富磷型贵金属磷化物的绿色制备及电催化

孙学良

加拿大西安大略大学机械与材料工程系, 安大略省 N6A 3K7, 加拿大

Green Synthesis and Electrocatalysis of P-Rich Noble Metal Phosphides

Xueliang Sun

Department of Mechanical and Materials Engineering, University of Western Ontario, 1151 Richmond St, London, Ontario, N6A 3K7, Canada.

Email: xsun9@uwo.ca

Published online: December 8, 2020.

过渡金属磷化物的催化应用——氢从水中来，还到水中去。

过渡金属磷化物(TMPs), 由于具有独特的物理化学性质, 在电解水、燃料电池、金属空气电池等能源电催化领域展现出极大的应用潜力。理论研究表明, 由于磷(P)原子半径较大, P的引入使金属原子间距相对增加, 原子间相互作用减弱, 导致金属d带收缩, 费米能级附近态密度增加^{1,2}。因此, 这类化合物可具有优异的本征催化活性。与此同时, P原子由于电负性较大容易吸引金属电子而带负电, 进而可作为催化活性位点捕获带正电的质子³。因此, 提高TMPs中P的含量可成为改善电解水制氢性能的一种有效途径。更重要的是, 对于贵金属(如Pt簇金属)磷化物, 增加其中的P含量, 可以减少贵金属剂量, 进而降低催化剂成本。然而, TMPs的导电性通常会随着P含量的增加而降低⁴。

而且, 富磷型TMPs具有熔点低、热稳定性差等缺点, 使得大多数富磷型TMPs难以可控合成⁵。另一方面, 富磷型TMPs表面易被氧化, 导致合成此类化合物相对比较困难。因此, 如何在绿色、温和条件下实现富磷型贵金属磷化物的可控制备已成为当前一大挑战, 急需探索一种简单、通用且高效的富磷型贵金属磷化物催化材料的合成方法。

武汉理工大学木士春教授课题组借助绿色的植酸为磷源, 在适度温压下, 利用氰胺类加热释放的还原性气氛首次可控合成出了一系列富磷型贵金属磷化物, 包括RuP₂、PtP₂、IrP₂、RhP₂、Pd₅P₂等⁶⁻¹⁰, 而且这些富磷型贵金属磷化物的表面被多孔少层的N、P掺杂薄碳所封装, 有利于提高催化剂的导电性和电化学稳定性。经强酸、中性、强碱

条件下的水电解制氢实验表明, 所获得富磷型贵金属磷化物绝大部分表现出与商业铂碳(20% Pt/C)催化剂相媲美的析氢反应(HER)催化活性和高的电化学稳定性。因此, 这种独特的复合纳米结构可促进富磷型过渡金属磷化物的导电性、催化活性及稳定性的大幅度提升。

除了具有类铂的HER催化活性, 上述一些富磷型贵金属磷化物催化材料还展现出类铂的氢氧化反应(HOR)及氧还原反应(ORR)等催化活性。如所得到的PtP₂和IrP₂均展现出高于商业铂碳的HOR质量活性^{6,7,10}。同时, 低铂含量的PtP₂@PNC催化剂在碱性溶液中表现出高于商业铂碳的ORR质量活性, 而在酸性溶液中也展现出与商业铂碳可比的ORR活性⁶。无疑, 这类催化材料已具备了从电解水制氢到氢燃料电池发电的多功能催化应用, 为实现“氢从水中来, 还到水中去”的绿色循环理念提供了保障。

上述相关研究成果已于近期分别在*iScience*, *Angewandte Chemie-International Edition*, *Energy & Environmental Science*, *Advanced Functional Materials*, *Journal of Catalysis*等期刊上发表。这些成果的取得对开发新型廉价、高活性和长寿命的过渡金属磷化物体系催化剂具有重要的科学指导意义。同时, 也为实现富磷型磷化物的可控合成及规模化应用奠定了基础。

References

- (1) Gao, R.; Pan, L.; Wang, H.; Zhang, X.; Wang, L.; Zou, J. *ACS Catal.* **2018**, 8, 8420. doi: 10.1021/acscatal.8b02091
- (2) Liu, P.; Rodriguez, J. A. *Catal. Lett.* **2003**, 91, 247. doi: 10.1023/B:CATL.0000007163.01772.19
- (3) Cai, J.; Song, Y.; Zang, Y.; Niu, S.; Wu, Y.; Xie, Y.; Zheng, X.; Liu, Y.; Lin, Y.; Liu, X.; Wang, G.; Qian, Y. *Sci. Adv.* **2020**, 6, eaaw8113. doi: 10.1126/sciadv.aaw8113
- (4) Shi, Y.; Zhang, B. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 1529. doi: 10.1039/C5CS00434A
- (5) Liu, Z.; Yang, S.; Sun, B.; Yang P.; Zheng, J.; Li, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 132, 1991. doi: 10.1002/ange.201910474
- (6) Pu, Z.; Cheng, R.; Zhao, J.; Hu, Z.; Li, C.; Li, W.; Wang, P.; Amiin, I. S.; Wang, Z.; Wang, M.; Chen, D.; Mu, S. *iScience* **2020**, 23, 101793. doi: 10.1016/j.isci.2020.101793
- (7) Pu, Z.; Zhao, J.; Amiin, I. S.; Li, W.; Wang, M.; He, D.; Mu, S. *Energy Environ. Sci.* **2019**, 12, 952. doi: 10.1039/C9EE00197B
- (8) Pu, Z.; Amiin, I. S.; Kou, Z.; Li, W.; Mu, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 11559. doi: 10.1002/anie.201704911
- (9) Pu, Z.; Liu, T.; Amiin, I. S.; Cheng, R.; Wang, P.; Zhang, C.; Ji, P.; Hu, W.; Liu, J.; Mu, S. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 30, 2004009. doi: 10.1002/adfm.202004009
- (10) Zhao, J.; Pu, Z.; Jin, H.; Zhang, Z.; Liu, J.; Mu, S. *J. Catal.* **2020**, 383, 244. doi: 10.1016/j.jcat.2020.01.026