起的新星, 贵金属磷化物引起了人们极大的兴趣, 并且有希望成为纯贵金属电催化剂的替代物。合理地设计与合成催化剂, 并对其结构信息进行精确的解析是极为重要的。本文从合成方法、催化原理、调节策略以及同步辐射 X 射线吸收解析等方面概述了纳米结构

贵金属磷化物在电催化领域的最新研究进展。着重选择电催化水分解作为示例,从结构工程、相变调节、界面调节等方面详细讨论了对应的贵金属磷化物电催化剂的设计策略,指出了结构-活性-理论之间的关系。应当注意的是,这些调节策略不仅限于水分解反应,同样适用于许多与能量有关的电催化反应。最后,强调了发展先进的基于同步辐射 X 射线的表征技术对电催化剂研究领域的重要性。

作为 TMP 家族中的分支,贵金属磷化物作为电催化剂发展迅速,表现出远超过过渡金属磷化物的活性,但仍有相当大的挑战需要解决。例如:1)贵金属磷化物合成方法有限,需要开发更简易环保的合成方法。2)深入了解贵金属磷化物的结构重构有着极其重要的意义。在某些情况下,不稳定的电催化剂在浸入电解液或在电催化反应过程中会发生表面结构变化。准确识别和监测电催化剂的结构变化仍然是一个巨大的挑战。3)对反应中催化行为的掌握将更好地指导未来催化剂的设计。目前,对贵金属磷化物动态工作机理的研究仍然不足。利用同步辐射吸收谱连续监测处在电化学过程的单个样品,可以提供更可靠的信息数据。例如研究和鉴定催化剂在反应条件下的关键中间体和活性中心,揭示电催化剂动态结构与电化学性能的直接关系。此外还可以将拉曼光谱、红外光谱和透射电镜等多种原位表征技术结合,将有助于更全面地揭示各种催化反应中电催化剂的实际情况。4)要使这些与能源有关的电催化技术投入商用,首先应考虑电催化剂的成本。考虑到贵金属的储量低与价格高昂,目前应进一步减少贵金属的用量或者考虑使用较便宜的贵金属,例如使用 Ru 来降低贵金属磷化物催化剂的生产成本。

虽然 X 射线技术已被广泛应用于研究电化学能量转换中,但仍然存在一些问题,例如设计和构建合适的原位 X 射线光谱反应装置,有限的时间分辨率与反应速率不匹配等,这严重限制了在电催化研究领域的应用。可以预测在不久的将来,发展先进的高亮度、高时间分辨率的同步辐射设施(即第四代 X 射线源)将有助于解决这些挑战。

总而言之,为了更好地理解贵金属磷化物的反应机理,促进其实际应用,需要在优化制备策略、结合先进的原位表征技术等方面下功夫。尽管当前仍然面临着巨大的挑战,但可以预期的是,实验和理论计算的结合将催生出具有更高性价比和活性的催化剂。

参考文献:

- [1] SHI Q, ZHU C, DU D, *et al.* Robust noble metal-based electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Chem. Soc. Rev.*, 2019, **48**(12): 3181–3192.
- [2] LIU D, LI X, CHEN S, *et al.* Atomically dispersed platinum supported on curved carbon supports for efficient electrocatalytic hydrogen evolution. *Nat. Energy*, 2019, **4**(6): 512–518.
- [3] ZHANG E, WANG T, YU K, *et al.* Bismuth single atoms resulting from transformation of metal-organic frameworks and their use as electrocatalysts for CO₂ reduction. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**(42): 16569–16573.
- [4] ZHAO S, LU X, WANG L, *et al.* Carbon based metal free catalysts for electrocatalytic reduction of nitrogen for synthesis of ammonia at ambient conditions. *Adv. Mater.*, 2019, **31**(13): 1805367.
- [5] YE W, CHEN S, LIN Y, *et al.* Precisely tuning the number of Fe atoms in clusters on N-doped carbon toward acidic oxygen reduction reaction. *Chem*, 2019, **5**(11): 2865–2878.
- [6] WANG C, XIE H, CHEN S, *et al.* Atomic cobalt covalently engineered interlayers for superior lithium ion storage. *Adv. Mater.*, 2018, **30**(32): 1802525.
- [7] SEH Z W, KIBSGAARD J, DICKENS C F, *et al.* Combining theory and experiment in electrocatalysis: insights into materials design. *Science*, 2017, **355**(6321): eaad4998.
- [8] BAE S Y, MAHMOOD J, JEON I Y, *et al.* Recent advances in ruthenium-based electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Nanoscale Horiz.*, 2020, **5**(1): 43–56.
- [9] RUNDQVIST S. Phosphides of the platinum metals. *Nature*, 1960, **185**(4705): 31–32.
- [10] CHAKRABARTY S, BARMAN B K, RAJ C R. Nitrogen and phosphorous co-doped graphitic carbon encapsulated ultrafine OsP₂ nanoparticles: a pH universal highly durable catalyst for hydrogen evolution reaction. *Chem. Commun.*, 2019, **55**(30): 4399–4402.
- [11] ALVARADO R L, BOSCAGLI C, SCHUNK S A. Platinum group metal phosphides as efficient catalysts in hydroprocessing and syngas-related catalysis. *Catalysts*, 2018, **8**(3): 122.
- [12] CARENCO S, FLOREA I, ERSEN O, *et al.* Towards nanoscaled gold phosphides: surface passivation and growth of composite nanostructures. *New J. Chem.*, 2013, **37**(4): 1231–1237.
- [13] KANDA Y, KAWANISHI K, TSUJINO T, *et al.* Catalytic activities of noble metal phosphides for hydrogenation and hydrodesulfurization reactions. *Catalysts*, 2018, **8**(4): 160.
- [14] BELYKH L B, SKRIPOV N I, STERENCHUK T P, *et al.* Pd-P nanoparticles as active catalyst for the hydrogenation of acetylenic compounds. *J. Nanopart. Res.*, 2019, **21**(9): 198.
- [15] DU X, CAI P, LUO W, *et al.* Facile synthesis of P-doped Rh nanoparticles with superior catalytic activity toward dehydrogenation of hydrous hydrazine. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2017, **42**(9): 6137–6143.
- [16] BOWKER R H, SMITH M C, PEASE M L, *et al.* Synthesis and hydrodeoxygenation properties of ruthenium phosphide catalysts. *ACS Catal.*, 2011, **1**(8): 917–922.
- [17] HABAS S E, BADDOUR F G, RUDDY D A, *et al.* A facile molecular precursor route to metal phosphide nanoparticles and their evaluation as hydrodeoxygenation catalysts. *Chem. Mat.*, 2015, **27**(22): 7580–7592.
- [18] SAMPATH A, CHANG S W A, FLAHERTY D W. Catalytic hydrogen transfer and decarbonylation of aromatic aldehydes on Ru and Ru phosphide model catalysts. *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**(41): 23600–23609.
- [19] GUAN Q, SUN C, LI R, *et al.* The synthesis and investigation of ruthenium phosphide catalysts. *Catal. Commun.*, 2011, **14**(1): 114–117.
- [20] LIU Y, MCCUE A J, MIAO C, *et al.* Palladium phosphide nanoparticles as highly selective catalysts for the selective hydrogenation of acetylene. *J. Catal.*, 2018, **364**: 406–414.
- [21] LI J S, LI J Y, HUANG M J, *et al.* Anchoring Ru₃P on 3D hollow graphene nanospheres as efficient and pH-universal electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Carbon*, 2020, **161**: 44–50.
- [22] YIN L, YANG T, DING X, *et al.* Synthesis of phosphorus-iridium nanocrystals and their superior electrocatalytic activity for oxygen evolution reaction. *Electrochem. Commun.*, 2018, **94**: 59–63.
- [23] DENG K, XU Y, YANG D, *et al.* Pt-Ni-P nanocages with surface porosity as efficient bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and methanol oxidation. *J. Mater. Chem. A*, 2018, **7**(16): 9791–9797.
- [24] YANG F, BAO X, GONG D, *et al.* Rhodium phosphide: a new type of hydrogen oxidation reaction catalyst with non-linear correlated catalytic response to pH. *ChemElectroChem*, 2019, **6**(7): 1990–1995.
- [25] XIE H, GENG Q, ZHU X, *et al.* PdP₂ nanoparticles-reduced graphene oxide for electrocatalytic N₂ conversion to NH₃ under

- ambient conditions. *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**(43): 24760–24764.
- [26] ZHAO R, LIU C, ZHANG X, *et al.* An ultrasmall Ru₂P nanoparticles–reduced graphene oxide hybrid: an efficient electrocatalyst for NH₃ synthesis under ambient conditions. *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**(1): 77–81.
- [27] ZHANG K, WANG C, BIN D, *et al.* Fabrication of Pd/P nanoparticle networks with high activity for methanol oxidation. *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**(16): 6441–6447.
- [28] LI T, FU G, SU J, *et al.* Carbon supported ultrafine gold phosphorus nanoparticles as highly efficient electrocatalyst for alkaline ethanol oxidation reaction. *Electrochim. Acta*, 2017, **231**: 13–19.
- [29] SONG H, CHENG Y, LI B, *et al.* Carbon dots and RuP₂ nanohybrid as an efficient bifunctional catalyst for electrochemical hydrogen evolution reaction and hydrolysis of ammonia borane. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2020, **8**(9): 3995–4002.
- [30] ZHAO Y, JIA N, WU X R, *et al.* Rhodium phosphide ultrathin nanosheets for hydrazine oxidation boosted electrochemical water splitting. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2020, **270**: 118880.
- [31] QIN Q, JANG H, CHEN L, *et al.* Low loading of Rh₂P and RuP on N, P codoped carbon as two trifunctional electrocatalysts for the oxygen and hydrogen electrode reactions. *Adv. Energy Mater.*, 2018, **8**(29): 1801478.
- [32] QIN Q, JANG H, CHEN L, *et al.* Coupling a low loading of IrP₂, PtP₂, or Pd₃P with heteroatom-doped nanocarbon for overall water-splitting cells and zinc-air batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**(18): 16461–16473.
- [33] ZHANG M, HU R, LIU J, *et al.* AgP₂/C as an anode for high rate performance lithium-ion batteries. *J. Alloys Compd.*, 2018, **762**: 246–253.
- [34] GUO Z, LI J, QI H, *et al.* A highly reversible long life Li-CO₂ battery with a RuP₂ based catalytic cathode. *Small*, 2019, **15**(29): 1803246.
- [35] SU J, ZHOU J, WANG L, *et al.* Synthesis and application of transition metal phosphides as electrocatalyst for water splitting. *Sci. Bull.*, 2017, **62**(9): 633–644.
- [36] CALLEJAS J F, READ C G, ROSKE C W, *et al.* Synthesis, characterization, and properties of metal phosphide catalysts for the hydrogen-evolution reaction. *Chem. Mat.*, 2016, **28**(17): 6017–6044.
- [37] YANG F, ZHAO Y, DU Y, *et al.* A monodisperse Rh₂P-based electrocatalyst for highly efficient and pH universal hydrogen evolution reaction. *Adv. Energy Mater.*, 2018, **8**(18): 1703489.
- [38] LI H, WEN P, ITANZE D S, *et al.* Colloidal silver diphosphide (AgP₂) nanocrystals as low overpotential catalysts for CO₂ reduction to tunable syngas. *Nat. Commun.*, 2019, **10**(1): 1–10.
- [39] KIM C, JEON H S, EOM T, *et al.* Achieving selective and efficient electrocatalytic activity for CO₂ reduction using immobilized silver nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**(43): 13844–13850.
- [40] LIU Z, LI Z, LI J, *et al.* Engineering of Ru/Ru₂P interfaces superior to Pt active sites for catalysis of the alkaline hydrogen evolution reaction. *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**(10): 5621–5625.
- [41] GUO R, BI W, ZHANG K, *et al.* Phosphorization treatment improves the catalytic activity and durability of platinum catalysts toward oxygen reduction reaction. *Chem. Mat.*, 2019, **31**(19): 8205–8211.
- [42] TIANOU H, WANG W, YANG X, *et al.* Inflating hollow nanocrystals through a repeated Kirkendall cavitation process. *Nat. Commun.*, 2017, **8**(1): 1–9.
- [43] SU W, SUN R, REN F, *et al.* Graphene supported palladium-phosphorus nanoparticles as a promising catalyst for ethylene glycol oxidation. *Appl. Surf. Sci.*, 2019, **491**: 735–741.
- [44] CHANG Q, MA J, ZHU Y, *et al.* Controllable synthesis of ruthenium phosphides (RuP and RuP₂) for pH-universal hydrogen evolution reaction. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2018, **6**(5): 6388–6394.
- [45] YU J, WU X, ZHANG H, *et al.* Core effect on the performance of N/P codoped carbon encapsulating noble-metal phosphide nanostructures for hydrogen evolution reaction. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, **2**(4): 2645–2653.
- [46] LIU T, WANG J, ZHONG C, *et al.* Benchmarking three ruthenium phosphide phases for electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction: experimental and theoretical insights. *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**(33): 7826–7830.
- [47] PU Z, LIU T, ZHAO W, *et al.* Versatile route to fabricate precious-metal phosphide electrocatalyst for acid-stable hydrogen oxidation and evolution reactions. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**(10): 11737–11744.
- [48] LUO Q, XU C, CHEN Q, *et al.* Synthesis of ultrafine ruthenium phosphide nanoparticles and nitrogen/phosphorus dual-doped carbon hybrids as advanced electrocatalysts for all-pH hydrogen evolution reaction. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2019, **44**(47): 25632–25641.
- [49] JIN L, ZHANG X, ZHAO W, *et al.* General method for synthesizing transition-metal phosphide/N-doped carbon nanomaterials for hydrogen evolution. *Langmuir*, 2019, **35**(28): 9161–9168.
- [50] PU Z, ZHAO J, AMIINU I S, *et al.* A universal synthesis strategy for P-rich noble metal diphosphide-based electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Energy Environ. Sci.*, 2019, **12**(3): 952–957.
- [51] PU Z, AMIINU I S, HE D, *et al.* Activating rhodium phosphide-based catalysts for the pH-universal hydrogen evolution reaction. *Nanoscale*, 2018, **10**(26): 12407–12412.
- [52] LI L, WANG K, HUANG Z, *et al.* Highly ordered graphene architectures by duplicating melamine sponges as a three-dimensional deformation-tolerant electrode. *Nano Res.*, 2016, **9**(10): 2938–2949.
- [53] LIU T, FENG B, WU X, *et al.* Ru₂P nanoparticle decorated P/N-doped carbon nanofibers on carbon cloth as a robust hierarchical electrocatalyst with platinum-comparable activity toward hydrogen evolution. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, **1**(7): 3143–3150.
- [54] GE R, WANG S, SU J, *et al.* Phase-selective synthesis of self-supported RuP films for efficient hydrogen evolution electrocatalysis in alkaline media. *Nanoscale*, 2018, **10**(29): 13930–13935.
- [55] JIANG N, YOU B, SHENG M, *et al.* Electrodeposited cobalt phosphorous derived films as competent bifunctional catalysts for overall water splitting. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**(21): 6251–6254.
- [56] KIM J, KIM H, AHN S H. Electrodeposited rhodium phosphide with high activity for hydrogen evolution reaction in acidic medium. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019, **7**(16): 14041–14050.
- [57] WANG Q, MING M, NIU S, *et al.* Scalable solid state synthesis of highly dispersed uncapped metal (Rh, Ru, Ir) nanoparticles for efficient hydrogen evolution. *Adv. Energy Mater.*, 2018, **8**(31): 1801698.
- [58] ZHANG T Q, LIU J, HUANG L B, *et al.* Microbialphosphorus-enabled synthesis of phosphide nanocomposites for efficient electrocatalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**(32): 11248–11253.
- [59] YU J, LI G, LIU H, *et al.* Ru-Ru₂PdNPC and NPC@RuO₂ synthesized via environment friendly and solid phase phosphating process by saccharomycetes as N/P sources and carbon template for overall water splitting in acid electrolyte. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, **29**(22): 1901154.
- [60] LI Y, DONG Z, JIAO L. Multifunctional transition metal based phosphides in energy related electrocatalysis. *Adv. Energy Mater.*, 2020, **10**(11): 1902104.
- [61] KIM J S, KIM B, KIM H, *et al.* Recent progress on multimetal oxide catalysts for the oxygen evolution reaction. *Adv. Energy Mater.*, 2018, **8**(11): 1702774.
- [62] LI Y, CHU F, BU Y, *et al.* Controllable fabrication of uniform ruthenium phosphide nanocrystals for the hydrogen evolution reaction. *Chem. Commun.*, 2019, **55**(54): 7828–7831.
- [63] HU C, MA Q, HUNG S F, *et al.* In situ electrochemical production of ultrathin nickel nanosheets for hydrogen evolution electrocatalysis. *Chem*, 2017, **3**(1): 122–133.
- [64] CHENG M, GENG H, YANG Y, *et al.* Optimization of the hydrogen adsorption free energy of Ru based catalysts towards high efficiency hydrogen evolution reaction at all pH. *Chem. -Eur. J.*, 2019, **25**(36): 8579–8584.
- [65] SU J, ZHAO H, FU W, *et al.* Fine rhodium phosphides nanoparticles embedded in N, P dual-doped carbon film: new efficient electrocatalysts for ambient nitrogen fixation. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2020, **265**: 118589.
- [66] DUAN H, LI D, TANG Y, *et al.* High-performance Rh₂P electrocatalyst for efficient water splitting. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**(15): 5494–5502.
- [67] WANG Y, LIU Z, LIU H X, *et al.* Electrochemical hydrogen evolution reaction efficiently catalyzed by Ru₂P nanoparticles. *ChemSusChem*, 2018, **11**(16): 2724–2729.
- [68] SUN F, WANG Y, FANG L, *et al.* New vesicular carbon-based rhenium phosphides with all-pH range electrocatalytic hydrogen

- evolution activity. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2019, **256**: 117851.
- [69] LUO F, ZHANG Q, YU X, *et al.* Palladium phosphide as a stable and efficient electrocatalyst for overall water splitting. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57(45)**: 14862–14867.
- [70] JI X, LIU B, REN X, *et al.* P-doped Ag nanoparticles embedded in N-doped carbon nanoflake: an efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2018, **6(4)**: 4499–4503.
- [71] WANG K, HUANG B, LIN F, *et al.* Wrinkled Rh₂P nanosheets as superior pH universal electrocatalysts for hydrogen evolution catalysis. *Adv. Energy Mater.*, 2018, **8(27)**: 1801891.
- [72] ZHAO J, PU Z, JIN H, *et al.* Phosphorous-doped carbon coordinated iridium diphosphide bifunctional catalyst with ultralow iridium amount for efficient all-pH-value hydrogen evolution and oxygen reduction reactions. *J. Catal.*, 2020, **383**: 244–253.
- [73] LI C, XU Y, YANG D, *et al.* Boosting electrocatalytic activities of Pt-based mesoporous nanoparticles for overall water splitting by a facile Ni, P co-incorporation strategy. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019, **7(10)**: 9709–9716.
- [74] OH S, KIM H, KWON Y, *et al.* Porous Co-P foam as an efficient bifunctional electrocatalyst for hydrogen and oxygen evolution reactions. *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4(47)**: 18272–18277.
- [75] KIM J, LEE C W, KIM D, *et al.* Dynamic evolution of a hydroxylated layer in ruthenium phosphide electrocatalysts for an alkaline hydrogen evolution reaction. *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8(11)**: 5655–5662.
- [76] ZHU J, CHEN Z, XIE M, *et al.* Iridium based cubic nanocage with 1.1 nm thick walls: a highly efficient and durable electrocatalyst for water oxidation in an acidic medium. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58(22)**: 7244–7248.
- [77] ZHAI T, ZHU Y, LI Y, *et al.* Ultra-small RuP_x nanoparticles on graphene supported Schiff-based networks for all pH hydrogen evolution. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2019, **44(12)**: 5717–5724.
- [78] CHI J Q, ZENG X J, SHANG X, *et al.* Embedding RhP_x in N, P co-doped carbon nanoshells through synergistic phosphorization and pyrolysis for efficient hydrogen evolution. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, **29(33)**: 1901790.
- [79] CHEN W, PEI J, HE C T, *et al.* Rational design of single molybdenum atoms anchored on N-doped carbon for effective hydrogen evolution reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56(50)**: 16086–16090.
- [80] PAN Y, LIU Y, ZHAO J, *et al.* Monodispersed nickel phosphide nanocrystals with different phases: synthesis, characterization and electrocatalytic properties for hydrogen evolution. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3(4)**: 1656–1665.
- [81] LIU T, WANG S, ZHANG Q, *et al.* Ultrasmall Ru₂P nanoparticles on graphene: a highly efficient hydrogen evolution reaction electrocatalyst in both acidic and alkaline media. *Chem. Commun.*, 2018, **54(27)**: 3343–3346.
- [82] YANG Y, LUO M, ZHANG W, *et al.* Metal surface and interface energy electrocatalysis: fundamentals, performance engineering, and opportunities. *Chem*, 2018, **4(9)**: 2054–2083.
- [83] ZHANG J, ZHANG Q, FENG X. Support and interface effects in water splitting electrocatalysts. *Adv. Mater.*, 2019, **31(31)**: 1808167.
- [84] WANG J, WEI Z, MAO S, *et al.* Highly uniform Ru nanoparticles over N-doped carbon: pH and temperature-universal hydrogen release from water reduction. *Energy Environ. Sci.*, 2018, **11(4)**: 800–806.
- [85] WANG L, ZHOU Q, PU Z, *et al.* Surface reconstruction engineering of cobalt phosphides by Ru inducement to form hollow Ru-RuP_x-Co_xP pre-electrocatalysts with accelerated oxygen evolution reaction. *Nano Energy*, 2018, **53**: 270–276.
- [86] LI J, GUAN Q, WU H, *et al.* Highly active and stable metal single-atom catalysts achieved by strong electronic metal-support interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141(37)**: 14515–14519.
- [87] LIU H, HU K, YAN D, *et al.* Recent advances on black phosphorus for energy storage, catalysis, and sensor applications. *Adv. Mater.*, 2018, **30(32)**: 1800295.
- [88] WANG X, BAI L, LU J, *et al.* Rapid activation of platinum with black phosphorus for efficient hydrogen evolution. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58(52)**: 19060–19066.
- [89] WANG J, CHEN J, WANG P, *et al.* Robust photocatalytic hydrogen evolution over amorphous ruthenium phosphide quantum dots modified g-C₃N₄ nanosheet. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2018, **239**: 578–585.
- [90] DONG H, XIAO M, YU S, *et al.* Insight into the activity and stability of Rh₂P nano-species supported on g-C₃N₄ for photocatalytic H₂ production. *ACS Catal.*, 2019, **10(1)**: 458–462.
- [91] LIU D, NI K, YE J, *et al.* Tailoring the structure of carbon nanomaterials toward high end energy applications. *Adv. Mater.*, 2018, **30(48)**: 1802104.
- [92] YU J, GUO Y, SHE S, *et al.* Bigger is surprisingly better: agglomerates of larger RuP nanoparticles outperform benchmark Pt nanocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Adv. Mater.*, 2018, **30(39)**: 1800047.
- [93] PU Z, AMIINU I S, KOU Z, *et al.* RuP₂-based catalysts with platinum-like activity and higher durability for the hydrogen evolution reaction at all pH values. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56(38)**: 11559–11564.
- [94] FANG L, WANG Y, YANG X, *et al.* Uniform OsP₂ nanoparticles anchored on N, P-doped carbon: a new electrocatalyst with enhanced activity for hydrogen generation at all pH values. *J. Catal.*, 2019, **370**: 404–411.
- [95] ZHAO Y, HUANG S, XIA M, *et al.* N-P-O co-doped high performance 3D graphene prepared through red phosphorous-assisted “cutting-thin” technique: a universal synthesis and multifunctional applications. *Nano Energy*, 2016, **28**: 346–355.
- [96] SI C D, WU Z X, WANG J, *et al.* Enhanced the hydrogen evolution performance by ruthenium nanoparticles doped into cobalt phosphide nanocages. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019, **7(11)**: 9737–9742.
- [97] HE Q, TIAN D, JIANG H. Achieving efficient alkaline hydrogen evolution reaction over a Ni₅P₄ catalyst incorporating single-atomic Ru sites. *Adv. Mater.*, 2020, **32(11)**: 1906972.
- [98] CHEN D, PU Z, LU R, J, *et al.* Ultralow Ru loading transition metal phosphides as high-efficient bifunctional electrocatalyst for a solar to hydrogen generation system. *Adv. Energy Mater.*, 2020, **10**: 2000814.
- [99] QU M, JIANG Y, YANG M, *et al.* Regulating electron density of NiFe-P nanosheets electrocatalysts by a trifle of Ru for high-efficient overall water splitting. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2020, **263**: 118324.
- [100] VELASCO-VELEZ J J, WU C H, PASCAL T A, *et al.* The structure of interfacial water on gold electrodes studied by X-ray absorption spectroscopy. *Science*, 2014, **346(6211)**: 831–834.
- [101] BENFATTO M, CONGIU-CASTELLANO A, DANIELE A, *et al.* MXAN: a new software procedure to perform geometrical fitting of experimental XANES spectra. *J. Synchrotron Radiat.*, 2001, **8(2)**: 267–269.
- [102] ZHANG H, LI X, JIANG Z. Probe active sites of heterogeneous electrocatalysts by X-ray absorption spectroscopy: from single atom to complex multi-element composites. *Curr. Opin. Electrochem.*, 2019, **14**: 7–15.
- [103] ZHOU P, LI N, CHAO Y, *et al.* Thermolysis of noble metal nanoparticles into electron rich phosphorus coordinated noble metal single atoms at low temperature. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **131(40)**: 14322–14326.
- [104] YANG J, CHEN B, LIU X, *et al.* Efficient and robust hydrogen evolution: phosphorus nitride imide nanotubes as supports for anchoring single ruthenium sites. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57(30)**: 9495–9500.
- [105] JIANG H, HE Q, ZHANG Y, *et al.* Structural self reconstruction of catalysts in electrocatalysis. *Accounts Chem. Res.*, 2018, **51(11)**: 2968–2977.
- [106] GORLIN Y, LASSALLE-KAISER B, BENCK J D, *et al.* In situ X-ray absorption spectroscopy investigation of a bifunctional manganese oxide catalyst with high activity for electrochemical water oxidation and oxygen reduction. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135(23)**: 8525–8534.
- [107] JIANG H, HE Q, LI X, *et al.* Tracking structural self reconstruction and identifying true active sites toward cobalt oxychloride precatalyst of oxygen evolution reaction. *Adv. Mater.*, 2019, **31(8)**: 1805127.
- [108] LIU Y, LIU S, WANG Y, *et al.* Ru modulation effects in the synthesis of unique rod-like Ni@Ni₂P-Ru heterostructures and their remarkable electrocatalytic hydrogen evolution performance. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140(8)**: 2731–2734.