

# 过渡金属磷化物用于电解水析氢反应的研究进展\*

陈香平<sup>1</sup>, 苏丽荣<sup>1</sup>, 吴燕霞<sup>1</sup>, 王庆涛<sup>1</sup>, 任书芳<sup>2</sup>

(1. 西北师范大学 化学化工学院, 兰州 730070;

2. 甘肃政法大学 甘肃省证据科学技术研究与应用重点实验室, 兰州 730070)

**摘要:** 氢能是一种很有发展前景的可替代化石燃料的清洁能源, 电解水制氢技术是最有希望实现能源可持续发展和零排放的制氢途径, 而设计开发储量丰富、成本低廉以及高效稳定的电催化剂是电解水高效制氢的关键。过渡金属磷化物(TMPs)作为一种非贵金属催化剂, 因具有天然丰度高、成本低、导电性好以及催化性能稳定等优势, 近年来被广泛应用于电解水析氢反应的研究领域。概述了电解水析氢反应机理, 介绍了 TMPs 的制备方法、常见的改性方法及其在电解水析氢反应中的应用, 总结了 TMPs 电催化剂目前所存在的问题和面临的挑战并对其进行了展望。

**关键词:** 过渡金属磷化物; 电解水; 电催化剂; 析氢反应; 改性方法

中图分类号: TQ116.2

文献标识码: A

DOI:10.3969/j.issn.1001-9731.2021.06.008

## 0 引言

随着经济的快速发展、社会的不断进步和人口的日益增长, 人类对能源的需求不断增加<sup>[1-2]</sup>。而人类长期依赖不可再生的化石燃料不仅会造成能源枯竭, 而且由此带来的气候变化和环境污染问题日益严重。因此, 寻找一种清洁、高效、可再生的替代能源迫在眉睫。目前, 相关研究人员正致力于开发清洁可再生能源, 如风能、太阳能、潮汐能、生物质能和氢能等<sup>[3-5]</sup>。但很多可再生能源的供应存在不稳定性、间歇性和地域性等问题, 因而不能得到有效利用。而氢气作为一种能源载体, 具有能量密度高、无毒、来源广泛、环境友好等优点, 被认为是一种最具潜力的可替代化石燃料的清洁能源。因此, 高效制氢技术的发展对缓解能源和环境问题, 实现能源的可持续发展具有非常重要的现实意义。

目前, 制备氢气主要有三种途径: 重整甲烷蒸汽、煤炭气化以及电解水制氢, 其中, 90%以上的氢气都是通过重整甲烷蒸汽和煤炭气化法制取, 很显然, 当前的制氢方法仍然依赖于化石燃料, 而由此造成的能源与环境问题违背了我们追求清洁可再生能源的初衷。电解水制氢, 由于反应原料为地球含量丰富且可再生的水资源, 产物为氢气和氧气, 因此, 电解水制氢技术是最有希望实现可持续发展和零碳排放的制氢途径, 这对高效利用可再生清洁能源、缓解能源危机、减少环境污染和温室效应等方面发挥着重要作用<sup>[6-8]</sup>。

电解水高效制氢的关键在于低成本、高效率的电

催化剂的研发。目前, 应用最广泛的电解水催化剂为贵金属基催化剂, 如析氢反应主要是铂基催化剂<sup>[9]</sup>, 析氧反应主要是氧化钌( $\text{RuO}_2$ )和氧化铱( $\text{IrO}_2$ )<sup>[10]</sup>, 然而贵金属基催化剂由于储量低、价格昂贵等缺点, 限制了其在大规模电解水上的应用。因此, 开发储量丰富、成本低廉以及高效稳定的非贵金属电催化剂具有重要意义<sup>[11]</sup>。目前研究较多的电解水催化剂主要有过渡金属硼化物<sup>[12-13]</sup>、碳化物<sup>[13-14]</sup>、氮化物<sup>[15]</sup>、硫化物<sup>[16-17]</sup>、磷化物<sup>[18-21]</sup>、硒化物<sup>[22]</sup>等, 其中过渡金属磷化物(TMPs)因具有天然丰度高、成本低、催化性能稳定等优势而被广泛关注<sup>[23-31]</sup>。TMPs是由磷元素与过渡金属元素(如 Fe、Co、Ni、Cu、Mo、W 等)所形成的二元、三元及多元磷化物的总称, 一般以  $\text{M}_x\text{P}_y$  表示。TMPs 是一类具有独特金属特性和优异导电性的化合物, 广泛应用在烃类脱氧反应、电解水反应、加氢脱硫、脱氮反应及光催化析氢反应等领域。

本文主要介绍了 TMPs 的制备方法、常见的改性方法以及其在电解水析氢反应中的应用, 总结了 TMPs 作为电催化剂目前所存在的问题和面临的挑战并对其进行了展望。

## 1 析氢反应

### 1.1 析氢反应机理

一个完整的水电解池主要包括三部分: 电解液、阴极和阳极(如图 1 所示)。电解水反应是利用电能将水分子分解成氢气和氧气的过程, 包括两个半反应, 即阴极发生析氢反应(HER), 阳极发生析氧反应(OER),

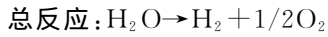
\* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21865032)

收到初稿日期: 2020-12-25 收到修改稿日期: 2021-02-05

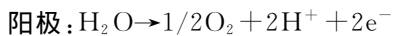
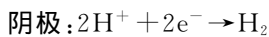
通讯作者: 吴燕霞, E-mail: wuyx2014@nwnu.edu.cn; 王庆涛, E-mail: wangqt@nwnu.edu.cn

作者简介: 陈香平 (1996—), 女, 宁夏银川人, 硕士生, 师承吴燕霞副教授, 从事电催化材料研究。

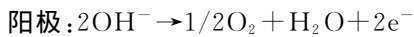
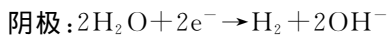
其在不同介质中的反应机理如下<sup>[32]</sup>：



酸性介质中：



碱性或中性介质中：



析氢反应是电解水的阴极，在酸性或碱性条件下，析氢反应按照 Volmer-Heyrovsky 或 Volmer-Tafel 反应机理进行，如表 1 所示，两种反应机理的第一步均为 Volmer 反应，即阴极电极表面的氢质子吸附电子产生吸附态氢原子( $\text{H}_{\text{ads}}$ )。第二步分别通过两种途径产生氢气，即吸附态氢原子吸附氢离子和电子生成氢气，发生 Heyrovsky 反应；两个吸附态氢原子结合生成氢气，发生 Tafel 反应。当 Tafel 斜率分别为 30、40、120  $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$  时，分别对应析氢反应的 Tafel 反应、

表 1 酸性和碱性介质中的电解水析氢反应机理

Table 1 Mechanism of electrolytic water hydrogen evolution in acidic and alkaline media<sup>[33]</sup>

总反应	基元反应
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ (酸性介质)	$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{ads}}$ (Volmer) $\text{H}^+ + \text{H}_{\text{ads}} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ (Heyrovsky) 或 $2\text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_2$ (Tafel)
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (碱性介质)	$\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{ads}} + \text{OH}^-$ (Volmer) $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_{\text{ads}} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$ (Heyrovsky) 或 $2\text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_2$ (Tafel)

## 1.2 析氢反应性能评价参数

### 1.2.1 过电位( $\eta$ )<sup>[28]</sup>

过电位(Overpotential,  $\eta$ )是评价 HER 催化剂性能的重要指标之一，它是指实验测得的电位与 Nernst 方程计算得到的热力学平衡电位的差值。过电位与电流密度的关系可通过循环伏安法(CV)或线性扫描伏安法(LSV)进行测量和分析。通常采用电流密度在  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  处的过电位( $\eta_{10}$ )来评价催化剂的 HER 性能。如果在相同电流密度下，过电位越小，能量转换效率越高，表明催化剂的 HER 性能越好。

### 1.2.2 Tafel 斜率<sup>[34-35]</sup>

塔菲尔斜率(Tafel slope)是评价 HER 动力学性质的重要参数，塔菲尔方程  $\eta = a + b \log |j|$  ( $\eta$  为过电位,  $b$  为塔菲尔斜率,  $j$  为电流密度)用来描述稳态电流密度与过电位之间的线性关系，过电位与电流密度绝对值的对数成正比关系。塔菲尔斜率越小，说明得到所需的电流密度时需要的过电位越小，表明电催化剂具有较好的 HER 动力学性质。

### 1.2.3 电化学活性面积(ECSA)<sup>[36]</sup>

电化学活性面积(Electrochemical surface area, ECSA)是评估 HER 催化剂活性的一个重要参数，通常采用双电层微分电容法获得，通过在非法拉第反应电位范围内，用不同扫速得到一系列 CV 曲线，以某一

Heyrovsky 反应和 Volmer 反应，根据 Tafel 斜率的大小可以推测析氢反应动力学过程<sup>[33]</sup>。

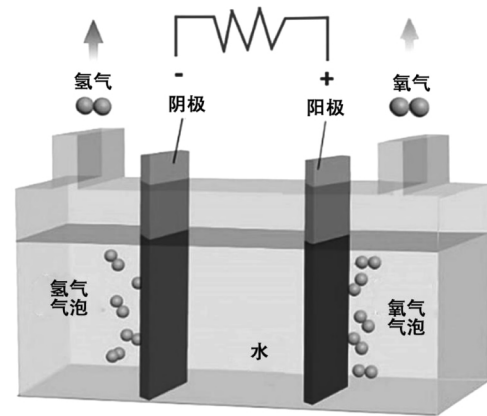


图 1 电解池示意图<sup>[32]</sup>

Fig 1 Schematic diagram of electrolytic cell

电位下的电流密度差值对扫速作图得到一条直线，斜率为双电层电容( $C_{\text{dl}}$ )的 2 倍值，而 ECSA 与  $C_{\text{dl}}$  呈正比关系( $\text{ECSA} = C_{\text{dl}}/C_s$ ,  $C_s$  为材料的比电容，为定值)<sup>[11]</sup>。ECSA 可用于同一类型催化剂的活性比较，催化剂的 ECSA 越大，表明暴露的活性位点越多，催化剂的 HER 活性越强。

### 1.2.4 法拉第效率(FE)<sup>[37]</sup>

法拉第效率(Faradaic efficiency, FE)是指反应使用的电荷与外部电路的总电荷量之间的比率，可用来描述电化学反应系统中电荷的转移效率及对目标产物的选择性。在电催化 HER 中，FE 值表示实际产生的氢气量与根据电流密度计算得到的理论值的比值，其代表的是电子的使用效率。FE 值越大，表明电子的使用效率越高，催化剂的 HER 性能越好。

### 1.2.5 转化频率(TOF)<sup>[38]</sup>

转化频率(Turnover frequency, TOF)是评价催化剂本征活性的参数，表示单位时间内单位催化活性位点将反应物转化为目标产物的数量<sup>[39]</sup>。催化剂的 TOF 越大，表明其本征活性越高。

### 1.2.6 电化学阻抗谱(EIS)<sup>[40]</sup>

电化学阻抗谱(Electrochemical impedance spectrum, EIS)是一种研究电催化反应动力学及电极和电解质之间界面特性的分析技术<sup>[40]</sup>。对于 HER 催化剂

而言,阻抗谱测试通常在 HER 的电压范围内进行,通过阻抗谱可比较材料的催化动力学如电荷转移能力。当阻抗越小时,电子转移的阻力越小,表明反应速度越快。

### 1.2.7 稳定性<sup>[41]</sup>

在实际应用中,HER 催化剂需要具备良好的催化活性和稳定性,而稳定性是评价催化剂质量优劣的重要指标,显示了催化剂在实际应用中能否长时间保持良好催化活性的能力。催化剂的长期稳定性可通过计时电流法、计时电位法和循环伏安法(CV)来评估。CV 法是通过比较连续 CV 测试前后的 LSV 曲线(通常>1 000 个循环)的变化情况来评估稳定性。极化曲线变化程度越小,表明催化剂的稳定性越好。

## 2 过渡金属磷化物的制备方法

在早期,TMPs 主要是在高温或高压下,以易燃白磷或有剧毒的磷化氢为磷源进行制备,但此类方法因存在较多缺点而限制了 TMPs 的发展和應用。近几年,随着人们对 TMPs 的持续关注,相继开发出多种制备 TMPs 催化剂的方法。TMPs 的制备方法与所选磷源的种类紧密相关。根据磷源不同主要分为三类:(1)以有机磷(如三正辛基膦, TOP)为磷源的液相合成法;(2)以无机磷(如次亚磷酸盐、正磷酸盐)为磷源的气固合成法;(3)以单质磷(如红磷、白磷)为磷源的合成法。

### 2.1 以有机磷为磷源的液相合成法

液相合成法是以三正辛基膦(TOP)作为磷源,通过 TOP 和金属有机化合物(如金属乙酰丙酮酸盐、金属羰基化合物等)或金属单质(如块状金属和金属纳米颗粒)前驱体溶解在有机溶剂中,升温至 300 °C 左右时反应生成 TMPs。Popczun 等<sup>[42]</sup>利用 TOP 作为磷源和 Co 纳米粒子制备了均匀多层的 CoP 纳米颗粒,该催化剂在电流密度为 20 mA · cm<sup>-2</sup>处产生 85 mV 的过电位。CoP/Ti 电极在 0.5 mol · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中持续制氢 24 h 后仍然很稳定。经过 400 次 CV 扫描后,活性基本没有变化,表明该催化剂具有良好的催化活性和稳定性。Xu 等<sup>[43]</sup>利用 TOP 作为磷源和 Fe<sub>18</sub>S<sub>25</sub>-TETAH 采用阴离子交换法制备了 FeP 纳米薄片(图 2),该催化剂具有较低过电位和较小的塔菲尔斜率。Shi 等<sup>[44]</sup>以 TOP 为磷源,以表面氧化的泡沫镍为前驱体,制备了 Ni<sub>2</sub>P 纳米片/泡沫镍复合材料(Ni<sub>2</sub>P/Ni),Ni<sub>2</sub>P/Ni 作为一个强大的三维自支撑的析氢阴极,在宽 pH 值(0-14)的水溶液中表现出优异的催化性能、稳定性和耐久性。Popczun 等<sup>[27]</sup>以 TOP 为磷源合成了一系列 TMPs(如 Ni<sub>2</sub>P、CoP、无定形 WP 和 MoP NPs)作为电催化剂。由于 TOP 具有较强的配位效应,合理使用 TOP 可以有效促进反应的进行,从而获得一些特殊形貌和结构的 TMPs。但是, TOP 在水中的不溶性及其较高的分解温度,导致反应体系需要在

高沸点有机溶剂(如十八烯、油胺、辛基醚等)中进行,因此,该反应具有高度的易燃性和腐蚀性,实验要求操作人员一定要严格控制反应条件,必须在苛刻的无氧条件下进行熟练操作。

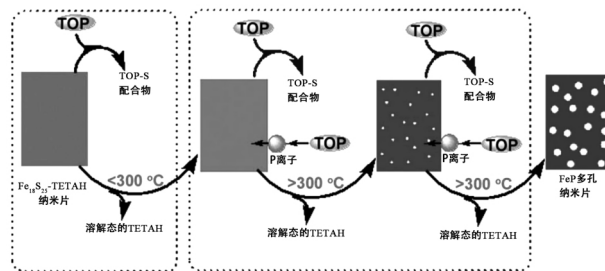


图 2 FeP 的制备过程

Fig 2 The preparation process of FeP

### 2.2 以无机磷为磷源的气固合成法

气固合成法主要是以次亚磷酸盐(如 NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>、NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)作为磷源,通过原位热分解生成 PH<sub>3</sub> 气体,而不是直接使用有剧毒的 PH<sub>3</sub> 进行反应。具体操作是将金属前驱体(如金属氧化物、氢氧化物、金属有机框架等化合物)与次亚磷酸盐在惰性气体保护下 300 °C 左右进行反应制备 TMPs。Men 等<sup>[45]</sup>以 NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> 作为磷源,采用水热法合成 Co(OH)F/CC 前驱体,再与 NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> 在氨气气氛下 300 °C 进行煅烧,制备了氮掺杂磷化二钴纳米棒阵列(N-Co<sub>2</sub>P/CC)作为 HER 催化剂(图 3)。研究发现该材料在 1 mol · L<sup>-1</sup> 磷酸盐缓冲溶液中的  $\eta_{10}$  为 42 mV,塔菲尔斜率为 68 mV · dec<sup>-1</sup>,阻抗测试中具有最小的电荷转移阻力,3000 个循环前后,LSV 曲线基本没有变化,且在 1 mol · L<sup>-1</sup> KOH 溶液中 10 mA · cm<sup>-2</sup> 的电流密度下能够保持 120 000 s,表明 N-Co<sub>2</sub>P/CC 具有优异的催化活性和稳定性。Gao 等<sup>[46]</sup>以 NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> 为磷源,制备了铈掺杂 CoP 纳米线。该催化剂在酸性和碱性介质中的  $\eta_{10}$  分别为 54 和 92 mV,展现出优异的催化活性和稳定性。以次亚磷酸盐为磷源来合成 TMPs 有利于保留前驱体的尺寸和形态,但需要注意尾气处理(可用饱和硫酸铜溶液进行吸收处理)。

气固合成法还可以用正磷酸盐为磷源来合成 TMPs。如在高温下(650 °C 以上),使用 H<sub>2</sub> 直接还原金属磷酸盐制备金属磷化物。Anjum 等<sup>[47]</sup>提出了一种新颖、廉价、环保的硫代磷酸辅助路线,将 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 加入到硫脲-磷酸盐溶液中,通过溶剂热反应形成 S 掺杂的 Co-尿素-磷酸盐前体,再用 H<sub>2</sub> 还原制备了具有双功能水分解特性的硫掺杂磷化钴纳米颗粒。研究表明该催化剂在析氢反应、析氧反应和整体水裂解过程中均表现出优异的电催化性能和稳定性。

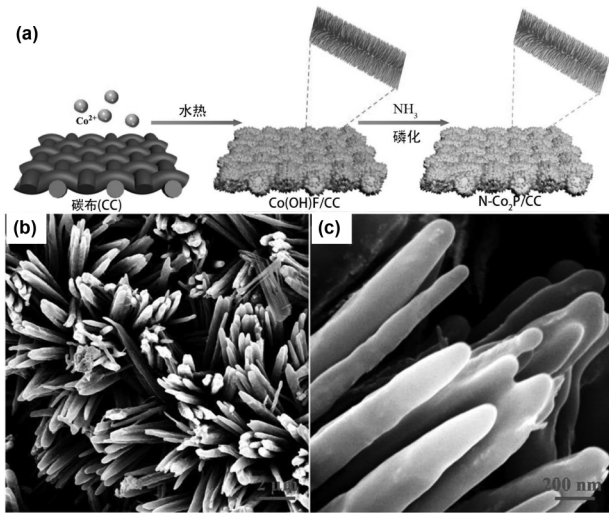


图 3 N-Co<sub>2</sub>P/CC 的制备过程(a)和 SEM 图像(b, c)  
Fig 3 The preparation process and SEM images of N-Co<sub>2</sub>P/CC

### 2.3 以单质磷为磷源的合成法

此方法主要以白磷或红磷为磷源合成 TMPs。白磷和红磷可在相对较低的水热条件下(180 °C左右)与金属盐反应得到结构丰富的 TMPs。Jing 等<sup>[18]</sup>以红磷为磷源合成了含锌的介孔磷化钴纳米线阵列(Zn-Co-P)作为 HER 催化剂(图 4)。锌的掺入使催化剂表面产生了大量的介孔,增加了催化剂的比表面积和电化学活性位点,提高了催化活性。Wang 等<sup>[48]</sup>以白磷为磷源,采用一锅法制备了 NiCoP 和碳纳米管的复合材料(NiCoP/CNTs)。CNTs 可以促进复合材料的电子转移。同时,NiCoP/CNTs 在电催化过程中提供了

更大的电化学活性面积和更多的活性位点,提高了电催化性能。由于白磷的着火点很低,使用白磷来合成 TMPs 时需要格外注意其合成温度,以及白磷和红磷之间的转化。

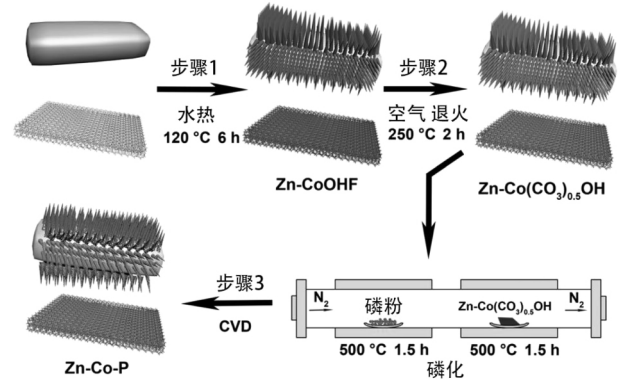


图 4 Zn-Co-P 的制备过程  
Fig 4 The preparation process of Zn-Co-P

### 3 过渡金属磷化物的改性方法

TMPs 作为电解水 HER 催化剂展现出良好的催化活性和稳定性,但与贵金属基催化剂的性能相比,仍然存在过电位较高、电荷转移和导电性较差等问题,而导电性和暴露的活性位点是影响 TMPs 电催化性能的主要因素,优异的导电性能有效提升电子的传输速率,活性位点的暴露能有效增加可参与反应的活性位点数,从而提高催化效率<sup>[39]</sup>。鉴于此,科研工作者通过大量研究提出了多种改善 TMPs 性能的方法,主要包括形貌调控、复合、掺杂以及界面工程等。

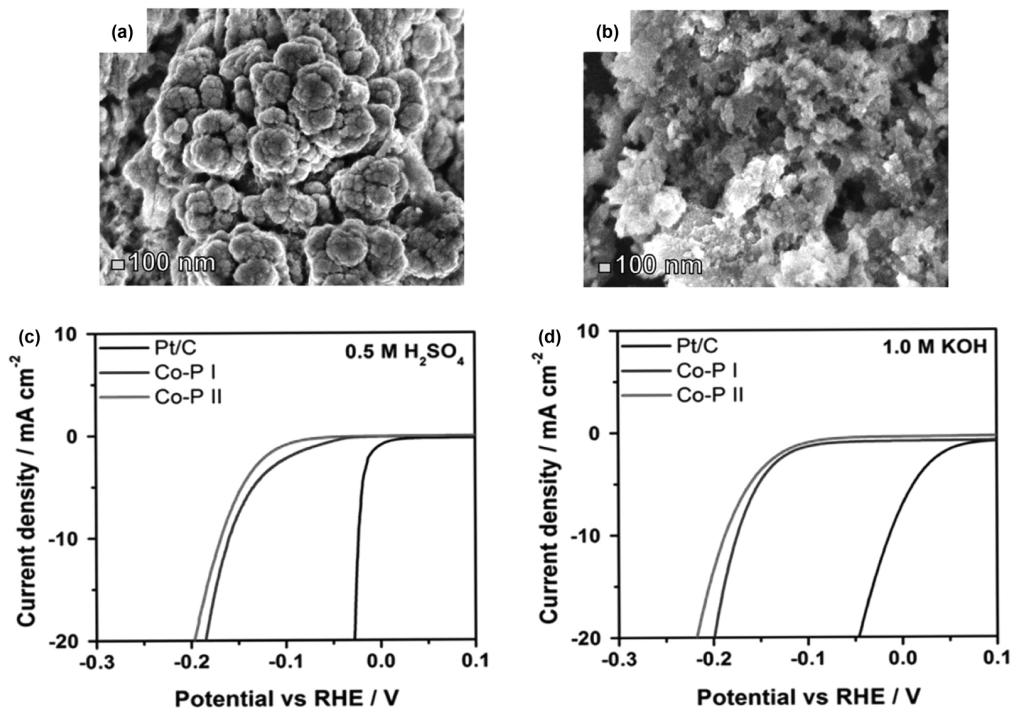


图 5 Co-P I 和 Co-P II 的 SEM 图像(a, b)与 LSV 曲线(c, d)  
Fig 5 SEM images and LSV curves of Co-P I and Co-P II

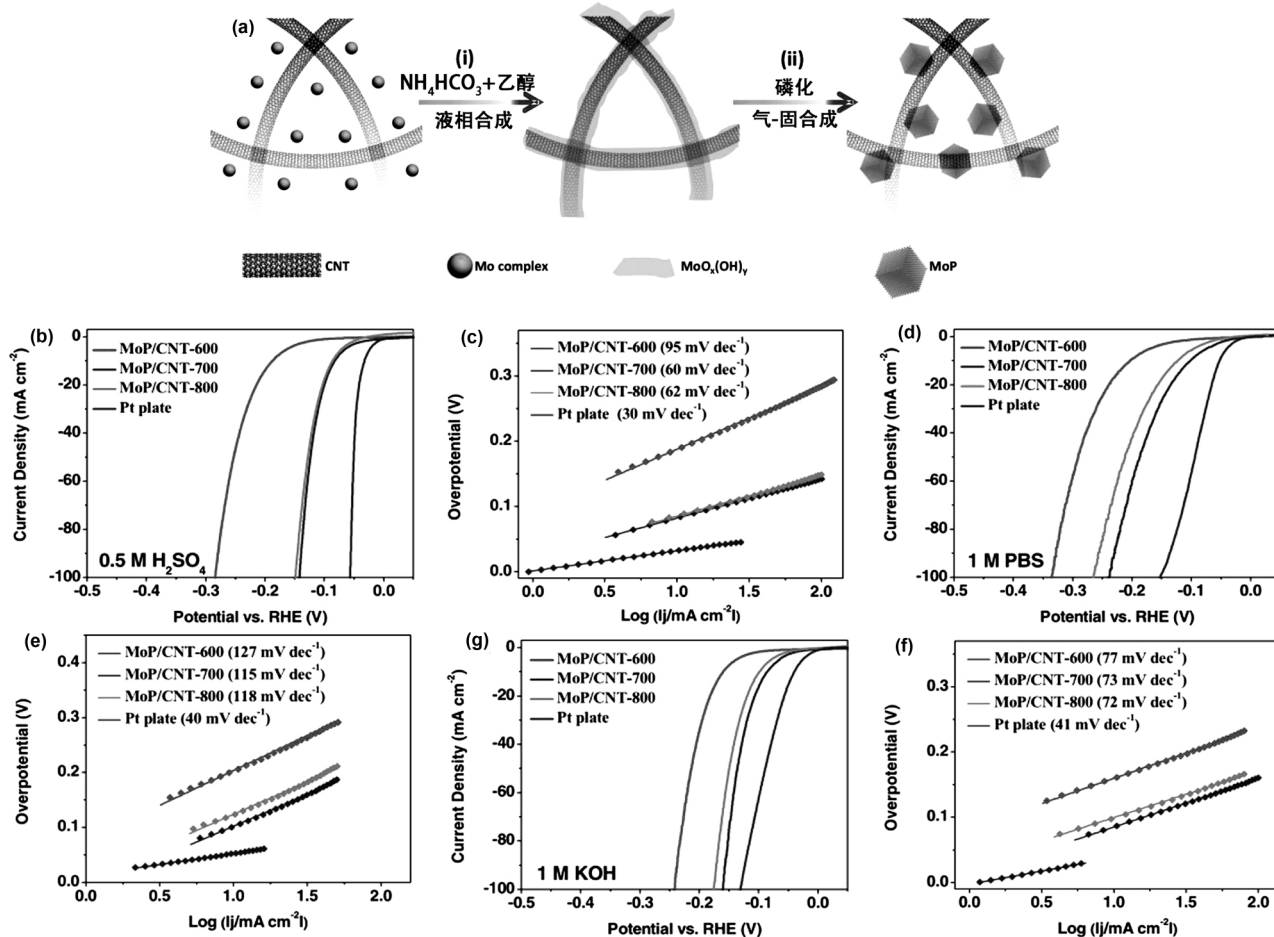


图 6 MoP/CNTs 的制备过程(a)与 MoP/CNTs 在不同介质中的 LSV 曲线(b, d, g)和 Tafel 斜率(c, e, f)  
Fig 6 The preparation process of MoP/CNTs (a), LSV curves (b, d, g) and tafel slope curves (c, e, f) in acidic, neutral, and alkaline solutions

### 3.1 形貌调控

研究人员通过对 TMPs 的形貌进行设计调控,能够有效增加材料的比表面积,有利于暴露更多的活性位点,从而提高材料的催化活性。Sumboja 等<sup>[49]</sup>利用乙酸钴和乙酰丙酮钴两种前驱体通过气固磷化反应分别制备了类似肺泡囊纳米状磷化钴(Co-P I)和无规纳米颗粒状磷化钴(Co-P II)。在酸性和碱性电解液中,(Co-P I)的催化活性优于(Co-P II),这主要是因为类似于肺泡囊状的纳米结构增大了催化活性表面积,使 HER 活性显著增强(图 5)。Jiang 等<sup>[50]</sup>采用两步法在碳布上构建了 NiP<sub>2</sub> 纳米片阵列(NiP<sub>2</sub> NS/CC)作为一种高效的新型三维 HER 催化剂,其在酸性和碱性介质中均表现出优异的催化活性和稳定性。Wang 等<sup>[51]</sup>在泡沫镍上制备了均匀纳米粒子修饰的三元镍钴磷纳米线获得了高效率 HER 性能,催化剂的  $\eta_{10}$  和  $\eta_{100}$  分别为 43 和 118 mV,并且在 1 mol · L<sup>-1</sup> KOH 中耐久至少 33 h。

### 3.2 复合

电催化剂与集流体间通过电子的传输来保障催化反应进行,然而,诸多催化剂本身导电性却较差,这会严重影响材料的电催化性能。基于此,科研人员通过将电催化剂与导电材料(如碳纳米管、多孔碳材料、泡

沫镍、石墨烯、碳布等)进行复合,不仅可以使材料比表面积增大从而提高活性组分的分散性,还可以有效提升材料的导电性。同时,材料与活性组分之间的协同作用也会提升催化剂的催化活性和稳定性。Adam 等<sup>[52]</sup>以碳纳米管为载体,制备了相互连接的空心磷化钴(CoP),碳纳米管作为载体可以很好地分散活性位点,使催化剂电化学活性表面积增大,电子传输阻力减小,提高了电催化动力学,提升了材料的催化活性。Zhang 等<sup>[53]</sup>采用水热和气固磷化法相结合制备了 MoP/碳纳米管(MoP/CNTs)。由于 CNTs 具有很好的分散性,可使小尺寸且结晶良好的 MoP 纳米颗粒附着在多壁 CNTs 的侧壁上,700 °C 退火后的材料在 0.5 mol · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、1 mol · L<sup>-1</sup> 磷酸盐缓冲液和 1 mol · L<sup>-1</sup> KOH 中展现出优异的催化性能(图 6)。Ge 等<sup>[54]</sup>借助 SiO<sub>2</sub> 模板辅助策略将结晶良好的磷化钼分散在 N、P 共掺杂的石墨烯碳纳米片上(MoP/NPG)。通过理论计算和实验结果均表明,MoP 与基底石墨烯片之间具有协同作用的层次结构可以促进电荷转移动力学,从而提高其催化性能。Yang 等<sup>[55]</sup>合成了均匀嵌入三维 N 掺杂多孔碳纳米片网格中的 CoP<sub>2</sub> 纳米粒子(CoP<sub>2</sub>@3D-NPC)。将 CoP<sub>2</sub> 纳米粒子

嵌入碳纳米片中可以有效抑制  $\text{CoP}_2$  纳米粒子之间的

团聚,使合成的材料具有较小的尺寸和良好的分散性。

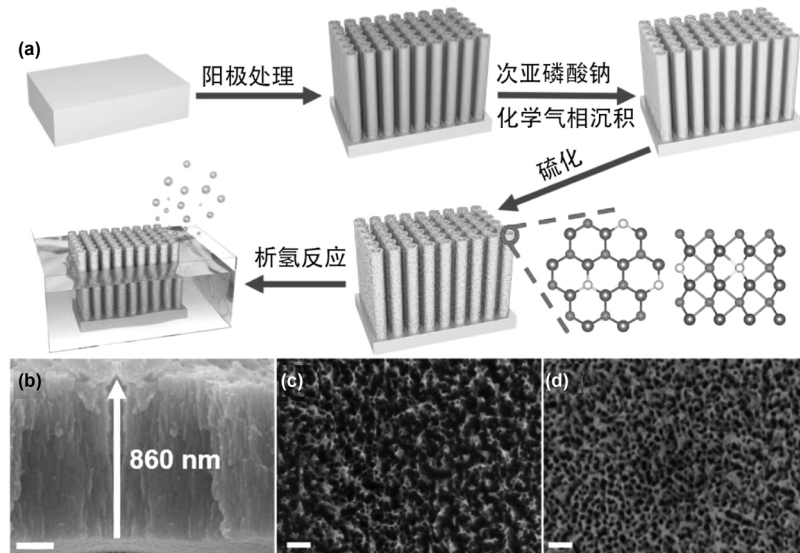


图 7 S-MoP 的制备过程(a),阳极氧化处理后的 S-MoP 剖面图(b)与 MoP 和 S-MoP 的 SEM 图像(c, d)  
Fig 7 The preparation process of S-MoP, An S-MoP profile after anodizing, and SEM images of MoP and S-MoP

### 3.3 掺 杂

掺杂通常用来调控电催化剂的催化活性,通过调节材料的化学组成,实现有效调控其电子结构和电子导电率的目的,进而优化其电催化活性。同时,掺杂还可以增强催化剂的导电性,提升材料的电催化性能。Wang 等<sup>[56]</sup>在碳布上制备了分层多孔的 W 掺杂 CoP 纳米薄片阵列(W-CoP NAs/CC)并用作 HER 催化剂。其在酸性、碱性和中性电解液中, $\eta_{10}$ 分别为 89、94 和 102 mV,表现出优异的催化性能,这归因于多孔的 W 掺杂 CoP 纳米薄片阵列,提供了丰富的活性位点,从而有效地促进了 HER 性能。Liu 等<sup>[57]</sup>制备了钛网

上锰掺杂的 CoP 纳米片阵列(Mn-CoP/Ti)并将其作为一种高效的 3D HER 电催化剂,其在不同 pH 值下均具有良好的稳定性。在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  中,CoP/Ti 和 Mn-CoP/Ti 的  $\eta_{10}$ 分别为 81 和 49 mV,表明锰的掺入可以提高催化活性,使 CoP/Ti 的催化性能得到显著提升。Liang 等<sup>[58]</sup>通过电化学阳极处理和两步化学气相沉积相结合将少量的硫掺杂在 MoP 三维纳米阵列中,SEM 图像表明,经过气固反应后,材料无断裂和塌陷现象,得到三维多孔结构,同时硫的掺入可以增强催化剂与电解质之间的作用,使催化剂活性得到显著提升(图 7)。

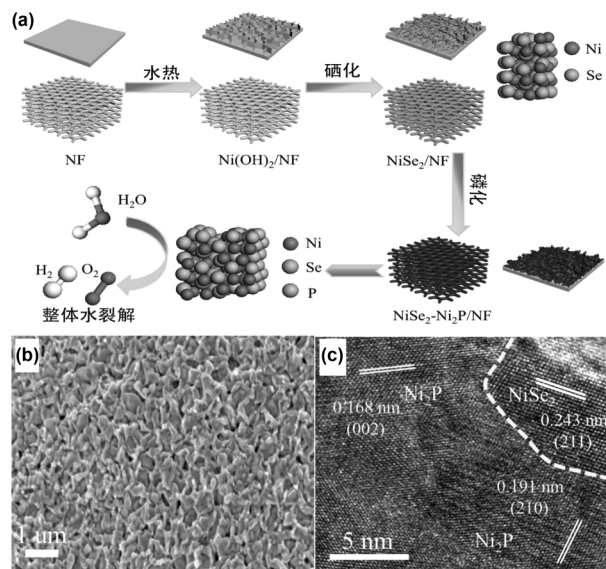


图 8  $\text{NiSe}_2\text{-Ni}_2\text{P/NF}$  的制备过程(a),SEM 图像(b)和 TEM 图像(c)

Fig 8 The preparation process of  $\text{NiSe}_2\text{-Ni}_2\text{P/NF}$ , and SEM and TEM images of  $\text{NiSe}_2\text{-Ni}_2\text{P/NF}$

### 3.4 界面工程

通过界面工程构建的异质界面不仅可以调节电

子结构,优化催化中间体的吸附/解吸,加速电荷转移,而且可以增加电化学活性位点数量,从而提高材料的

催化活性。Wang 等<sup>[59]</sup>通过连续硒化和部分磷化处理,在泡沫镍上合成了 NiSe<sub>2</sub> 和 Ni<sub>2</sub>P 耦合纳米线的异质结构(NiSe<sub>2</sub>-Ni<sub>2</sub>P/NF)(图 8)。从 TEM 图中可以清晰地观察到有 Ni<sub>2</sub>P 的(002)和(210)晶面以及 NiSe<sub>2</sub> 的(211)晶面存在,通过 DFT 计算结果证实了 NiSe<sub>2</sub> 和 Ni<sub>2</sub>P 之间的异质界面可以促进水的吸附过程,加快整体水裂解的催化动力学。Liu 等<sup>[60]</sup>合成了一种新型自支撑 Ni<sub>2</sub>P-NiSe<sub>2</sub>/CC 异质结构催化剂。该催化剂在 1 mol · L<sup>-1</sup> KOH 中展现出非常优异的 HER 活性,当电流密度为 10 mA · cm<sup>-2</sup> 时产生 66 mV 的过电位,并且具有优异的耐久性。实验和理论计算结果表明,Ni<sub>2</sub>P 与 NiSe<sub>2</sub> 之间存在强电子相互作用,优化了氢/水吸附的吉布斯自由能,提高了 HER 活性。Boppella 等<sup>[61]</sup>合成了由掺氮碳支撑的二维磷化钴/磷化镍钴(CoP/NiCoP)复合纳米片,用作高效、耐用的 pH 通用型 HER 电催化剂。NiCoP(111)和 CoP(112)晶面对应的 d 间距值分别为 0.22 和 0.19 nm 的界限分明的晶格条纹,说明纳米异质结构的形成,两相界面的耦合效应提升了析氢反应动力学和催化性能。

#### 4 过渡金属磷化物在电解水析氢反应中的应用

近年来,研究人员通过不断的努力制备出各种形貌和结构的 TMPs 且被应用于电解水析氢反应的研究领域。如 Surendran 等<sup>[62]</sup>利用静电纺丝技术制备了碳纳米纤维包覆的镍钴磷纳米粒子(NiCoP/CNF)用作 HER 催化剂。Lu 等<sup>[63]</sup>通过离子交换过程合成了中空双金属 NiCoP 纳米盒催化剂,空心结构增大了电极/电解质的接触面积,提高了电化学反应的稳定性。Li 等<sup>[64]</sup>采用水热法和原位磷化法制备了三维自支撑掺铁 Ni<sub>2</sub>P 纳米片阵列,同时作为水分解的析氢和析氧电催化剂。在 Ni<sub>2</sub>P 中加入适当比例的 Fe 后,材料的 HER 和 OER 活性得到明显改善。此外,该碱性电解槽采用(Ni<sub>0.33</sub>Fe<sub>0.67</sub>)<sub>2</sub>P 纳米片同时作为阳极电极和阴极电极(即双功能催化剂),当电流密度 10 mA · cm<sup>-2</sup> 时,所需的电池电压均为约 1.49 V,远低于商用 Pt/C 和 Ir/C 电极。Jiang<sup>[65]</sup>在三维泡沫镍上合成了双金属镍锰磷多孔纳米片阵列(Ni-Mn-P PNAs)作为双功能催化剂用于电解水,Ni<sub>2</sub>Mn<sub>1</sub>P 在酸性和碱性介质中均表现出良好的催化活性和稳定性。Du 等<sup>[66]</sup>利用 MIL-88-Fe<sub>2</sub>Ni MOF 作为前体制备了镍铁双金属磷化物(NiFeP)。NiFeP 在碱性溶液中具有较低的起始过电位、较小的 Tafel 斜率、较大的交换电流密度,并且电流密度为 10 mA · cm<sup>-2</sup> 时其电催化性能均优于 NiP<sub>2</sub> 和 FeP。Li 等<sup>[67]</sup>直接采用一步法磷化含钴和铁的金属有机骨架(ZIF-67@MIL-88B)前体制备了铁掺杂的磷化钴多孔多面体电催化剂,其在 HER 和 OER 过程中显现出较低的起始过电位、较大的电流密

度、较小的 Tafel 斜率,具有良好的电化学稳定性和催化性能。Zhao 等<sup>[68]</sup>通过化学气相沉积法在石墨烯保护的镍泡沫上合成了由单一前体 FeMn(CO)<sub>8</sub> (μ-PH<sub>2</sub>)磷化得到的 FeMnP/GNF 双功能电催化剂,其在 HER 和 OER 中均表现出优异电催化活性和稳定性。Ren 等<sup>[69]</sup>利用 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、羟基乙叉二膦酸(HEDP)为碳源、氮源及磷源合成了 N,P 共掺杂的多孔碳与双金属 FeNiP 纳米颗粒复合材料用作高效 HER、OER、氧还原(ORR)反应催化剂。通过调节 Fe/Ni 比值改变了双金属 FeNi 磷化物的电子结构,从而降低了析氢、析氧和氧还原反应的过电位,提高了催化性能。

#### 5 结 语

TMPs 作为一种非贵金属催化剂,因其具有良好的电催化活性且化学性质稳定等优点在电催化析氢反应研究中被广泛关注。科研人员在 TMPs 材料制备、改性以及性能研究方面进行了大量的研究工作并取得了实质性的进展,但是仍然存在一些问题和挑战需要改进:(1)催化反应机理研究不够深入,可以通过原位表征实验,结合理论计算,进一步研究活性位点和反应过程,探究催化机理;(2)面向实际应用,大电流密度测试及长时间稳定性测试需进一步加强;(3)开发可以适用于较宽 pH 值范围内电解液的 HER 催化剂。由于大多数的 TMPs 在酸性介质中具有优异的催化活性及稳定性,但在碱性介质中可能就会产生较大的过电位,因此,通过开发适用于较宽 pH 值范围电解液的催化剂来进一步拓宽其应用领域;(4)新型自支撑型电催化剂的开发。自支撑型电催化剂必须要选择合适的负载基底材料,目前,常用的基底材料有泡沫镍网、泡沫铜网、碳布等,负载基底的优劣直接影响催化剂的整体性能,因此,可以开发更加优异的新型基底材料来进一步提升催化剂的整体性能。

#### 参考文献:

- [1] Mahmood N, Yao Y, Zhang J W, et al. Electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline electrolytes: mechanisms, challenges, and prospective solutions [J]. *Advanced Science*, 2018, 5(2):1700464.
- [2] Zhang J Y, Wang H, Tian Y, et al. Anodic hydrazine oxidation assists energy-efficient hydrogen evolution over a bifunctional cobalt perselenide nanosheet electrode [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(26):7649-7653.
- [3] Yao Z, Zhang M, Li R, et al. A metal-free N-annulated thienocyclopentaperylene dye: power conversion efficiency of 12% for dye-sensitized solar cells [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(20):5994-5998.
- [4] Yao Z, Zhang M, Wu H, et al. Donor/acceptor indenoperylene dye for highly efficient organic dye-sensitized solar

- cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(11):3799-3802.
- [5] Lyu Xianwei, Hu Zhongpan, Zhao Hui, et al. Self-supporting transition metal phosphides as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction[J]. *Progress in Chemistry*, 2018, 30(7):947-957.  
吕宪伟, 胡忠攀, 赵 挥, 等. 自支撑型过渡金属磷化物电催化析氢反应研究[J]. *化学进展*, 2018, 30(07):947-957.
- [6] Grigoriev S A, Fateev V N, Bessarabov D G, et al. Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(49):26036-26058.
- [7] Ma T Y, Ran J, Dai S, et al. Phosphorus-doped graphitic carbon nitrides grown in situ on carbon-fiber paper: flexible and reversible oxygen electrodes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 127(15):4729-4733.
- [8] Xu W, Wang H. Earth-abundant amorphous catalysts for electrolysis of water[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(6):991-1005.
- [9] Zheng Haiyan. Study on preparation and electrocatalytic properties of Transition metal phosphates and their complexes[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2019(in Chinese).  
郑海燕. 过渡金属磷化物及其复合物的制备及电催化性能研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2019.
- [10] Frydendal R, Paoli E A, Knudsen B P, et al. Benchmarking the stability of oxygen evolution reaction catalysts: the importance of monitoring mass losses[J]. *ChemElectroChem*, 2014, 1(12):2075-2081.
- [11] Wang Zhichao. Design, preparation and application of transition metal-based nanostructured electrocatalysts in electrolytic water[D]. Qingdao: Qingdao University, 2019 (in Chinese).  
王志超. 过渡金属基纳米结构电催化剂的设计、制备及其电解水应用[D]. 青岛: 青岛大学, 2019.
- [12] Scanlon M D, Bian X, Vruble H, et al. Low-cost industrially available molybdenum boride and carbide “asplatinum-like” catalysts for the hydrogen evolution reaction in biphasic liquid systems[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(8):2847-2857.
- [13] Vruble H, Hu X. Molybdenum boride and carbide catalyze hydrogen evolution in both acidic and basic solutions [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(51):12703-12706.
- [14] Kim S K, Qiu Y, Zhang Y J, et al. Nanocomposites of transition-metal carbides on reduced graphite oxide as catalysts for the hydrogen evolution reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 235:36-44.
- [15] Xie J, Li S, Zhang X, et al. Atomically-thin molybdenum nitride nanosheets with exposed active surface sites for efficient hydrogen evolution[J]. *Chemical Science*, 2014, 5(12):4615-4620.
- [16] Lukowski M A, Daniel A S, English C R, et al. Highly active hydrogen evolution catalysis from metallic WS<sub>2</sub> nanosheets[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(8):2608-2613.
- [17] Faber M S, Dziejdz R, Lukowski M A, et al. High-performance electrocatalysis using metallic cobalt pyrite (CoS<sub>2</sub>) micro- and nanostructures[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(28):10053-10061.
- [18] Jing Y, Liu H, Yan R, et al. Mesoporous CoP nanowire arrays for hydrogen evolution[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(9):5922-5930.
- [19] Yang D, Hou W, Lu Y, et al. Scalable synthesis of self-assembled bimetallic phosphide/N-doped graphene nanoflakes as an efficient electrocatalyst for overall water splitting[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(27):12837-12845.
- [20] Zhang J, Wei S, Liu Y, et al. Invigorating the catalytic performance of CoP through interfacial engineering by Ni<sub>2</sub>P precipitation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(45):26177-26186.
- [21] Zhang R, Huang J, Chen G, et al. In situ engineering bi-metallic phospho-nitride bi-functional electrocatalysts for overall water splitting[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 254:414-423.
- [22] Wan S, Hu J, Li G D, et al. Nano-netlike carbon fibers decorated with highly dispersed CoSe<sub>2</sub> nanoparticles as efficient hydrogen evolution electrocatalysts[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 702:611-618.
- [23] Han A, Jin S, Chen H, et al. A robust hydrogen evolution catalyst based on crystalline nickel phosphide nanoflakes on three-dimensional graphene/nickel foam: high performance for electrocatalytic hydrogen production from pH 0-14 [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(5):1941-1946.
- [24] Jiang P, Liu Q, Liang Y, et al. A cost-effective 3D hydrogen evolution cathode with high catalytic activity: FeP nanowire array as the active phase[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 126(47):13069-13073.
- [25] Liu M, Li J. Cobalt phosphide hollow polyhedron as efficient bifunctional electrocatalysts for the evolution reaction of hydrogen and oxygen[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(3):2158-2165.
- [26] Mcenaney J M, Chance C J, Callejas J F, et al. Electrocatalytic hydrogen evolution using amorphous tungsten phosphide nanoparticles[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(75):11026-11028.
- [27] Popezun E J, Mckone J R, Read C G, et al. Nanostructured nickel phosphide as an electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(25):9267-9270.
- [28] Tian J, Liu Q, Asiri A M, et al. Self-supported nanoporous cobalt phosphide nanowire arrays: an efficient 3D hydrogen-evolving cathode over the wide range of pH 0-14 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(21):7587-7590.
- [29] Xing Z, Liu Q, Asiri A M, et al. Closely interconnected



- network of molybdenum phosphide nanoparticles: a highly efficient electrocatalyst for generating hydrogen from water[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(32):5702-5707.
- [30] Zhang Z, Lu B, Hao J, et al. FeP nanoparticles grown on graphene sheets as highly active non-precious-metal electrocatalysts for hydrogen evolution reaction[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(78):11554-11557.
- [31] Callejas J F, Mcenaney J M, Read C G, et al. Electrocatalytic and photocatalytic hydrogen production from acidic and neutral-pH aqueous solutions using iron phosphide nanoparticles[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(11):11101-11107.
- [32] Zou Xiaoxin, Zhang Yu, Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(15):5148-5180.
- [33] Chang Jinfa, Xiao Yao, Luo Zhaoyan, et al. Research progress of non-noble metal catalysts for hydrogen production by hydrolysis [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2016, 32(7):1556-1592(in Chinese).  
常进法, 肖瑶, 罗兆艳, 等. 水电解制氢非贵金属催化剂的研究进展[J]. *物理化学学报*, 2016, 32(7):1556-1592.
- [34] Jing S, Zhang L, Luo L, et al. N-doped porous molybdenum carbide nanobelts as efficient catalysts for hydrogen evolution reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 224:533-540.
- [35] Ashassi-Sorkhabi H, Abolghasemi-Fakhri S, Rezaei Moghadam B, et al. One step electrochemical route to the fabrication of highly ordered array of cylindrical nanoporous structure and its electrocatalytic performance toward efficient hydrogen evolution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 515:189-197.
- [36] Kibsgaard J, Tsai C, Chan K, et al. Designing an improved transition metal phosphide catalyst for hydrogen evolution using experimental and theoretical trends[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(10):3022-3029.
- [37] Sun Yiqing. Synthesis of transition-metal-based catalysts and its electrocatalytic performance for electrocatalytic water splitting[D]. Dalian:Dalian University of Technology, 2020(in Chinese).  
孙艺卿. 过渡金属磷化物的制备及其电催化分解水性能的研究[D]. 大连:大连理工大学, 2020.
- [38] Jin H Y, Guo C X, Liu X, et al. Emerging two-dimensional nanomaterials for electrocatalysis[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(13):6337-6408.
- [39] Yu Jing. Preparation and application of nano-structured cobalt-based catalysts in electrolytic water[D]. Qingdao: Qingdao University, 2018(in Chinese).  
于婧. 纳米结构钴基催化剂的制备及其在电解水中的应用[D]. 青岛:青岛大学, 2018.
- [40] Zeng Junrong. Preparation of nickel sulfur compounds by electrochemical doping and its catalytic performance[D]. Kunming:Kunming University of Science and Technology, 2019(in Chinese).  
曾俊蓉. 电化学掺杂法制备镍硫化合物及其催化性能[D]. 昆明:昆明理工大学, 2019.
- [41] Hu Yanfei. Transition-metal phosphide-based electrocatalysts: preparation and catalytic property for hydrogen evolution[D]. Hefei:Hefei University of Technology, 2019 (in Chinese).  
胡燕飞. 基于过渡金属磷化物的制备及其催化析氢性能研究[D]. 合肥:合肥工业大学, 2019.
- [42] Popczun E J, Read C G, Roske C W, et al. Highly active electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction by cobalt phosphide nanoparticles[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(21):5427-5430.
- [43] Xu Y, Wu R, Zhang J, et al. Anion-exchange synthesis of nanoporous FeP nanosheets as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(59):6656-6658.
- [44] Shi Y, Xu Y, Zhuo S, et al. Ni<sub>2</sub>P nanosheets/Ni foam composite electrode for long-lived and pH-tolerable electrochemical hydrogen generation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(4):2376-2384.
- [45] Men Y, Li P, Zhou J, et al. Tailoring the electronic structure of Co<sub>2</sub>P by N doping for boosting hydrogen evolution reaction at all pH values[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(4):3744-3752.
- [46] Gao W, Yan M, Cheung H Y, et al. Modulating electronic structure of CoP electrocatalysts towards enhanced hydrogen evolution by Ce chemical doping in both acidic and basic media[J]. *Nano Energy*, 2017, 38:290-296.
- [47] Anjum M A R, Okyay M S, Kim M, et al. Bifunctional sulfur-doped cobalt phosphide electrocatalyst outperforms all-noble-metal electrocatalysts in alkaline electrolyzer for overall water splitting[J]. *Nano Energy*, 2018, 53:286-295.
- [48] Wang Q, Hou M, Huang Y, et al. One-pot synthesis of NiCoP/CNTs composites for lithium ion batteries and hydrogen evolution reaction[J]. *Ionics*, 2019, 26(4):1771-1778.
- [49] Sumboja A, An T, Goh H Y, et al. One-step facile synthesis of cobalt phosphides for hydrogen evolution reaction catalysts in acidic and alkaline medium[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(18):15673-15680.
- [50] Jiang P, Liu Q, Sun X. NiP<sub>2</sub> nanosheet arrays supported on carbon cloth: an efficient 3D hydrogen evolution cathode in both acidic and alkaline solutions[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(22):13440-13445.
- [51] Wang X, Tong R, Wang Y, et al. Surface roughening of nickel cobalt phosphide nanowire arrays/Ni foam for enhanced hydrogen evolution activity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(50):34270-34279.
- [52] Adam A, Suliman M H, Siddiqui M N, et al. Interconnected hollow cobalt phosphide grown on carbon nanotubes for hydrogen evolution reaction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(35):29407-29416.
- [53] Zhang X, Yu X, Zhang L, et al. Molybdenum phosphide/carbon nanotube hybrids as pH-universal electrocatalysts for hydrogen evolution reaction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(16):1706523.

- [54] Ge R, Huo J, Liao T, et al. Hierarchical molybdenum phosphide coupled with carbon as a whole pH-range electrocatalyst for hydrogen evolution reaction[J]. Applied Catalysis B:Environmental, 2020, 260:118196.
- [55] Yang S, Xie M, Chen L, et al. Cobalt phosphide nanoparticles embedded in 3D N-doped porous carbon for efficient hydrogen and oxygen evolution reactions[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(10): 4543-4552.
- [56] Wang X, Chen Y, Yu B, et al. Hierarchically porous W-doped CoP nanoflake arrays as highly efficient and stable electrocatalyst for pH-universal hydrogen evolution[J]. Small, 2019, 15(37):1902613.
- [57] Liu T, Ma X, Liu D, et al. Mn doping of CoP nanosheets array; an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction with enhanced activity at all pH values[J]. ACS Catalysis, 2016, 7(1):98-102.
- [58] Liang K, Pakhira S, Yang Z, et al. S-doped MoP nanoporous layer toward high-efficiency hydrogen evolution in pH-universal electrolyte[J]. ACS Catalysis, 2018, 9(1): 651-659.
- [59] Wang P, Pu Z, Li W, et al. Coupling NiSe<sub>2</sub>-Ni<sub>2</sub>P heterostructure nanowrinkles for highly efficient overall water splitting[J]. Journal of Catalysis, 2019, 377:600-608.
- [60] Liu C, Gong T, Zhang J, et al. Engineering Ni<sub>2</sub>P-NiSe<sub>2</sub> heterostructure interface for highly efficient alkaline hydrogen evolution[J]. Applied Catalysis B:Environmental, 2020, 262:118245.
- [61] Boppella R, Tan J, Yang W, et al. Homologous CoP/NiCoP heterostructure on N-doped carbon for highly efficient and pH-universal hydrogen evolution electrocatalysis [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 29(6): 1807976.
- [62] Surendran S, Shanmugapriya S, Sivanantham A, et al. Electrospun carbon nanofibers encapsulated with NiCoP: a multifunctional electrode for supercapattery and oxygen reduction, oxygen evolution, and hydrogen evolution reactions[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(20): 1800555.
- [63] Lu Y, Deng Y, Lu S, et al. MOF-derived cobalt-nickel phosphide nanoboxes as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction[J]. Nanoscale, 2019, 11(44):21259-21265.
- [64] Li Y, Zhang H, Jiang M, et al. 3D self-supported Fe-doped Ni<sub>2</sub>P nanosheet arrays as bifunctional catalysts for overall water splitting[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(37):1702513.
- [65] Jiang D, Ma W, Yang R, et al. Nickel-manganese bimetallic phosphides porous nanosheet arrays as highly active bifunctional hydrogen and oxygen evolution electrocatalysts for overall water splitting[J]. Electrochimica Acta, 2020, 329:135121.
- [66] Du Y, Li Z, Liu Y, et al. Nickel-iron phosphides nanorods derived from bimetallic-organic frameworks for hydrogen evolution reaction[J]. Applied Surface Science, 2018, 457:1081-1086.
- [67] Li F, Bu Y, Lyu Z, et al. Porous cobalt phosphide polyhedrons with iron doping as an efficient bifunctional electrocatalyst[J]. Small, 2017, 13(40):1701167.
- [68] Zhao Z, Schipper D E, Leitner A P, et al. Bifunctional metal phosphide FeMnP films from single source metal organic chemical vapor deposition for efficient overall water splitting[J]. Nano Energy, 2017, 39:444-453.
- [69] Ren J T, Wang Y S, Chen L, et al. Binary FeNi phosphides dispersed on N, P-doped carbon nanosheets for highly efficient overall water splitting and rechargeable Zn-air batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389:124408.

## Research progress of transition metal phosphides for electrocatalytic hydrogen evolution reaction

CHEN Xiangping<sup>1</sup>, SU Lirong<sup>1</sup>, WU Yanxia<sup>1</sup>, WANG Qingtao<sup>1</sup>, REN Shufang<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China;

2. Key Laboratory of Evidence Science Research and Application of Gansu Province, Gansu University of Political Science and Law, Lanzhou 730070, China)

**Abstract:** Hydrogen energy is a promising clean energy that can replace fossil fuels. Hydrogen production from water electrolysis is the most promising way to achieve sustainable energy development and zero emission. The design and development of abundant, low cost, high efficient and stable electrocatalysts are the key to achieve efficient hydrogen production from water electrolysis. As a non-noble metal catalyst, transition metal phosphides (TMPs) have the advantages of high natural abundance, low cost, good electrical conductivity, and stable catalytic performance. In recent years, they have been widely used in the research field of electrolytic water hydrogen evolution reaction. Herein, the mechanism of hydrogen evolution by electrolysis of water was summarized. The preparation, modification methods of TMPs and their applications in hydrogen evolution by electrolysis of water are introduced. The existing problems and challenges of TMPs electrocatalysts are summarized, and the future development trend is prospected.

**Key words:** transition metal phosphides; electrolysis of water; electrocatalyst; hydrogen evolution reaction; modification method