



介孔磷化物电解水催化性能研究进展

麻欣悦, 王美华, 李庆超, 李鹏, 李文倩, 黄国庆*, 卜秀斌*, 杨春才*

沈阳师范大学化学化工学院, 能源与环境催化研究所, 沈阳 110034

*通讯作者, E-mail: hq3917@163.com; buxb@synu.edu.cn; ccy_0823@163.com

收稿日期: 2025-09-22; 接受日期: 2025-12-26; 网络版发表日期: 2026-01-28

2025年沈阳师范大学博士点建设重点学科项目(编号: 099-52501002)和辽宁省科技计划联合计划(自然科学基金-博士科研启动项目)(编号: 2025-BSLH-365)资助

摘要 电解水技术是实现清洁且可持续制氢的重要途径, 但其效率高度依赖催化剂的活性. 贵金属基材料是目前公认活性最高的电解水催化剂, 然而低的储量和高昂的价格严重地限制了其大规模的工业应用. 因此, 研究人员近年来重点开发低成本、资源丰富、高效且稳定的非贵金属催化剂. 其中, 介孔结构的过渡金属磷化物(meso-TMPs)凭借其高导电性、高活性位点密度、利于传质的孔道等结构优势和电子特性备受瞩目. 本文系统地综述了meso-TMPs电解水催化剂的代表性研究进展, 详细地总结了合成方法, 重点探究了形貌、元素组成、原子配合环境和电子结构的变化与催化活性间的构效关系. 最后, 本文展望了meso-TMPs电催化剂未来的发展方向. 总而言之, 本文旨在为电解水领域非贵金属高效催化剂的开发提供新的视角.

关键词 电解水, 介孔结构, 过渡金属磷化物, 高活性位点密度, 电子结构

1 引言

随着科技的迅猛发展和人类生活质量的显著提升, 能源需求呈现出前所未有的快速增长趋势^[1-5]. 如图1所示, 全球超过80%的能源供应仍依赖于传统的化石燃料. 然而, 化石燃料的大规模开采与消耗不仅加剧了资源的枯竭, 同时也引发了诸如空气污染和温室气体过量排放等一系列环境问题^[6,7]. 近年来, 人们致力于开发风能、太阳能、生物能和地热能等可再生清洁能源^[8-11]. 氢能, 作为一种高能量密度且零碳排放的可持续能源载体, 在能源领域受到了广泛的关注^[12-14]. 在诸多制氢技术中, 以水作为唯一原料且产物无污染的电解水制氢, 被视为是一种环境友好、可持续的制

氢技术^[15-17]. 该过程包括阴极上的析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)和阳极上的析氧反应(oxygen evolution reaction, OER), 通常需要高活性的电催化剂促进反应进行. 然而, 高效的贵金属铂(Pt)系催化剂储量有限、成本高昂及耐久性不足, 导致了电解水难以像蒸汽甲烷重整实现大规模长期制氢^[18-20]. 因此, 探索地球储量丰富且高效的非金属材料是当前电解水技术发展的关键挑战之一.

根据Sabatier原理, 理想的电解水催化剂对中间体应展现适中的结合强度以平衡反应的吸附和解析步骤^[21,22]. 如贵金属Pt的氢吸附自由能接近热中性($\Delta G_H \approx 0$), 是本征活性最高的HER催化剂. Nørskov等^[23]通过密度泛函理论(DFT)计算了大量金属的 ΔG_H , 并将其

引用格式: Ma X, Wang M, Li Q, Li P, Li W, Huang G, Bu X, Yang C. Mesoporous phosphides electrocatalysts for water splitting. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 435–457, doi: [10.1360/SSC-2025-0231](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0231)

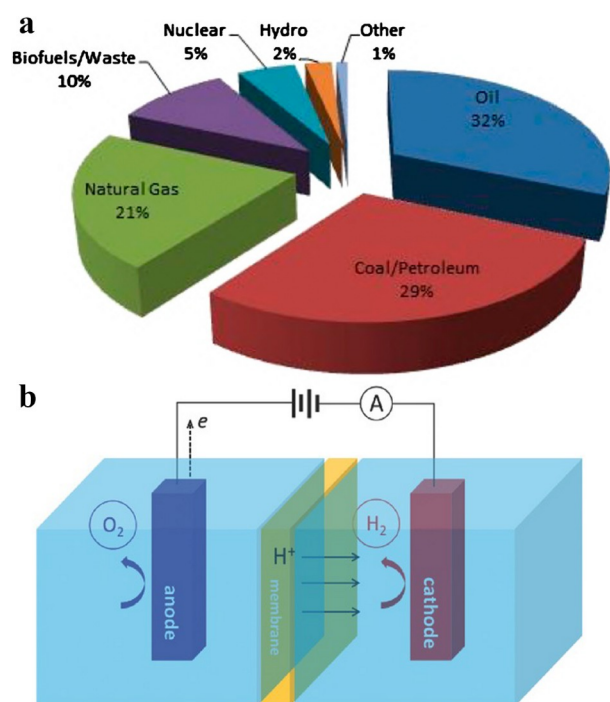


图1 (网络版彩图) (a) 世界能源分布图; (b) 电解水槽示意图^[6,7]

Figure 1 (Color online) (a) The world's fuel shares; (b) schematic diagram of a water electrolyzer^[6,7].

与相应的交换电流密度对数($\log j_0$)绘制成火山图,这一成果为研究人员深入理解材料特性并设计高效的电解水催化剂提供了有力的参考依据。受益于理论计算和表征技术的快速发展,科研人一直致力于开发地壳中元素储量丰富的电解水催化剂。如以铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、钼(Mo)过渡金属与碳(C)、氧(O)、氮(N)、磷(P)和硫(S)等非金属元素构成的合金、氧化物、碳化物、氮化物、磷化物和磷化物作为电解水催化剂得到了广泛的研究^[24-28]。其中,过渡金属磷化物(TMPs)作为非贵金属电催化剂的重要组成部分,其物理性质与碳化物、氮化物及硼化物相似,具有相对较高的导电性和化学稳定性^[2,29]。在TMPs晶体中,由于P原子半径较大,TMPs倾向于形成各具向同性的三角棱柱结构(图2),这种结构促使TMPs表面形成大量高本征活性的不饱和配位原子^[2]。在用于催化电解水时,TMPs中的P原子具有较高的电负性,能够从金属表面吸引电子,带负电的P原子可有效地捕捉带正电的质子^[30]。正因如此,含P量较高的TMPs通常展现出更优的HER性能。当用于催化OER时,电负性的P原子、金

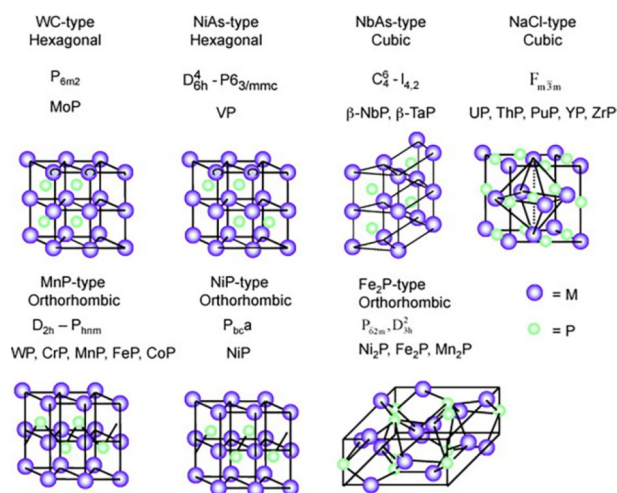


图2 (网络版彩图)过渡金属磷化物晶体结构^[2]

Figure 2 (Color online) Crystal structures of transition metal phosphides^[2].

属中心和吸附氧(O^{*})之间的离域电子能够促进中间体(-OOH)的形成,且会部分原位相变为高催化活性的金属氢氧化物和磷酸盐物种^[31]。此外,多孔材料,特别是介孔材料在众多能源应用领域展现出独特优势。介孔材料是指孔径分布在2~50 nm之间的有序或无序网状材料^[32,33]。这类材料具有高度均匀的孔隙分布、可调的孔径、优异的热稳定性和机械稳定性以及良好的吸附能力等特点^[34,35]。这些特性使得介孔材料在催化、吸附、分离以及药物输送等多个领域具有广泛的应用前景^[36-39]。特别是在电解水催化剂方面,介孔结构能够提供高比表面积和丰富的孔隙,有效增加活性位点的暴露,从而显著提升催化效率^[40-43]。

受磷化物和介孔材料优势的启发,介孔过渡金属磷化物(meso-TMPs)在电解水领域得到了广泛的研究。与体相态的TMPs相比,富集介孔的meso-TMPs具有高比表面积、高孔隙率,同时在介孔通道和孔壁上展现出纳米尺度效应,进而在催化过程中能暴露大量的催化活性位点,并利于电解质的传输,在催化电解水方面展现了显著的优势。在此,本文系统地总结近年来meso-TMPs硫化物电解水催化剂的研究进展。先介绍了介孔材料的制备方法,同时结合本课题组在纳米级电解水催化剂的多年研究,系统地总结了形貌和原子调控及多组分复合等改性策略对其电解水催化性能的影响。最后,本文对meso-TMPs未来发展前景进行了展望。

2 介孔材料的合成方法

介孔材料的合理设计和可控合成是其电化学能量转换和存储性能的关键. 如图3所示^[44], 常见合成介孔材料的方法主要分为以下两类, 即软模板法和硬模板法.

2.1 软模板法

软模板法是一种灵活且简便的方法, 对介孔材料的孔结构、尺寸和形态具有高度可控性^[45-47]. 如图3a所示, 该方法以表面活性剂分子或嵌段共聚物分子作为模板, 首先与前驱体(如离子、分子或纳米结构单元)自组装成复合材料. 随后, 通过热处理或刻蚀等方法去除两亲性分子(模板), 从而获得具有开放孔隙的介孔材料. 在这一过程中, 前驱体种类与表面活性剂分子之间的相互作用对于形成的介孔结构至关重要. 目前, 基于软模板法已开发出多种合成路线, 包括溶液挥发诱导自组装法(EISA)、水热法和溶胶-凝胶法等, 这些方法能够制备出具有多样形态和可调孔结构的介孔材料^[48-51].

Miao等^[52]通过溶胶-凝胶与低温硫化相结合的方法成功制备了比表面积高达 $128 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 的介孔 FeS_2 纳米颗粒(mesoporous FeS_2 NPs). 该方法采用Pluronic P123为结构导向剂, 首先利用胶束溶胶-凝胶法合成介孔氧化铁前驱体. 随后, 以 H_2S 和S为硫源, 将氧化物转化为介孔 FeS_2 纳米颗粒. 如图4a所示, DFT计算表明介孔结构中大量暴露的(210)面具有较低的活化能垒和较强水分子吸附能力. 所制备的介孔 FeS_2 在 0.1 mol L^{-1} KOH中表现出出色的HER催化活性和稳定性. Tan等^[53]以Pluronic F127作为孔隙导向剂, 通过简单的水热法制备了三维有序介孔Fe-N/C (图4b). 在水热过程中, 可溶性苯酚-三聚氰胺/甲醛与F127形成P-MF/F127复合胶束, 并发生重排和聚合. 随后, 通过 NH_3 进行活化处理. 基于逐层生长机制, 最终获得的Fe-N/C具有完美有序介孔结构, 且含有较高含量的吡啶氮. 这种高比表面积和高含量吡啶氮的菱形十二面体介孔结构, 显著地提高了氧还原反应(ORR)催化性能.

2.2 硬模板法

硬模板法也称为纳米筹造法, 其基本原理是通过毛细管凝聚力将主体材料溶液灌注到预先形成的硬模

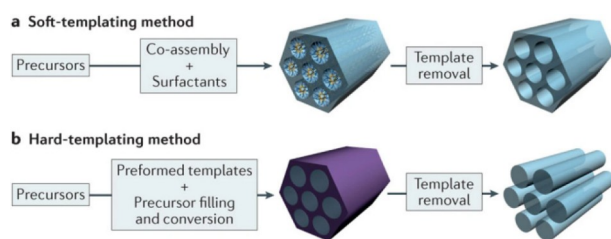


图3 (网络版彩图)介孔材料的合成方法^[44]. (a) 软模板法; (b) 硬模板法

Figure 3 (Color online) The methods for synthesizing mesoporous materials ^[44]. (a) Soft-templating method; (b) hard-templating method.

板中^[54-56]. 随后, 采用牺牲模板法去除模板, 即可获得与模板孔隙结构相反的介孔材料(图3b). 因此, 模板的选择是该合成工艺的关键. 在诸多硬模板中, 有序介孔二氧化硅由于其高度有序的纳米尺度结构和非常均匀的孔径分布, 是合成有序介孔材料最常用的硬模板. Deng等^[57]以MCM-41、KIT-6和SBA-15为模板通过纳米浇铸法制备出一系列有序介孔氧化钴, 并系统地讨论了影响该工艺的因素. 该研究发现, 当孔隙填充率较低时, 介孔结构不连续且有序度降低, 而当金属氧化物填充15%的孔隙时可得到形貌完整的介孔结构. 以KIT-6为模板时, 在低温下孔通道之间的连通性不足以同时生长氧化物, 其中仅有一个孔道被填充. 当温度升高时, 所合成的介孔 Co_3O_4 的比表面积高达 $105 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 孔径分布集中在3~4 nm. 相应的电镜图像均显示出所合成的 Co_3O_4 具有高度有序的介孔结构, 其中两个孔隙系统相互贯穿, 形成一个密集的结构. 以MCM-41和SBA-15作为硬模板合成有序的介孔 Co_3O_4 时, 透射电子显微镜(TEM)观察到两个样品均显示出六方有序的介孔结构. 然而, 由于MCM-41的孔径相对较窄, 因此平行纳米线的宽度要小得多, 产物中存在少量的块体材料(图4c). 此外, 由于相邻孔道之间的连通性较差, MCM-41模板制备的 Co_3O_4 有序性低于SBA-15.

相较于软模板法, 硬模板法避免了控制客体材料的水解和缩合以及它们与表面活性剂的组装, 且刚性模板在高温下可以提供保护, 因此硬模板法能够制备出高结晶度的材料或单晶材料. 然而, 硬模板可供使用的模板种类相对较少. 合成过程复杂且耗费时间, 而且刻蚀模板时容易对产物的结构和形貌造成损坏, 因此该合成方法存在一定的局限性. 为了克服这些局限性, 科研人员一直在探索多种方法来修饰硬模板的表面性质, 以增强前驱体与模板之间的相互作用^[58-62].

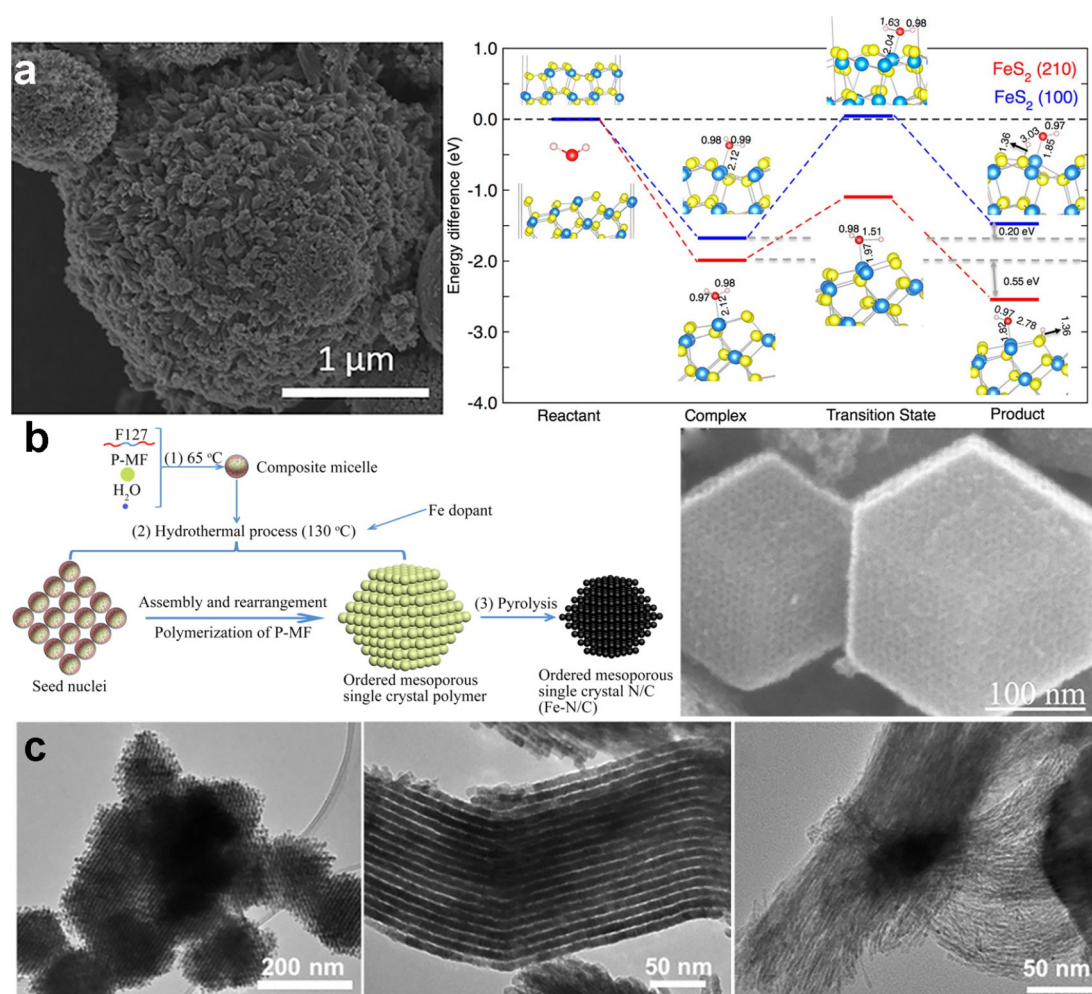


图 4 (网络版彩图) (a) Mesoporous FeS₂ NPs TEM图片和DFT计算^[52]; (b) Fe-N/C的制备示意图和扫描电子显微镜(SEM)图片^[53]; (c) KIT-6、SBA-15和MCM-41硬模板制备的介孔Co₃O₄的TEM图片^[57]

Figure 4 (Color online) (a) Transmission electron microscopy (TEM) image and density functional theory (DFT) calculation of mesoporous FeS₂ [52]; (b) schematics of preparation process and scanning electron microscopy (SEM) image of Fe-N/C [53]; (c) TEM images of mesoporous Co₃O₄ nanocast from KIT-6, SBA-15, and MCM-41 hard-template [57].

2.3 其他模板方法

除了上述常见的软模板和硬模板法外, 无模板自组装法和网状化学导向法在介孔材料合成中也得到广泛应用. 无模板法主要通过原位相转变、自组装机制或纳米级构建单元聚集的方式生成介孔结构. 该合成方法避免了传统模板剂的使用以及后续复杂的处理步骤, 有效地降低了工艺成本. Zheng等^[63]报道了一种简便且高效的无模板法制备氮硫双掺杂中空介孔碳(N/S-HMCSs)电催化剂策略. 这种独特的中空球形结构是从共价三嗪框架聚合物实心球原位热引发而得到. 通过调控热解温度可精确控制HMCSs的壳层厚度. 最终

制备的N/S-HMCS900具有较高的氮硫含量(约6.1%和1.3%)、大比表面积(331 m² g⁻¹)及均匀分布的介孔结构. 作为ORR电催化剂, N/S-HMCS900展现出高半波电位、优异的甲醇耐受性和卓越的长期稳定性. 与其他合成策略不同, 网状化学导向法是利用分子单元(如有机分子、无机簇和配合物)构建大尺寸金属有机框架(MOFs)和共价有机框架, 可制备出具有结晶孔壁的介孔材料. Wang等^[64]借助网状化学导向法, 以六元醛和二胺基构建单元为原料, 通过C6 + C2合成策略成功制备了4种高度结晶的二维共价有机框架(2D-COFs) (HIAM-0028~HIAM-0031). 其中 HIAM-0030展现出最

佳光催化性能, 可实现目标化合物的克级规模合成, 产率超过93%。该研究为基于网状化学技术制备具有独特结构和应用的新型多孔材料提供了全新思路。

综上所述, 软模板法较为简单, 但材料的组装过程中受环境的影响较大, 且一部分无机前驱体与表面活性剂作用较弱或水解速率较快, 导致不能很好地获得介孔结构; 而硬模板法尽管可以精准地复制介孔孔道结构, 但其合成过程较为繁琐、实验周期过长。无模板自组装法能够避免传统模板剂的使用及其后续复杂的处理步骤, 但无法精确地控制孔结构的可控性和重复性。此外, 网状化学导向法适用于开发新型多功能材料, 尤其是在光催化、气体分离等领域有着独特需求的情况下。但该方法需要科研人员对MOF和COFs等相关研究具有深厚的理论知识。此外, 表1列举了不同合成方法制备的介孔材料。从表中可以直观地观察到以KIT-6、SBA15等模板制备出的有序介孔材料具有较为集中的孔径分布和大的比表面积。然而, 其他方法制备出的介孔材料大多数展现出宽广的孔径分布和较小的比表面。这主要归因于无序孔大部分由纳米颗粒堆积、薄膜或纳米片堆叠, 其无法最大化地暴露表面。此外, 高温(300℃)硫化或磷化处理也会造成孔道的坍塌, 损坏介孔结构并减小比表面积。

3 介孔过渡金属磷化物电解水催化剂

近年来, 介孔结构的meso-TMPs作为电解水催化剂取得了显著的进展^[71]。研究人员在构筑介孔结构的同时, 再通过碳复合、原子掺杂和分级介孔结构等策略以提升TMPs的电解水催化活性^[72~75]。本节将概述近年来报道的meso-TMPs电解水催化剂的研究进展, 并系统总结催化剂的微观结构、组分及电子结构等因素与催化活性间的构效关系。

3.1 介孔过渡金属磷化物HER催化剂

相较于传统的块状催化剂, 高比表面积、孔隙率的介孔结构能够暴露大量的活性位点, 极大地发挥TMPs高本征催化活性的优势^[76]。此外, 在孔道附近的原子配位环境和电子结构会发生改变, 进而调节活性中心对中间体的吸附及解析能力, 并加速反应动力学^[77,78]。

Zhang等^[74]以SBA-15为硬模板, 通过纳米浇筑法

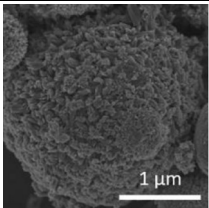
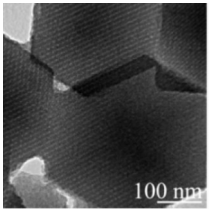
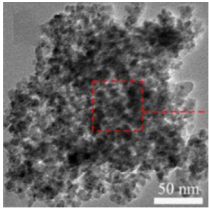
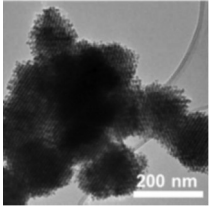
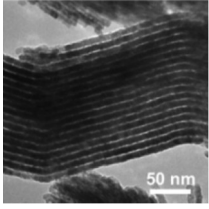
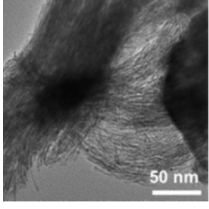
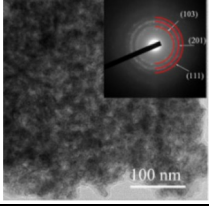
制备了有序介孔磷化铁(meso-FeP)用于催化HER。为了克服除模板和磷化过程中孔隙塌陷的问题, 该研究采用湿法浸渍将蔗糖先填充到孔道中, 并进行高温碳化处理。在整体结构中, 碳可作为黏合剂, 并适用于缓冲磷化过程中体积变化, 以支撑介孔框架。同时, 高导电性的碳也利于电化学反应中电荷的转移。如图5a所示, meso-FeP的比表面积高达 $209.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 进而能够暴露大量的活性位点($C_{dl} = 89.6 \text{ mF cm}^{-2}$)。此外, meso-FeP电荷转移阻抗($R_{ct} = 109 \text{ }\Omega$)远低于与无碳支撑的FeP纳米颗粒($R_{ct} = 563 \text{ }\Omega$)。所制备的meso-FeP在 $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 和 $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ 电解液中分别仅需要114和136 mV的过电位即可驱动 10 mA cm^{-2} 的电流密度, 并在22 h的稳定性测试中没有出现明显的电流衰减现象。

Zhao等^[79]通过纳米铸造方法, 利用KIT-6作为模板合成了一种高度有序的介孔磷化镍(OM-Ni₂P, 图5b)。X射线衍射(XRD)和TEM结构表征观察到所合成的OM-Ni₂P材料完美地复制了KIT-6的高对称介孔结构(孔径~11 nm)。相应的X射线光电子能谱(XPS)分析揭示, 有序介孔结构能够促进P物种在介孔通道中扩散, 促使NiO能够充分地磷化, 进而在OM-Ni₂P催化剂表面形成更多的Ni^{d+}和P^{d+}高HER活性位点。电化学表征进一步表明, 高度有序的介孔结构可以有效地提升活性位点数量, 并有助于提高电子传输效率和反应介质扩散速度。所制备的OM-Ni₂P在 $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 催化HER时, 其驱动 10 mA cm^{-2} 电流密度所需的过电位($\eta_{10} = 170 \text{ mV}$)明显低于无序孔CA-Ni₂P ($\eta_{10} = 279 \text{ mV}$), 且表现出快速的动力学(99 mV dec^{-1})。

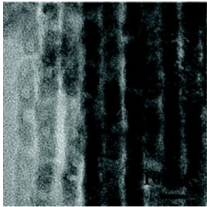
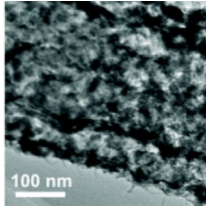
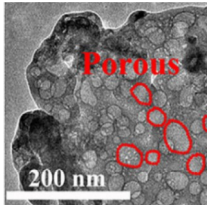
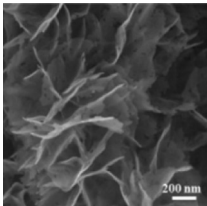
Zhu等^[80]采用普鲁士蓝(PB)作为前驱体, 合成碳包覆的中空介孔FeP微立方体(HMFeP@C)。研究结果表明, 碳包覆的HMFeP@C具有高的比表面积($61.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), 并且能够防止纳米晶体的聚集, 有效地增加活性位点的数量, 提高导电性和稳定性。相应的XPS分析揭示了在HMFeP@C中部分电子从Fe向P转移, 进而形成了带正电的Fe和负电的P。对于HER, 这种带正电的Fe和带负电的P可以分别作为氢化物受体和质子受体中心, 同时负电的P能够促进Fe氢化物的形成, 有助于通过电化学脱附实现后续的H₂解析。HMFeP@C电极在酸性电解质($0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$)中展现了较小的起始过电位为25 mV和快速的催化动力学(Tafel斜率 = 56 mV dec^{-1}), 并且在115 mV的过电位

表 1 不同合成方法制备的介孔材料

Table 1 Mesoporous materials prepared by different synthesis methods

合成方法	物相 ^{a)}	形貌	孔径 (nm)	比表面积 (m ² g ⁻¹)	电镜图片	Ref.
溶胶-凝胶	Mesoporous FeS ₂	无序介孔	4.0~7.0	128		[52]
水热法	Fe-N/C	菱形十二面体	2.5~5.5	1285.9		[53]
溶剂挥发诱导自组装	meso-ZnFe ₂ O ₄	无序介孔	27.0	70.53		[65]
纳米筹造法	meso-Co ₃ O ₄	有序介孔(KIT-6)	7.9	694		[57]
纳米筹造法	meso-Co ₃ O ₄	有序介孔(SBA-15)	7.9	727		[57]
纳米筹造法	meso-Co ₃ O ₄	有序介孔(MC-41)	2.0	1240		[57]
溶剂挥发诱导自组装	Meso-FeP	有序介孔	10.0	—		[66]

(续表1)

合成方法	物相 ^{a)}	形貌	孔径 (nm)	比表面积 (m ² g ⁻¹)	电镜图片	Ref.
纳米筹造法	meso-Co _{1.8} Fe _{0.2} P	有序介孔(SBA-15)	4.0	75		[67]
静电纺丝	CoP-NTs	纳米管 (nanotubular)	2.0~50.0	80.4		[68]
水热法	CoP@NCNFs	介孔纳米片	2.0~50.0	9.8		[69]
水热法	Ni-Co-P NSs	介孔纳米片	23.2	37.1		[70]

a) NT: 纳米管; NCNF: 氮掺杂碳纳米花; NS: 纳米片.

即能达到10 mA cm⁻²的电流密度(图5c).

我们^[81]采用溶胶凝胶法在碳布基底上原位生长了介孔磷化铁(meso-FeP/CC). 如图6a所示, TEM表征观察到孔径约为~20 nm且均匀排列的meso-FeP薄膜. 这种致密的介孔结构具有较大的比表面积(74.1 m² g⁻¹), 从而增加活性位点密度($C_{dl} = 183 \text{ mF cm}^{-2}$, $3.5 \times 10^{18} \text{ site mg}^{-1}$, 图6b), 促进电解质的渗透(接触角, contact angle: 24°). 电化学表征显示, meso-FeP/CC电极在酸性和碱性电解质中均表现出优异的电催化活性. 特别是在酸性介质(0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄)中, 仅需57 mV的过电位即可驱动10 mA cm⁻²的电流密度; 在碱性介质(1.0 mol L⁻¹ KOH)中则需要84 mV (图6c). 同时, meso-FeP/CC电极展现了快速的催化动力学, 在酸性和碱性电解质中的Tafel斜率分别为42和60 mV dec⁻¹. 此外, 20 h稳定性测试结合相应的XRD和

XPS表征结果发现, 电极具有良好的电化学稳定性和结构稳定性.

Geng等^[82]介绍了一种通过创建孔洞的方法调控d带中心来增强CoP HER活性的策略. 该研究先通过DFT计算分析了在CoP纳米片中引入孔洞对其 ΔG_H 和电子结构的变化影响(图6d): (1) 孔洞周围的Co位点的d带中心上移(-1.23 eV), 且Co原子具有更高的价电子数(8.847), 这有利于增强H原子与Co原子的相互作用, 进而优化催化剂表面 ΔG_H ; (2) 富孔CoP在费米能级处的分波态密度(partial density of states, PDOS)值高于无孔的CoP, 表明富集孔洞的CoP可在催化过程中提供更多电子; (3) 处于CoP(110)晶面孔边缘的Co和P位点的 ΔG_H 分别从0.305和0.108 eV减小至0.136和0.092 eV, 表明空穴的引入有效地优化了CoP表面的H吸附/解吸能力. 受到上述理论分析的启发, 该课题组采用软模板法

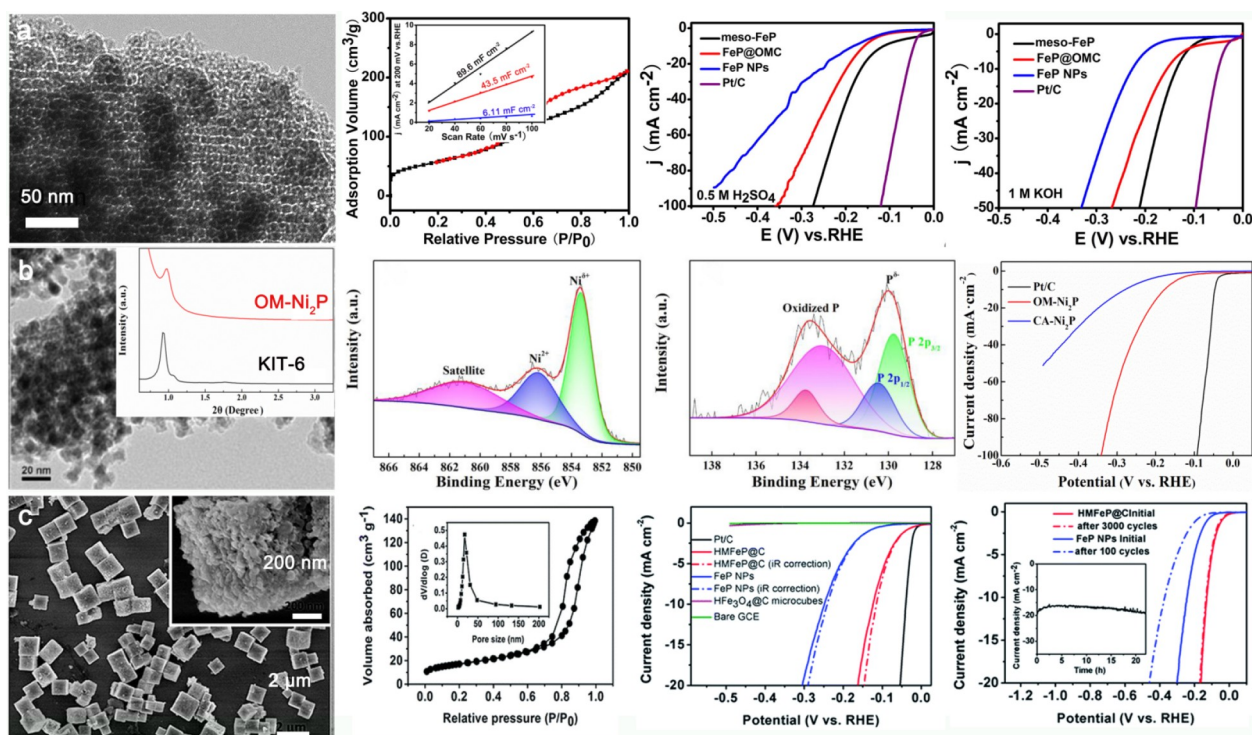


图 5 (网络版彩图) (a) meso-FeP的TEM图片、N₂吸附-脱附等温曲线和电化学表征^[74]; (b) OM-Ni₂P的TEM图片、XPS和电化学表征^[79]; (c) HMFEP@C的SEM图片、N₂吸附-脱附等温曲线和电化学表征^[80]
Figure 5 (Color online) (a) TEM image, N₂ adsorption-desorption isotherms curves, and electrochemical characterization of meso-FeP [74]. (b) TEM image, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and electrochemical characterization of OM-Ni₂P [79]; (c) SEM image, N₂ adsorption-desorption isotherms curves, and electrochemical characterization of HMFEP@C [80].

成功合成了富集孔洞的CoP纳米片(hole-rich CoP)。如图6f所示,与DFT计算的结果相吻合, hole-rich CoP在0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄和1.0 mol L⁻¹ KOH介质中均表现出优异的电催化活性,仅需84和94 mV过电位即可分别在酸性和碱性介质中驱动10 mA cm⁻²的电流密度,并显示出良好的稳定性。

除了前文概述的纯相介孔磷化物HER催化剂,原子掺杂的介孔磷化物也得到了广泛的研究。异原子掺杂被认为是调节催化剂电解水催化性能的有效策略^[83-86]。从原子尺度上进行调控,不仅能优化磷化物的电子结构和表面组成,提高其导电性和活性位点,还能通过优化催化反应中间体活性物种的吸附能,降低催化反应关键步骤的自由能,从而提升催化剂的催化活性^[87-89]。

Wang等^[90]通过简便且可控的方法制备了一种高效、耐久的锰掺杂介孔磷化铁(Mn-FeP)催化剂(图7a)。该研究结合了形貌工程和原子掺杂两种策略优势,一方面介孔结构提供大量易于与反应中间体接触的活性

位点,另一方面Mn原子的引入可调节电子结构,从而提高FeP宽pH范围内HER性能。相应的XRD表征表明,随着Mn的掺杂,样品的尺寸减小。因此, Mn-FeP的比表面积和活性表面积分别为47 m² g⁻¹和4.90 mF cm⁻²,明显高于未掺杂FeP的29 m² g⁻¹和2.57 mF cm⁻²。XPS和DFT计算结果揭示了电负性较小的Mn原子取代Fe原子会导致部分电子从Mn向邻近的Fe原子转移,进而调节其ΔG_H趋于热中性(-0.11 eV),提升催化剂的本征催化活性。Mn-FeP在不同pH电解质中均表现出优越的HER活性和稳定性。在0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄、1.0 mol L⁻¹ 磷酸缓冲液(PBS)和1.0 mol L⁻¹ KOH电解液中,达到10 mA cm⁻²的电流密度所需的过电位分别为69、157和173 mV。

基于我们之前溶胶凝胶法制备meso-FeP/CC的研究,我们^[91]构筑了介孔Fe掺杂CoP自支撑电极(meso-Fe_{0.3}Co_{0.7}P/CC)。如图7b所示, meso-Fe_{0.3}Co_{0.7}P/CC在0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄和1.0 mol L⁻¹ KOH电解质中表现出优异的HER催化活性和快速动力学,分别只需要61和

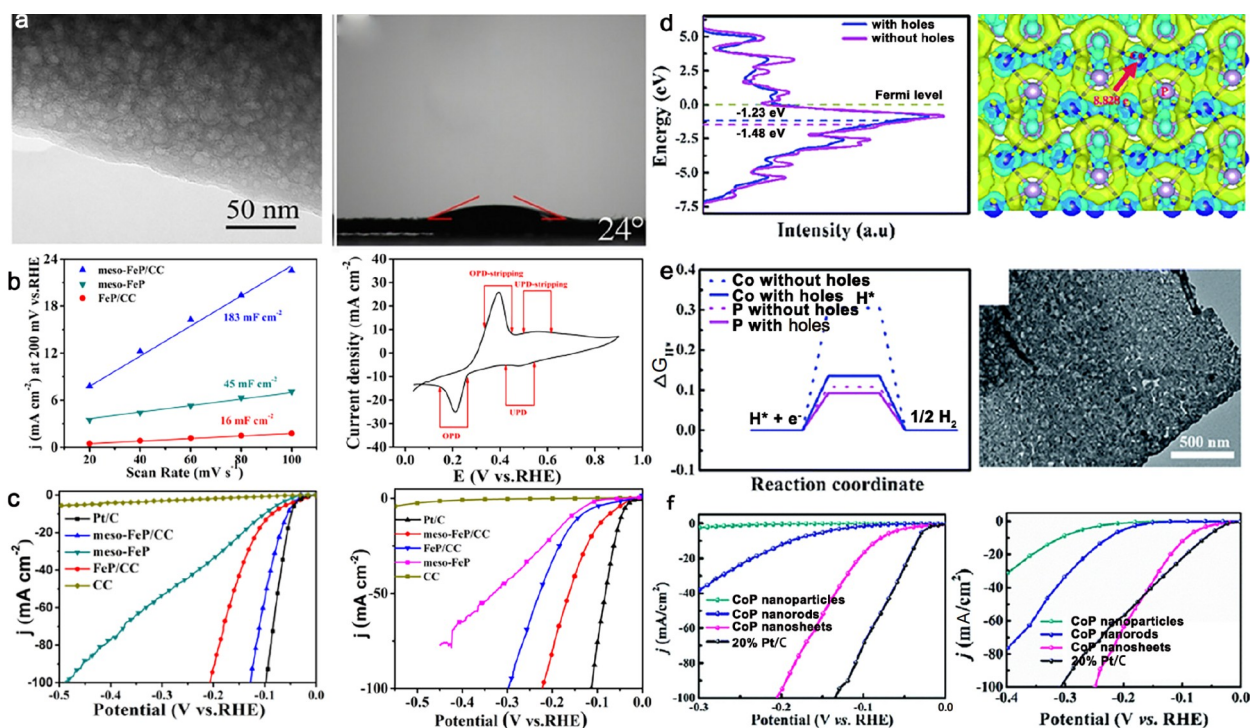


图 6 (网络版彩图) meso-FeP/CC 的 (a) TEM 和接触角图片、(b) 双电层电容和电极 Cu 沉积过程的循环伏安扫描曲线(CV)、(c) 电化学表征^[81]; hole-rich CoP 的 (d) 分波态密度(partial density of states, PDOS)和差分电荷密度图片、(e) H 吸附自由能和 TEM 图片和 (f) 电化学表征^[82]

Figure 6 (Color online) (a) TEM and contact angle images, (b) double-layer capacitances and current-voltage scan of for Cu^{2+} deposit, (c) electrochemical characterization of meso-FeP/CC [81]; (d) the PDOS and electron density difference maps, (e) the free energies of hydrogen adsorption diagram and TEM image, (f) electrochemical characterization of hole-rich CoP [82].

67 mV 的过电位就可驱动 10 mA cm^{-2} 电流密度。相应的结构表征和 DFT 计算结果揭示了电极优异的催化活性归因于以下几个方面: (1) 高比表面积 ($147.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) 的介孔结构能够充分暴露活性位点 ($C_{dl} = 68.3 \text{ mF cm}^{-2}$), 并促进电解液的渗透; (2) Fe 的引入使 Co 原子的 d 带中心上移, 优化了位点的 ΔG_H , 提升催化剂的本征催化活性; (3) Fe 掺杂使水的解离能垒从 0.96 eV 降低至 0.71 eV (图 7c), 从而有效地加速了碱性电解质中的催化动力学。这项工作展示了一种基于形貌工程和电子结构调控的有效策略, 希望为提高 TMPs 的 HER 活性提供一条新的途径。

Wu 等^[75] 将 ZIF-67 嵌入到聚苯乙烯 (PS) 纳米球中, 随后通过化学气相沉积法引入磷元素 (图 8a), 成功实现了高密度 CoP 活性位点在三维有序介孔 FeP 框架上的均匀表面修饰 (CoP@3DOM-FeP)。结构和电化学表征揭示 (图 8b), 相较于体相态的 CoFeP, 三维有序的介孔结构不仅提供了高比表面积 (图 8b, $129.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) 以

负载大量高活性的 CoP 活性位点, 而且互连的多孔通道还能促进电子的传递 ($R_{ct} = 31.2 \Omega$) 和传质。如图 8c 所示, CoP@3DOM-FeP 在 1.0 mol L^{-1} KOH、 1.0 mol L^{-1} PBS 和 0.5 mol L^{-1} H_2SO_4 介质中表现出优异的电催化 HER 性能, 电流密度为 10 mA cm^{-2} 时, 过电位分别为 67.2、71.1 和 76.5 mV。此外, 催化剂的 Tafel 斜率范围在 $66.3 \sim 77.5 \text{ mV dec}^{-1}$, 表明 Volmer-Heyrovsky 机制主导了表面氢气生成过程, 具有快速的电子转移动力学。综上所述, 该研究展示了一种通过纳米工程设计制备低成本、高效率且稳定的过渡金属电催化剂的有效策略, 为进一步推动非贵金属电催化剂的工业应用提供新视角。

综上所述, 近年来介孔 TMPs 作为高效析氢反应 (HER) 催化剂取得了显著的进展, 与体相态的磷化物相比, 介孔 TMPs 具有高比表面积和丰富孔道, 能暴露更多的活性位点。例如, meso-FeP 和 meso-FeP/CC 的 C_{dl} 分别高达 89.6 和 183 mF cm^{-2} 。此外, 孔道限域效应可以

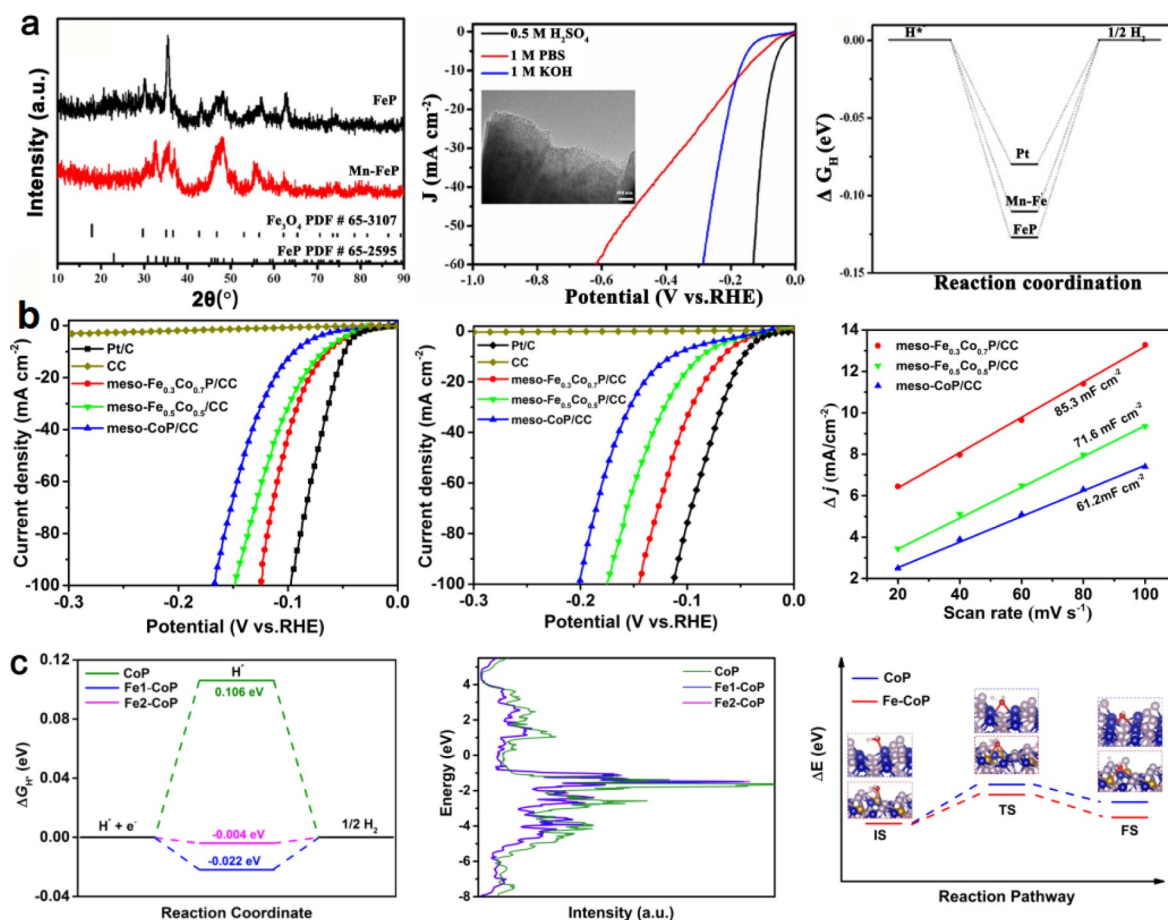


图 7 (网络版彩图) (a) Mn-FeP/CC的XRD谱图、电化学表征和DFT计算^[90]; meso-Fe_{0.3}Co_{0.7}P/CC的 (b) 电化学表征和 (c) DFT 计算^[91]

Figure 7 (Color online) (a) XRD pattern, electrochemical characterization, and DFT calculation of Mn-FeP/CC [90]; (b) electrochemical characterization and (c) DFT calculation of meso-Fe_{0.3}Co_{0.7}P/CC [91].

调控材料的电子结构, 进而调控活性位点的 ΔG_H . 例如, 富集介孔的CoP的Co位点d带中心和H吸附/解吸能力得到了明显调控. 当引入其他原子或与其他相复合时, 原子间的不同电负性或两相间的界面效应容易形成较强的电子相互作用, 进而提升催化剂的本征催化活性, 并在更宽泛的pH范围内实现高效的HER.

3.2 介孔过渡金属磷化物OER催化剂

早在2016年, Fu等^[92]通过硬模板法制备了一系列高度有序的介孔钴镍金属磷化物. TEM观察到, 移除模版后的钴镍金属磷化物与磷化钴和磷化镍结构相似, 仍具有高度有序的介孔结构, 表明所采用的合成方法具有较好的普遍性. 在所制备的介孔磷化物中, Co₃Ni₁P表现出最佳的OER催化活性. 在1.0 mol L⁻¹

KOH中, Co₃Ni₁P仅需要420 mV的过电位即可驱动225 mA cm⁻², 且电化学稳定性明显优于商用的RuO₂. Co₃Ni₁P较高的OER活性一方面源于大孔隙的介孔结构, 该结构可以有效地暴露活性位点, 促进质量传输和电子/质子转移, 从而增强OER动力学. 另一方面, 通过调控适当的Co和Ni原子比例, OER过程中会在催化剂表面形成高OER活性的磷酸盐和氢氧化物物种, 所以Co₃Ni₁P显示出比其他催化剂更高的OER催化活性.

Helal等^[93]通过水热法, 并结合化学气相沉积法合成了富集缺陷和活性位点的介孔过渡金属磷化物纳米片(NiCoFeP_x PNSs). 在1.0 mol L⁻¹ KOH中, NiCoFeP_x PNSs展现了优异的OER催化活性, 在10 mA cm⁻²的电流密度下, 仅需259 mV的过电位即可驱动OER, 并表现出较低Tafel斜率50.47 mV dec⁻¹及高的稳定性(图

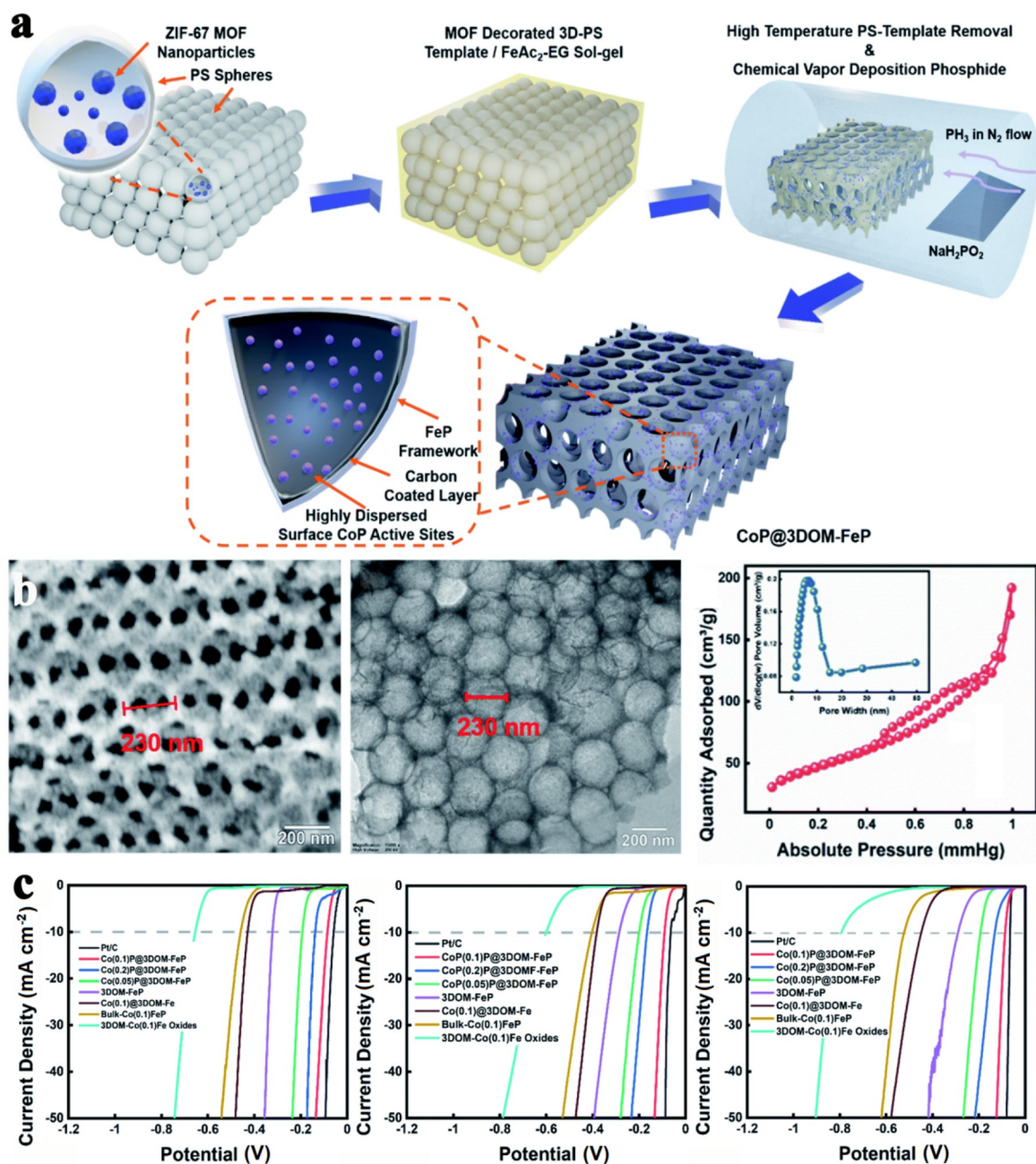


图 8 (网络版彩图) CoP@3DOM-FeP的 (a) 制备示意图、(b) 结构表征和 (c) 电化学表征^[75]

Figure 8 (Color online) (a) Schematics of preparation process, (b) structural characterization, and (c) electrochemical characterization of CoP@3DOM-FeP [75].

9a). NiCoFeP_x PNSs出色的OER性能可归因于介孔的结构和结构重构。其中, 高比表面积($29.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)的介孔纳米片不仅能暴露大量的活性位点($C_{dl} = 22.47 \text{ mF cm}^{-2}$), 而且晶格空位和缺陷周围可形成高OER活性的位点。如图9b所示, XPS和TEM微观结构表征发现

催化剂在OER测试过程中会发生结构重构现象, 部分金属向高价态转变, 进而在外层形成高活性非晶态的 $\text{MO}_x(\text{OH})_y$ 。与此同时, 结构重构所形成的 $\text{NiCoFeP}_x@ \text{MO}_x(\text{OH})_y$ 异质结构更利于电荷的转移($R_{ct} = 7 \Omega$), 加速催化动力学。如图9c所示, 该课题组^[94]通过上述合成方

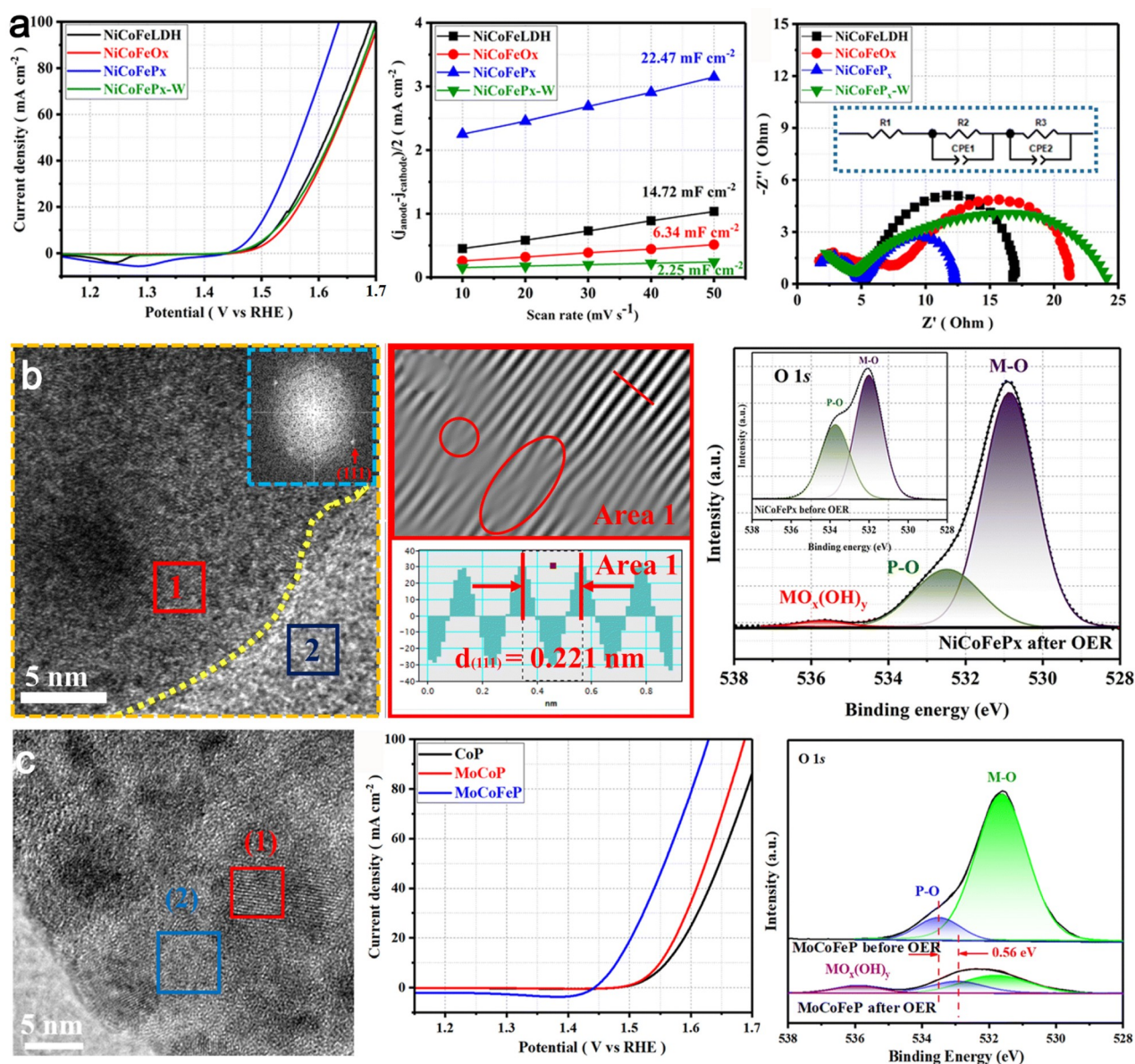


图9 (网络版彩图) (a) NiCoFeP_x PNSs的电化学表征^[93]; (b) OER测试后NiCoFeP_x PNSs的TEM和XPS谱图^[93]; (c) MoCoFeP PNSs的TEM、电化学表征和OER测试前后的XPS表征^[94]

Figure 9 (Color online) (a) Electrochemical characterization of NiCoFeP_x PNSs ^[93]; (b) TEM image and XPS spectra of NiCoFeP_x PNSs after OER; (c) TEM image, electrochemical characterization, and XPS spectra of MoCoFeP PNS before and after OER ^[94].

法制备了高活性位点密度($C_{dl} = 152.44 \text{ mF cm}^{-2}$)和导电性($R_{ct} = 5 \text{ } \Omega$)的介孔Mo、Fe共掺杂CoFeP纳米片(MoCoFeP PNSs)。相应的形貌和电子结构表征揭示了Mo和Fe掺杂后CoP的结晶度下降,在纳米片形成大量的表面缺陷。另一方面,Mo和Fe的引入能够形成可作为配体磷酸盐物种,进而促进低价态钴向高价态Co的转化,推动OER过程中四电子质子耦合转移步骤,从而

增强OER活性。MoCoFeP PNSs在碱性介质中($1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$)需250 mV的过电位即可驱动 10 mA cm^{-2} 的电流密度。上述研究深入探究了电化学表面重构和原子掺杂对过渡金属磷化物OER性能的影响,为过渡金属OER催化剂的设计提供了宝贵的借鉴。

最近, Fu等^[95]以ZIF-67纳米立方体作为模板,通过控制离子交换和低温磷化处理将CoP纳米颗粒封装在

介孔CoFeP纳米立方体中(CoP/CoFeP), 以增强其OER性能. 如图10a SEM图片所示, CoP/CoFeP仍保持前驱体ZIF-67/CoFe PBA的结构, 但由于磷化处理, 其表面变得粗糙. 所形成的介孔CoFeP壳层不仅确保了活性位点的最佳暴露和传质, 并确保了CoP与CoFeP之间混合界面的可及性. 此外, CoP纳米颗粒与CoFeP壳之间的空隙有助于电解质的渗透和氧气的扩散. 该研究通过XPS、X射线吸收精细结构(XAFS)和DFT计算一步阐明了CoP/CoFeP优异OER活性的主要原因(图10a, b). (1) 与CoP相比, CoP/CoFeP中的Co价态相对较低且Co-P平均配位数减小, 表明介孔核壳结构间存在较强的电子相互作用和更多的缺陷活性位点; (2) 介孔核壳结构间较强的电子相互作用, 部分电子从CoFeP壳向CoP核心转移电荷, 形成了带正电的壳层, 进而加速了结构重构, 形成了高OER活性氢氧化物和羟基氧化物; (3) 与CoFeP的d带中心位置(-0.56 eV)相比, CoP/CoFeP的d带中心(-0.81 eV)出现明显的下移现象, 这种较低的d带中心表现出较弱且更优化的氧中间体吸附,

利于中间体的解离. 如图10c所示, CoP/CoFeP在 1.0 mol L^{-1} KOH电解质中催化OER时, 其催化活性和稳定性明显优于CoFeP纳米立方体和商用的 RuO_2 , 达到 10 mA cm^{-2} 电流密度下所需过电位为266 mV, 并在150 h内的长时间测试没有出现明显的电流衰减现象.

Zhang等^[96]通过单宁酸蚀刻、煅烧和磷化处理, 将钴基双金属沸石咪唑烷酮框架多面体(NiCo-ZIF PHs)原位转化成镍钴磷化物/氮掺杂碳多面体纳米笼(NiCoP/NCPHCs). 所制备的NiCoP/NCPHCs具有大比表面积($384.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)和丰富的孔隙体积, 促使催化过程中活性位点得以充分暴露($C_{dl} = 50.7 \text{ mF cm}^{-2}$)并实现快速传质. 此外, 随着客体金属Ni均匀地引入CoP结构中, Co-P间的结合能出现明显的偏移, 有效调控了催化剂的电子结构, 其导电性得到显著提高($\sim 50 \text{ }\Omega$). 受益于上述优势, NiCoP/NCPHCs对OER展现出优异的电催化活性, 在 1.0 mol L^{-1} 的KOH溶液中仅需297 mV的低过电位即可达到 10 mA cm^{-2} 的电流密度.

Yu等^[97]采用基于镍基金属有机框架(镍-镍PBA)

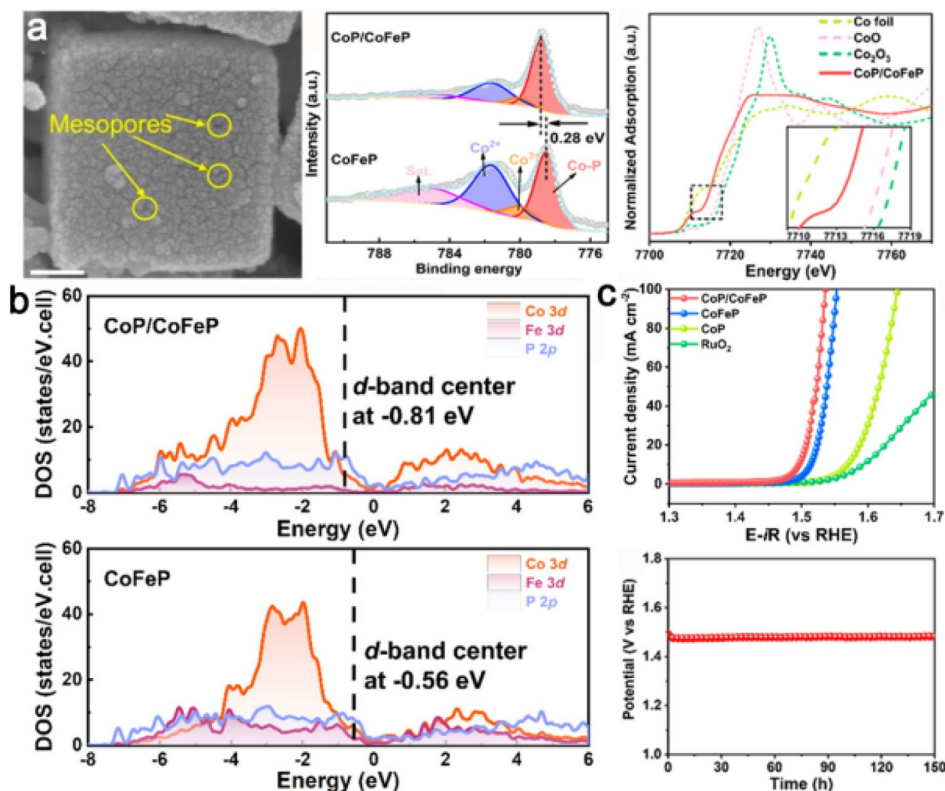


图 10 (网络版彩图) CoP/CoFeP的(a) SEM、XPS和XAFS表征, (b) DFT计算和 (c) 电化学表征^[95]

Figure 10 (Color online) (a) SEM, XPS and X-ray absorption fine structure (XAFS) characterization, (b) DFT calculation, and (c) electrochemical characterization of CoP/CoFeP ^[95].

纳米片作为前驱体, 制备出具有多孔板状纳米结构的镍氧化物、镍氢氧化物和镍磷化物. 其中, 由 Ni_3P_4 和 Ni_2P 混合相组成的镍磷化物多孔纳米片(Ni-P plates)展现出明显优于镍氧化物和镍氢氧化物的OER催化活性. Ni-P plates较高的催化活性主要源于以下几点: (1) 通过MOF辅助合成法将非晶碳掺入镍磷化物中, 显著提升了材料的导电性和电荷转移能力; (2) 均一的形貌和多孔结构不仅最大化了暴露活性位点的数量, 还能够促进催化过程中电解液的扩散; (3) Ni-P表面原位形成的氧化镍物种可作为催化反应的活性位点, 而高导电性的Ni-P则能有效促进电子转移. 如图11a所示, 在 1.0 mol L^{-1} 的KOH溶液中, Ni-P plates电极需要300 mV的过电位即可驱动 10 mA cm^{-2} 的电流密度. Liu等^[98]以Fe-PBA和CoFe-PBA为前驱体合成了以为磷化钴铁立方体为核, 磷化铁均匀地分散在立方体外部的核-卫星异质结构(CoFeP-CS) (图11b). 该方法能够促使Fe-PBA同时沉积在角部和边棱的位置. 实验结果表明, 这种选择性钝化策略不仅显著增加了活性位点的数量($C_{dl} = 34.8 \text{ mF cm}^{-2}$), 并缩短了物质传输路径. 同时, 适中的Co/Fe配比能产生利于催化OER的

双金属协同效应. 相应的DFT计算表明, FeP与CoFeP的异质结构对提升活性至关重要. 与CoFeP相比, Co-FeP/FeP的OH转化为O和 $\text{O} \rightarrow \text{*OOH}$ 步骤所需的能垒分别降低至1.38和1.70 eV, 有效地加速了催化动力学. 因此, 在碱性介质中(1.0 mol L^{-1}), 该策略大幅提升了OER的活性和稳定性, 即在 10 mA cm^{-2} 电流密度下, 过电位低至225.6 mV; 且在 100 mA cm^{-2} 高电流密度下连续运行200 h后, 催化剂活性几乎没有衰减. 这一研究成果为优化中间体吸附强度和um提高催化稳定性的问题提供了新的视角.

前文系统综述了介孔TMPs作为OER催化剂的研究进展. 通过硬模板法、软模板法和MOFs网状化学导向法等策略所构建的介孔TMPs具有高比表面积, 最大限度地暴露活性位点, 并显著促进电解质的质量传输和反应产物的扩散, 从而提升反应动力学. 当引入其他金属(如Co-Ni、Ni-Co-Fe、Mo-Co-Fe等)时, 能够形成表面缺陷并有效地调控催化剂的电子结构, 进而优化反应中间体(如O、OOH等)的吸附/脱附能, 降低反应能垒. 此外, 在OER过程中介孔TMPs会发生重构现象, 形成高OER活性的磷酸盐、氧化物或羟基氧化物等.

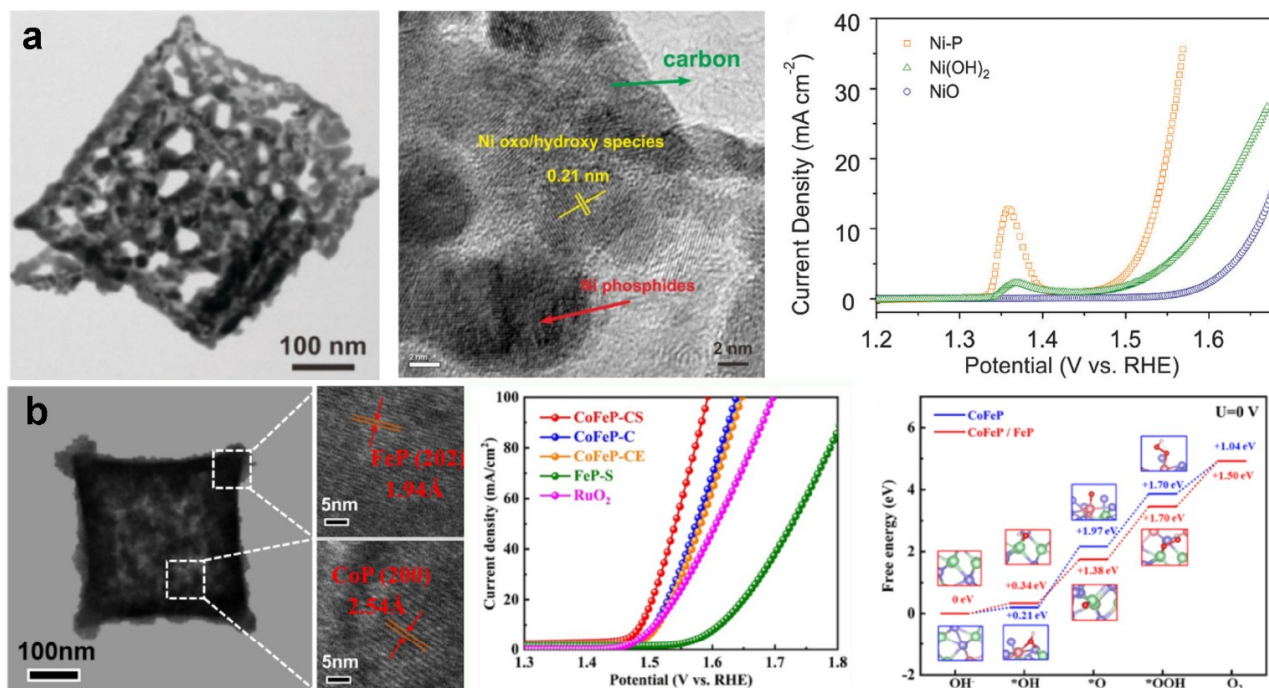


图 11 (网络版彩图) (a) Ni-P nanoplate的TEM和电化学表征^[97]; (b) CoFeP-CS的TEM、电化学表征和DFT计算^[98]

Figure 11 (Color online) (a) TEM and electrochemical characterization of Ni-P nanoplate ^[97]; (b) TEM, electrochemical characterization, and DFT calculation of CoFeP-CS ^[98].

3.3 介孔过渡金属磷化物双功能催化剂

除了前文介绍的介孔磷化物HER和OER催化剂外, 为了满足电解水发展的需求, 近年来双功能的介孔磷化物电解水催化剂也得到了广泛的研究. 目前, 介孔磷化物的双功能催化剂主要以Fe、Co和Ni等过渡金属磷化物为主要研究对象, 通过原子掺杂、与其他化合物复合等策略调控催化剂的组成和电子结构, 进而优化活性中心对中间体的吸附能, 提升本征催化活性.

Hu等^[99]通过配体交换反应和磷酸化处理合成了一种具有介孔壳层的Fe-CoP中空三角板纳米阵列(Fe-CoP HTPAs). 如图12a所示, 在ZIF-67和 $K_4[Fe(CN)_6]$ 进行配体交换反应过程中, 较小的配体从ZIF-67三角板向外扩散, 促使整个三角板上的壳层逐渐增长, 进而形成具有空隙的内层和Fe原子掺杂的CoFe(II)-普鲁士

蓝化合物(CoFe(II)-PBA HTPAs). 随后经过磷化过程得到颗粒堆积构成的介孔Fe-CoP HTPAs. 结构表征探究了Fe-CoP HTPAs空心多孔和两种金属中心之间的协同效应对催化活性的影响. 其中, 独特的空心多孔的结构能够在催化过程中提供大量的活性位点($C_{dl} = 127.9 \text{ mF cm}^{-2}$), 且易于活性物质的扩散. Fe-CoP HTPAs较高OER活性主要源于在OER过程中磷化物原位转化成的金属羟基氧化物(图12b). 此外, 低电负性Fe原子的引入可以降低活性位点与H的结合力及其对 H_2O 的吸附能垒, 从而提升高本征催化活性. 如图12c所示, Fe-CoP HTPAs用于催化HER和OER时, 分别仅需要98和230 mV的过电位即可在 1.0 mol L^{-1} 的KOH中驱动 10 mA cm^{-2} 电流密度, 并能在持续50 h稳定性未出现明显的电流衰减现象.

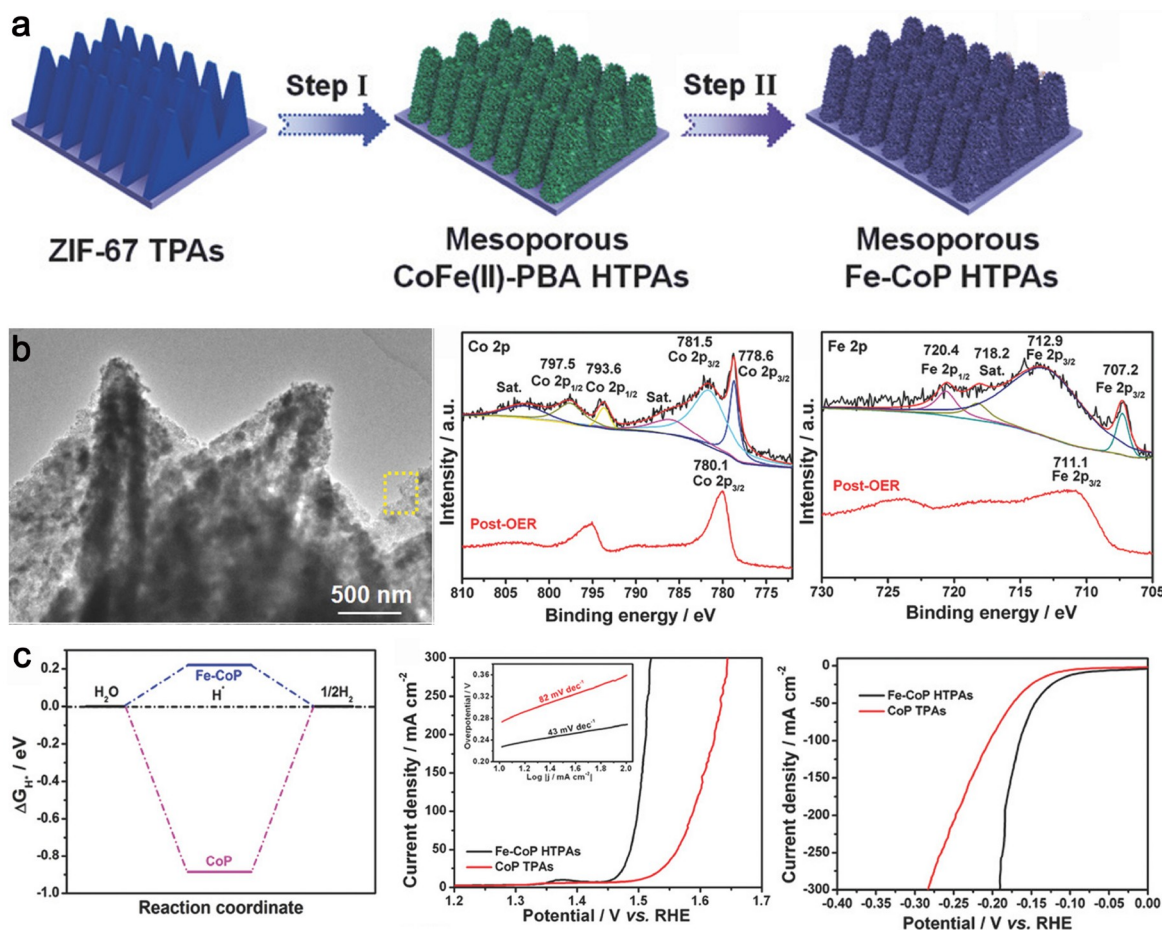


图 12 (网络版彩图) Fe-CoP HTPAs的 (a) 制备示意图、(b) 结构表征和 (c) DFT计算及电化学表征^[99]

Figure 12 (Color online) (a) Schematics of preparation process, (b) structural characterization, and (c) DFT calculation and electrochemical characterization of Fe-CoP HTPAs ^[99].

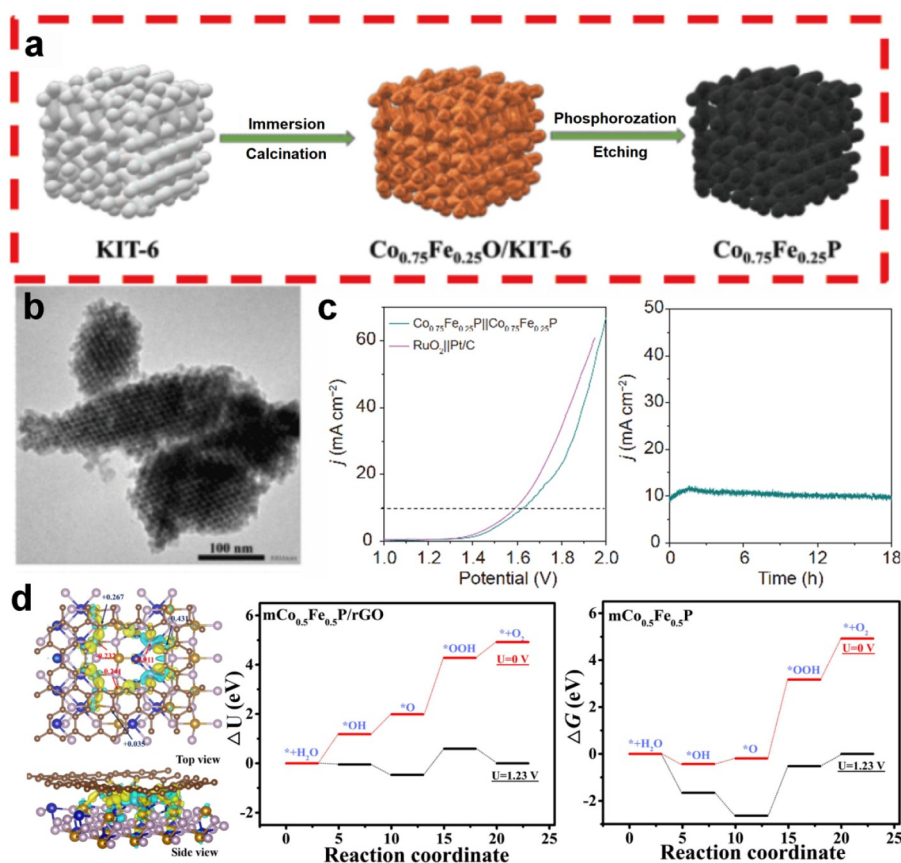


图 13 (网络版彩图) $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{P}$ 的 (a) 制备示意图、(b) 结构表征和 (c) 电化学表征^[73]; (d) $\text{mCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{P/rGO}$ 的 DFT 计算^[100]
 Figure 13 (Color online) (a) Schematics of preparation process, (b) structural characterization, and (c) electrochemical characterization of $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{P}$ [73]; (d) DFT calculation of $\text{mCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{P/rGO}$ [100].

Huang等^[73]以KIT-6为模板, 通过浸渍、磷化和蚀刻处理制备了一系列三维有序介孔钴铁磷化物 ($\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{P}$, $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$) 双功能电解水催化剂(图13a, b). 在所制备的催化剂中, $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{P}$ 呈现了与KIT-6相似的有序介孔结构, 并具有较高的比表面积 ($148 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), 为质量传输提供足够的通道, 进而加速 HER 和 OER 的进行. 如图13c所示, 得益于三维有序介孔结构和组分的优化, $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{P}$ 在碱性电解质中 ($1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$) 展现出优异的电催化性能, 其仅需要 270 和 209 mV 的过电位即可分别驱动 OER 和 HER 10 mA cm^{-2} 电流密度. 此外, $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{P}$ 在催化全解水同样表现出出色的活性, 仅需施加 1.63 V 电压即可获得 10 mA cm^{-2} 的电流密度, 并在 18 h 内未出现明显衰减.

基于上述研究, 该课题组^[100]进一步原位结合氧化石墨烯 rGO 与 KIT-6, 且以高有序介孔 KIT-6/rGO 为模板制备了介孔 $\text{mCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{P/rGO}$ 双功能电解水催化剂.

相应的 DFT 计算结果表明(图13d), 部分电子从 $\text{mCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{P}$ 表面向 rGO 迁移, rGO 修饰后 $\text{mCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{P}$ 表面位点对 O 原子的吸附能 (ΔG_{O}) 从 -2.65 eV 优化到更为适中的 -0.47 eV , 能有效地加速催化过程中的速控步骤. 此外, $\text{mCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{P/rGO}$ 在费米能级处展现了较高的电子密度, 这表明 $\text{mCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{P/rGO}$ 在电催化过程中具有更多可用电荷, 有利于反应中的电荷转移. $\text{mCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{P/rGO}$ 在 $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ 中表现出优异的析氧反应活性, 250 mV 即可达到 10 mA cm^{-2} 的电流密度. 同时在催化整体水分解过程中, 该电极需要 1.66 V 即可实现 10 mA cm^{-2} 的电流密度. 该研究为构建高活性、高稳定性的储能与转化催化剂开辟了新思路.

Saad等^[101]采用纳米浇铸-固相磷化方法制备了具有高催化活性的有序介孔三相磷化物 $\text{CoP@Cu}_2\text{P-Cu}_3\text{P}$ 双功能电解水催化剂(图14a). 介孔 $\text{CoP@Cu}_2\text{P-Cu}_3\text{P}$ 在 $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ 中作为阳极(OER)和阴极(HER), 分别

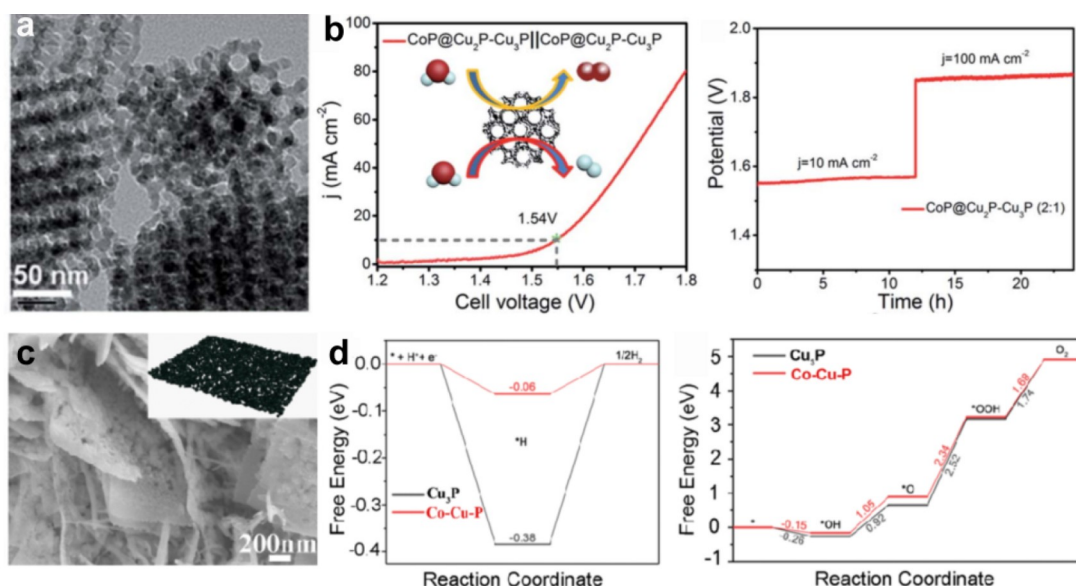


图 14 (网络版彩图) CoP@Cu₂P-Cu₃P的 (a) 结构表征和 (b) 电化学表征^[101]; Co-Cu-P-NS的 (c) 结构表征和 (d) DFT计算^[102]
Figure 14 (Color online) (a) Structural characterization and (b) electrochemical characterization of CoP@Cu₂P-Cu₃P [101]; (c) structural characterization and (d) DFT calculation of Co-Cu-P-NS [102].

仅需要255和188 mV的电位即可驱动 10 mA cm^{-2} 的电流密度。介孔CoP@Cu₂P-Cu₃P中介孔($\sim 5.6 \text{ nm}$)与超薄壁层($\sim 3.7 \text{ nm}$)的结合, 以及不同活性相间的界面效应, 有利于电催化活性中心的充分暴露(10.05 mF cm^{-2})和电子与质量传递的快速转运。如图14b所示, 当CoP@Cu₂P-Cu₃P用于全水解时, 高比表面积的介孔结构与相间协同效应共同作用, 在1.54 V的电压下即可达到 10 mA cm^{-2} 的电流密度, 并在连续运行24 h后仍保持良好的稳定性。

Liu等^[102]通过简单的水热法并结合磷化处理, 在镍泡沫基底上可控生长出具有介孔结构的Co掺杂Cu₃P纳米结构阵列电催化剂(图14c)。电催化表征表明, 所制备的二维纳米片阵列(Co-Cu-P-NS)在碱性条件下($1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$)对析氢反应表现出优异的活性($\eta_{10} = 99 \text{ mV}$); 与此同时, 催化氧析反应则需要272 mV的即可驱动 10 mA cm^{-2} 。当用于催化全水解时, 该电极在 10 mA cm^{-2} 电流密度下仅需1.66 V的工作电压, 显示出其在整体水电解领域的巨大潜力。实验测试与DFT计算表明, Co-Cu-P-NS的优异性能可归因于其独特的二维介孔结构及Co的掺杂作用。其中, 高度介孔的二维纳米片结构能够提供大量的活性位点, 并为质量/气体传输提供了充足通道。与此同时, 垂直排列且致密的纳米片阵列确保了其与镍基底的强附着力, 有利于Co-

Cu-P-NS与基底间的高效电荷转移, 进而加速电催化反应动力学。如图14d所示, Co的引入不仅可以有效地调节催化剂的 ΔG_{H^*} (-0.06 eV), 且能够增强OER过程中活性位点对中间体的吸附能力, 从而提升催化活性。

上述文献表明介孔过渡金属磷化物通过精妙的结构设计在催化电解水领域展现出巨大潜力。其核心的策略在于形貌与电子结构的调控。其中, 高比表面积的介孔结构赋予催化剂高的活性位点密度, 并促进传质。而通过多元金属掺杂和构建复合界面, 能够有效调控催化剂的电子结构, 提升本征活性。例如, Fe或Co的引入可以分别优化CoP和Cu₃P的 ΔG_{H^*} 及水解离能垒。而Co_{0.5}Fe_{0.5}P与rGO复合后, 改善了位点对O原子的吸附能, 有效地加速催化过程中的速控步骤(表2)。

4 总结与展望

高活性位点密度和高导电性的介孔磷化物作为电解水催化剂取得了显著的发展。本文系统地综述了近年来介孔磷化物电解水催化剂的研究进展, 主要总结了不同介孔结构磷化物的合成方法以及形貌、元素组成、原子配合环境和电子结构的变化对催化活性的影响。具体总结如下。

(1) 在制备介孔材料时, 硬模板法可以精准地复制

表 2 近期报道的介孔磷化物电解水催化性能比较

Table 2 Comparison of reported mesoporous phosphides towards the water electrolysis

催化剂	形貌	过电位 (mV)	Tafel斜率 (mV dec ⁻¹)	Ref.
meso-FeP	二维六方介孔结构	$\eta_{10} = 114$ (HER, 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄) $\eta_{10} = 136$ (HER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	96 (H ₂ SO ₄) 103 (KOH)	[74]
OM-Ni ₂ P	三维立方介孔结构	$\eta_{10} = 170$ (HER, 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄)	99 (HER)	[79]
HMFEP@C	介孔立方体	$\eta_{10} = 56$ (HER, 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄)	115 (HER)	[80]
meso-FeP/CC	介孔薄膜	$\eta_{10} = 57$ (HER, 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄) $\eta_{10} = 84$ (HER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	42 (H ₂ SO ₄) 60 (KOH)	[91]
CoP	介孔纳米片	$\eta_{10} = 84$ (HER, 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄) $\eta_{10} = 94$ (HER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	61 (H ₂ SO ₄) 67 (KOH)	[82]
Mn-FeP	介孔纳米片	$\eta_{10} = 69$ (HER, 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄) $\eta_{10} = 157$ (HER, 0.1 mol L ⁻¹ PBS) $\eta_{10} = 173$ (HER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	62 (H ₂ SO ₄) 78 (PBS) 95 (KOH)	[90]
meso-Fe _{0.3} Co _{0.7} P	介孔薄膜	$\eta_{10} = 61$ (HER, 1.0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄) $\eta_{10} = 67$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	42 (H ₂ SO ₄) 44 (KOH)	[91]
CoP@3DOM-FeP	介孔微球	$\eta_{10} = 76.5$ (HER, 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄) $\eta_{10} = 71.1$ (HER, 0.1 mol L ⁻¹ PBS) $\eta_{10} = 67.2$ (HER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	77.5 (H ₂ SO ₄) 76.0 (PBS) 66.3 (KOH)	[75]
Mn-CoP	介孔纳米棒	$\eta_{10} = 28$ (HER, 1.0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄) $\eta_{10} = 90$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	47.3 (H ₂ SO ₄) 86.1 (KOH)	[103]
CoS Ni P	介孔纳米片	$\eta_{10} = 41$ (HER, 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄) $\eta_{100} = 88$ (HER, 0.1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄) $\eta_{1000} = 150$ (HER, 1.0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄)	45.2 (H ₂ SO ₄)	[104]
Co ₃ Ni ₁ P	二维六方介孔结构	$\eta_{225} = 420$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	66.5 (OER)	[92]
NiCoFeP _x PNSs	介孔纳米片	$\eta_{10} = 259$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	50.47 (OER)	[93]
MoCoFeP PNSs	介孔纳米片	$\eta_{10} = 250$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	43.38 (OER)	[94]
CoP/CoFeP	立方体	$\eta_{10} = 266$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	35.6 (OER)	[95]
NiCoP/NCPHCs	纳米笼	$\eta_{10} = 297$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	51 (OER)	[96]
Ni-P plates	介孔纳米片	$\eta_{10} = 300$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	64 (OER)	[97]
CoFeP-CS	立方体	$\eta_{10} = 225.6$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	55.9 (OER)	[98]
meso-CoP	二维六方介孔结构	$\eta_{10} = 300$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	81 (OER)	[105]
Ni ₂ P@FePO ₄ H _y	介孔纳米片	$\eta_{1000} = 360$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	43 (OER)	[106]
Ce-CoP/Fe ₂ P	三维立方介孔结构	$\eta_{10} = 250$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	45 (OER)	[107]
Fe-CoP HTPAs	介孔三角形板阵列	$\eta_{10} = 98$ (HER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH) $\eta_{10} = 230$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	69 (HER) 43 (OER)	[99]
Co _{0.75} Fe _{0.25} P	三维立方介孔结构	$\eta_{10} = 209$ (HER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH) $\eta_{10} = 270$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	55.5 (HER) 48.2 (OER)	[73]
mCo _{0.5} Fe _{0.5} P	三维立方介孔结构	$\eta_{10} = 190$ (HER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH) $\eta_{20} = 250$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	53.8 (HER) 42.4 (OER)	[100]
CoP@Cu ₂ P-Cu ₃ P	三维立方介孔结构	$\eta_{20} = 188$ (HER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH) $\eta_{10} = 255$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	89 (HER) 72 (OER)	[101]
Co-Cu-P-NS	介孔纳米片	$\eta_{10} = 99$ (HER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH) $\eta_{10} = 272$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	70.4 (HER) 83.2 (OER)	[102]
CoP-MNA ^{a)}	介孔纳米棒	$\eta_{10} = 54$ (HER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH) $\eta_{10} = 272$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	51 (HER) 340 (OER)	[108]
meso-Co _{1.8} Fe _{0.2} P	二维六方介孔结构	$\eta_{10} = 93.7$ (HER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH) $\eta_{10} = 266.4$ (OER, 1.0 mol L ⁻¹ KOH)	73.5 (HER) 80.6 (OER)	[67]

a) MNA: 介孔纳米阵列

介孔孔道结构, 所获得材料比表面积相对较大且孔径分布较为集中. 例如, 以KIT-6、SBA15等模板所制备的介孔材料孔径主要分布在2.0~10.0 nm. 但该方法合成过程较为繁琐、实验周期过长. 软模板法和网状化学导向法较为简单, 去除模板相对容易, 特别是网状化学导向法避免了除模板过程, 有效地降低了工艺成本. 但此类方法通常是由纳米颗粒堆积、薄膜或纳米片堆叠构建的无序介孔, 孔径分布较宽和比表面积相对较小.

(2) 较于体相态的过渡金属磷化物, 以硬模板、软模板法和网状化学导向法等策略制备的介孔磷化物具有更高活性位点密度, 并有助于提高电子传输效率和介质扩散速度及高本征活性位点的暴露. 例如, meso-FeP/CC的 C_{dl} 值和活性位点密度分别高达183 mF cm⁻²和 3.5×10^{18} site mg⁻¹, 并展现了良好的亲水性. 此外, 有序的介孔结构能够促进P物种在介孔通道中扩散, 进而在催化剂表面形成更多的M^{d+}和P^{d-}高HER活性位点. 与此同时, 介孔结构还能调节原子的配位情况以提升催化剂的活性. DFT计算表明孔洞周围Co原子的费米能级及价电子数得到了明显的优化. 在介孔CoP/Co-FeP中Co价态相对较低且Co-P平均配位数减小, 表明介孔核壳结构间存在较强的电子相互作用和更多的缺陷活性位点.

(3) 以Mn、Fe、Co、Ni和Mo等元素掺杂均能提高介孔磷化物的电解水催化性能. 电负性较小的Mn元素引入可以促使部分电子从Mn向邻近的金属原子转移, 调节 ΔG_H 趋于热中性. 而Fe元素的掺杂不仅可以优化活性位点的d带中心和 ΔG_H , 还能降低水解离能垒, 进而提高介孔磷化物在宽pH介质中的HER活性. 此外, Mo和Fe掺杂后在CoP纳米片形成大量的表面缺陷, 进而优化反应中间体(如O、OOH等)的吸附/脱附能, 降低反应能垒. 此外, 在OER过程中介孔TMPs会发生重构现象, 形成高OER活性的磷酸盐、氧化物或羟基氧化物等.

(4) 多相的介孔磷化物, 其不同组分间界面间存在

很强的电子相互作用, 且原子配位环境会发生改变, 进而有效地提升催化活性. 在mCo_{0.5}Fe_{0.5}P/rGO催化剂中, 部分电子从mCo_{0.5}Fe_{0.5}P表面向rGO迁移, 并且mCo_{0.5}Fe_{0.5}P/rGO在费米能级处展现了较高的电子密度, 促使催化剂表面位点对O原子具有更为适中的吸附能. CoP/CoFeP复合催化剂中, 能够加速结构重构, 形成高OER活性氢氧化物和羟基氧化物. 此外, CoP/CoFeP的d带中心出现明显的下移现象, 更利于OER过程中含氧中间体的吸附和解离.

迄今为止, 介孔磷化物在电解水领域的发展已经得到了重大突破, 部分催化剂展现出优异的电解水催化活性, 但仍存在一些不足之处: (1) 以硬模板法制备介孔磷化物需要复杂的去除模板过程, 容易造成孔道的坍塌, 且硅基类模板无法完全去除, 严重影响了电解水催化活性. 软模板或网状化学导向法更倾向于形成无序堆积的介孔结构, 无法精准控制介孔孔道结构, 进而无法达到最优催化活性, 所以仍需进一步优化温度、结构导向剂种类和前驱体浓度等工艺参数, 以获得更为理想的介孔结构. (2) 作为OER和双功能催化剂仍有很大的改善空间. 介孔磷化物在催化OER时, 其活性主要源于部分结构重构所形成的氢氧化物、羟基氧化物和磷酸盐等, 而该过程中磷化物的作用机制尚不明确, 可以借助原位TEM、原位XRD、DFT计算等表征更深入的探究其催化OER机理. (3) 大多数介孔磷化物是粉末态, 在测试过程中需要Nafion黏结剂使用, 在工业上强碱性或高电位的条件下, 易发生脱落或磷流失的现象, 且由于较高的阻抗在大电流密度下活性损失也较为严重. 因此, 未来可以在泡沫镍、泡沫铜和泡沫铁等高导电性基底上生长介孔磷化物, 以实现大电流密度的电解水反应. (4) 大多数介孔磷化物在酸性和碱性介质中表现出较好的催化活性, 在中性介质以及实际工业海水中的应用较少. 因此, 非常必要设计和构建用于宽pH范围且高效介孔磷化物电解水催化剂.

参考文献

- 1 Zou X, Zhang Y. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 5148–5180
- 2 Oyama ST, Gott T, Zhao H, Lee YK. *Catal Today*, 2009, 143: 94–107
- 3 Li W, Ding Y, Zhao Y, Li Z, Lin G, Wang L, Sun L. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202505924

- 4 Farhan A, Qayyum W, Fatima U, Nawaz S, Balčiūnaitė A, Kim TH, Srivastava V, Vakros J, Frontistis Z, Boczkaj G. *Small*, 2024, 20: 2402015
- 5 Yoon SJ, Lee SJ, Kim MH, Park HA, Kang HS, Bae SY, Jeon IY. *Nanomaterials*, 2023, 13: 2613
- 6 Dincer I, Acar C. *Int J Hydrogen Energy*, 2015, 40: 11094–11111
- 7 Wang J, Zhang H, Wang X. *Small Methods*, 2017, 1: 1700118
- 8 Levin MO, Condon D, Krasner NZ, Forester E, Holmes CC, Bateman BL, Delach A, Ennen JR, Kalies EL, Kays R, Lovich JE, Smith AB, Wu GC, Hernandez RR. *Renew Sustain Energy Rev*, 2025, 223: 116026
- 9 Wang B, Chen G, Dong Y, Guo H, Widenmeyer M, Huang Z, Zhou Y, Weidenkaff A. *Nat Rev Mater*, 2025, 10: 330–331
- 10 He J, Li K, Wen D, Chen Y, Shi Y, Wu H, Hao W, Jin C. *Renew Energy*, 2025, 245: 122782
- 11 Akakpo K, Fontodji JK, Lare Y, Adam R, Kokutse AD, Kokou K. *Renew Sustain Energy Rev*, 2024, 204: 114800
- 12 Abifarín JK, Torres JF, Lu Y. *Nano Energy*, 2024, 129: 109997
- 13 Hassanpouryouzband A, Wilkinson M, Haszeldine RS. *Chem Soc Rev*, 2024, 53: 2258–2263
- 14 Colangelo G, Spirito G, Milanese M, de Risi A. *Energy Convers Manage*, 2024, 311: 118532
- 15 Deshmukh MA, Bakandritsos A, Zbořil R. *Nano-Micro Lett*, 2025, 17: 1
- 16 Cho SC, Seok JH, Manh HN, Seol JH, Lee CH, Lee SU. *Nano Conver*, 2025, 12: 4
- 17 Wu K, Lyu C, Cheng J, Ding W, Wu J, Wang Q, Lau W, Zheng J. *Carbon Energy*, 2024, 6: 485
- 18 Ramírez AMR, Heidari S, Vergara A, Aguilera MV, Preuss P, Camarada MB, Fischer A. *ACS Mater Au*, 2023, 3: 177–200
- 19 Sun H, Xu X, Kim H, Shao Z, Jung WC. *InfoMat*, 2024, 6: 12494
- 20 Xu Z, Wu ZS. *eScience*, 2025, 5: 100334
- 21 An Y, Ouyang M, Kong S, Wang G, Chen X. *Phys Chem Chem Phys*, 2023, 25: 13289–13296
- 22 Medford AJ, Vojvodic A, Hummelshøj JS, Voss J, Abild-Pedersen F, Studt F, Bligaard T, Nilsson A, Nørskov JK. *J Catal*, 2015, 328: 36–42
- 23 Nørskov JK, Bligaard T, Logadottir A, Kitchin JR, Chen JG, Pandalov S, Stimming U. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: J23
- 24 Guo Y, Park T, Yi JW, Henzie J, Kim J, Wang Z, Jiang B, Bando Y, Sugahara Y, Tang J, Yamauchi Y. *Adv Mater*, 2019, 31: 1807134
- 25 Gao Q, Zhang W, Shi Z, Yang L, Tang Y. *Adv Mater*, 2019, 31: 1802880
- 26 You B, Sun Y. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 1571–1580
- 27 Dou S, Wang X, Wang S. *Small Methods*, 2019, 3: 1800211
- 28 Han N, Liu P, Jiang J, Ai L, Shao Z, Liu S. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 19912–19933
- 29 Ge Z, Fu B, Zhao J, Li X, Ma B, Chen Y. *J Mater Sci*, 2020, 55: 14081–14104
- 30 Liu P, Rodriguez JA. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 14871–14878
- 31 Subbaraman R, Tripkovic D, Chang KC, Strmcnik D, Paulikas AP, Hirunsit P, Chan M, Greeley J, Stamenkovic V, Markovic NM. *Nat Mater*, 2012, 11: 550–557
- 32 Walcarius A. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 4098
- 33 Zu L, Zhang W, Qu L, Liu L, Li W, Yu A, Zhao D. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 2002152
- 34 Kim KW, Park B, Kim J, Jo C, Kim JK. *J Mater Chem A*, 2023, 11: 7358–7386
- 35 Meng Y, Gu D, Zhang F, Shi Y, Yang H, Li Z, Yu C, Tu B, Zhao D. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 7053–7059
- 36 Jiang Y, Liu S, Zhang Y, Li H, He H, Dai J, Jiang T, Ji W, Geng D, Elzatahry AA, Alghamdi A, Fu D, Deng Y, Zhao D. *Biomaterials*, 2017, 115: 9–18
- 37 Li C, Yu S, Dong H, Wang Y, Wu H, Zhang X, Chen G, Liu C. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 531: 331–342
- 38 Wei J, Sun Z, Luo W, Li Y, Elzatahry AA, Al-Enizi AM, Deng Y, Zhao D. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 1706–1713
- 39 Wang W, Wang P, Tang X, Elzatahry AA, Wang S, Al-Dahyan D, Zhao M, Yao C, Hung CT, Zhu X, Zhao T, Li X, Zhang F, Zhao D. *ACS Cent Sci*, 2017, 3: 839–846
- 40 Deng X, Öztürk S, Weidenthaler C, Tüysüz H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 21225–21233
- 41 Zhao X, Li S, Cheng H, Schmidt J, Thomas A. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 3912–3920
- 42 Singh TI, Maibam A, Cha DC, Yoo S, Babarao R, Lee SU, Lee S. *Adv Sci*, 2022, 9: 2201311
- 43 Sun T, Cao J, Dong J, Du H, Zhang H, Chen J, Xu L. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42: 6637–6645
- 44 Li W, Liu J, Zhao D. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 16023
- 45 Zhang Z, Han Y, Zhu L, Wang R, Yu Y, Qiu S, Zhao D, Xiao FS. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 1258–1262

- 46 Tarutani N, Tokudome Y, Jobbágy M, Soler-Illia GJAA, Tang Q, Müller M, Takahashi M. *Chem Mater*, 2019, 31: 322–330
- 47 Wei F, Zhang T, Fu J, Jing C, Cheng J, Liu S. *Sci China Chem*, 2024, 67: 1442–1464
- 48 Nisticò R, Scalarone D, Magnacca G. *Microporous Mesoporous Mater*, 2017, 248: 18–29
- 49 Bian Z, Zhu J, Cao F, Huo Y, Lu Y, Li H. *Chem Commun*, 2010, 46: 8451–8453
- 50 Smarsly B, Antonietti M. *Eur J Inorg Chem*, 2006, 2006: 1111–1119
- 51 Kimura T. *Chem Record*, 2016, 16: 445–457
- 52 Miao R, Dutta B, Sahoo S, He J, Zhong W, Cetegen SA, Jiang T, Alpay SP, Suib SL. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 13604–13607
- 53 Tan H, Li Y, Jiang X, Tang J, Wang Z, Qian H, Mei P, Malgras V, Bando Y, Yamauchi Y. *Nano Energy*, 2017, 36: 286–294
- 54 Tüysüz H, Lehmann CW, Bongard H, Tesche B, Schmidt R, Schüth F. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 11510–11517
- 55 Jeyaraman A, Karuppusamy N, Chen TW, Chen SM, Velmurugan S, Al-onazi WA, Algarni T, Elshikh MS. *Chem Eng J*, 2024, 491: 151642
- 56 Robertson M, Guillen-Obando A, Barbour A, Smith P, Griffin A, Qiang Z. *Nat Commun*, 2023, 14: 639
- 57 Deng X, Chen K, Tüysüz H. *Chem Mater*, 2017, 29: 40–52
- 58 Gu D, Schmidt W, Pichler CM, Bongard H, Spliethoff B, Asahina S, Cao Z, Terasaki O, Schüth F. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 11222–11225
- 59 Lupa J, Greluk M, Rotko M, Słowik G, Sienkiewicz A, Kierys A. *Chem Eng J*, 2024, 499: 156101
- 60 Kadi MW, Mohamed RM, Ismail AA, Bahnmann DW. *J Colloid Interface Sci*, 2020, 580: 223–233
- 61 Wu Z, Li Q, Feng D, Webley PA, Zhao D. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 12042–12050
- 62 Wang H, Jeong HY, Imura M, Wang L, Radhakrishnan L, Fujita N, Castle T, Terasaki O, Yamauchi Y. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 14526–14529
- 63 Zheng Y, Chen S, Zhang KAI, Guan J, Yu X, Peng W, Song H, Zhu J, Xu J, Fan X, Zhang C, Liu T. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 608: 3168–3177
- 64 Wang Y, Han C, Guo J, Sun S, Liu Y. *Chem Sci*, 2025, 16: 18390–18397
- 65 Sun M, Chen Y, Tian G, Wu A, Yan H, Fu H. *Electrochim Acta*, 2016, 190: 186–192
- 66 Zhang C, Xia MS, Liu ZP, Huang GQ, Yuan SS, Ai J, Li N, Li XT. *ChemCatChem*, 2020, 12: 2589–2594
- 67 Meng S, Sun S, Qi Y, Jiang D, Wei W, Chen M. *Inorg Chem Front*, 2020, 7: 3002–3010
- 68 Miao YE, Li F, Zhou Y, Lai F, Lu H, Liu T. *Nanoscale*, 2017, 9: 16313–16320
- 69 Zhi L, Tu J, Li J, Li M, Liu J. *Colloid Interface Sci*, 2022, 616: 379–388
- 70 Dang T, Wang L, Wei D, Zhang G, Li Q, Zhang X, Cao Z, Zhang G, Duan H. *Electrochim Acta*, 2019, 299: 346–356
- 71 Anne Acedera R, Therese Dumlao A, Donn Matienzo DJ, Divinagracia M, Anne Paraggua J, Abel Chuang PY, Ocon J. *J Energy Chem*, 2024, 89: 646–669
- 72 Yao M, Hu H, Sun B, Wang N, Hu W, Komarneni S. *Small*, 2019, 15: 1905201
- 73 Huang Y, Li M, Yang W, Yu Y, Hao S. *Sci China Mater*, 2019, 62: 240–248
- 74 Zhang C, Gao Z, Zhao L, Ai J, Li N, Li X. *J Colloid Interface Sci*, 2020, 569: 68–75
- 75 Wu Y, Wang Y, Wang Z, Li X. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 23574–23581
- 76 Ye S, Xiong W, Liao P, Zheng L, Ren X, He C, Zhang Q, Liu J. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 11246–11254
- 77 Li X, Tang Y, Wang J, Zhang H, Xiong K, Chen J. *J Porous Mater*, 2022, 29: 921–930
- 78 Ai Y, Li W, Zhao D. *Natl Sci Rev*, 2022, 9: 108
- 79 Zhao X, Wu W, Gai H, Song H, Xiao M, Zhu Q, Liang J, Huang T. *Int J Hydrogen Energy*, 2023, 48: 3013–3025
- 80 Zhu X, Liu M, Liu Y, Chen R, Nie Z, Li J, Yao S. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 8974–8977
- 81 Huang G, Zhang C, Liu Z, Yuan S, Yang G, Wang K, Li X, Li N, Jing S. *ChemElectroChem*, 2020, 7: 4943–4948
- 82 Geng S, Tian F, Li M, Guo X, Yu Y, Yang W, Hou Y. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 8561–8567
- 83 Han N, Yang KR, Lu Z, Li Y, Xu W, Gao T, Cai Z, Zhang Y, Batista VS, Liu W, Sun X. *Nat Commun*, 2018, 9: 924
- 84 Shen S, Lin Z, Song K, Wang Z, Huang L, Yan L, Meng F, Zhang Q, Gu L, Zhong W. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 12360–12365
- 85 Liu Q, Wei L, Liu Q, Chen G, Kong X. *ACS Appl Energy Mater*, 2018, 1: 3488–3496
- 86 Zhang G, Feng YS, Lu WT, He D, Wang CY, Li YK, Wang XY, Cao FF. *ACS Catal*, 2018, 8: 5431–5441
- 87 Pan Y, Liu Y, Lin Y, Liu C. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 13890–13901
- 88 Men Y, Li P, Zhou J, Cheng G, Chen S, Luo W. *ACS Catal*, 2019, 9: 3744–3752

- 89 Cha DC, Seok JH, Cho SC, Singh M, Singh TI, Lee SU, Lee S. *Small*, 2025, 21: 2500334
- 90 Wang M, Tuo Y, Li X, Hua Q, Du F, Jiang L. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 12419–12427
- 91 Huang G, Zhao L, Yuan S, Li N, Jing S. *Int J Hydrogen Energy*, 2022, 47: 14767–14776
- 92 Fu S, Zhu C, Song J, Engelhard MH, Li X, Du D, Lin Y. *ACS Energy Lett*, 2016, 1: 792–796
- 93 Helal G, Xu Z, Zuo W, Yu Y, Liu J, Su H, Xu J, Li H, Cheng G, Zhao P. *RSC Adv*, 2024, 14: 17202–17212
- 94 Helal G, Xu Z, Zuo W, Yu Y, Liu J, Su H, Xu J, Li H, Cheng G, Zhao P. *RSC Adv*, 2024, 14: 10182–10190
- 95 Fu L, Zhou J, Zhou Z, Xiao B, Khaorapapong N, Kang Y, Wu K, Yamauchi Y. *ACS Nano*, 2023, 17: 22744–22754
- 96 Zhang X, Huang L, Wang Q, Dong S. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 18839–18844
- 97 Yu XY, Feng Y, Guan B, (David) Lou XW, Paik U. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 1246–1250
- 98 Liu B, Zheng W, Zhang Z, Yang J, Yuan Y, Li F, Liu J, Zhao L, Wen M, Chen H, Zhang P, Gao L. *Chem Eng J*, 2025, 522: 167382
- 99 Hu E, Ning J, Zhao D, Xu C, Lin Y, Zhong Y, Zhang Z, Wang Y, Hu Y. *Small*, 2018, 14: 1704233
- 100 Huang Y, Tian F, Liu Y, Li M, Xu S, Yu Y, Li J, Yang W, Li H. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 605: 667–673
- 101 Saad A, Cheng Z, Shen H, Guo H, Attfield JP, Thomas T, Yang M. *Sustain Energy Fuels*, 2021, 5: 1366–1373
- 102 Liu Y, Yang Y, Chen B, Li X, Guo M, Yang Y, Xu K, Yuan C. *Inorg Chem*, 2021, 60: 18325–18336
- 103 Xu S, Yu X, Liu X, Teng C, Du Y, Wu Q. *J Colloid Interface Sci*, 2020, 577: 379–387
- 104 Sun J, Ren M, Yu L, Yang Z, Xie L, Tian F, Yu Y, Ren Z, Chen S, Zhou H. *Small*, 2019, 15: 1804272
- 105 Mei P, Yamauchi Y, Pramanik M, Fatehmulla A, Adhafiri AM, Farooq WA, Bando Y, Shiddiky MJA, Kaneti YV, Lin J, Kim Y. *Electrochem Commun*, 2019, 104: 106476
- 106 Meena A, Thangavel P, Jeong DS, Singh AN, Jana A, Im H, Nguyen DA, Kim KS. *Appl Catal B-Environ*, 2022, 306: 121127
- 107 Huang Y, Li M, Yang W, Yu Y, Hao S. *Chem Eur J*, 2020, 26: 13305–13310
- 108 Zhu Y, Liu Y, Ren T, Yuan Z. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 7337–7347

Mesoporous phosphides electrocatalysts for water splitting

Xinyue Ma, Meihua Wang, Qingchao Li, Peng Li, Wenqian Li, Guoqing Huang^{*}, Xiubin Bu^{*}, Chuncai Yang^{*}

Institute of Catalysis for Energy and Environment, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China

**Corresponding authors (email: 646185830@qq.com; buxb@synu.edu.cn; ccy_0823@163.com)*

Abstract: Electrolysis of water is a promising pathway to achieve clean and sustainable hydrogen production, but its efficiency is highly dependent on the activity of catalysts. Precious metal-based materials are currently recognized as the most active electrolytic water catalysts. However, the low reserves and high prices severely limit their large-scale industrial applications. Therefore, researchers have focused on developing low-cost, resource rich, efficient, and stable non precious metal catalysts nowadays. Among them, mesoporous transition metal phosphides (meso-TMPs) have attracted much attention due to their structural advantages and electronic properties, such as high conductivity, high active site density, and favorable mass transfer channels. Herein, we systematically review the representative research progress of meso-TMPs electrolytic water catalysts, summarize the synthesis methods, focus on the structure-activity relationship between the modulation of morphology, elemental composition, atomic coordination environment and electronic structure and catalytic activity. Finally, this paper looks forward to the future development direction of meso-TMPs electrocatalysts. Overall, this article aims to provide a new perspective on the development of non-precious metal efficient catalysts in water electrolysis.

Keywords: water electrolysis, mesoporous structure, transition metal phosphides, high active density, electronic structure

doi: [10.1360/SSC-2025-0231](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0231)