

电沉积法合成 CoP 催化剂及其析氢性能研究

曹殿伟^{1,2}, 白明华^{1*}, 王 蕾^{1,2}, 李诗尧¹, 赵 佳¹, 康艳红¹, 于 湛¹, 赵 震^{1,3*}

(1. 沈阳师范大学能源与环境催化所, 辽宁 沈阳 110034; 2. 东北大学理学院化学系, 辽宁 沈阳 110819; 3. 中国石油大学重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要: 获得高效且稳定的催化剂是电解水制氢技术所面临的主要问题。目前, 研究者们开发了许多具有较高活性的贵金属催化剂, 但贵金属资源稀缺, 价格昂贵等缺点, 成为其应用于大规模生产的桎梏。过渡金属钴的储量丰富, 成本较低的同时具有一定的催化活性, 逐渐成为替代贵金属催化剂的研究热点。本文利用恒电流沉积合成不同浓度配比的磷化钴 (CoP) 催化剂, 研究其结构与析氢性能之间的构效关系, 在碱性介质中, CoP (2:1) 催化剂在 10 mA/cm² 电流密度下达到 129 mV 的过电位和 112 mV/dec 的 Tafel 斜率, 在经过 24 h 的计时电流法测试后发现催化性能几乎没有衰减, 表现出良好的稳定性。

关键词: 电沉积; 电解水; CoP; 析氢反应; 电催化

中图分类号: TQ0646

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)09-0165-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.09.028

Electrodeposition of CoP catalysts for hydrogen evolution reaction

CAO Dian-wei^{1,2}, BAI Ming-hua^{1*}, WANG Lei^{1,2}, LI Shi-yao¹, ZHAO Jia¹,
KANG Yan-hong¹, YU Zhan¹, ZHAO Zhen^{1,3*}

(1. Institute of Catalysis for Energy and Environment, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China;

2. Department of Chemistry, College of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

3. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: Obtaining efficient and stable catalysts remains a major challenge for hydrogen production via water electrolysis. Currently, researchers have developed many highly active noble metal catalysts; however, their scarcity and high cost severely hinder their large-scale application. Transition metal cobalt, with its abundant reserves and low cost while possessing considerable catalytic activity, has gradually emerged as a research focus for replacing noble metal catalysts. In this work, cobalt phosphide (CoP) catalysts with different concentration ratios were synthesized via constant-current electrodeposition to investigate the structure-activity relationship between their structure and hydrogen evolution performance. In alkaline media, the CoP (2:1) catalyst achieved an overpotential of 129 mV at a current density of 10 mA·cm⁻² and a Tafel slope of 112 mV·dec⁻¹. After a 24 h chronoamperometry test, the catalytic performance showed almost no decay, demonstrating excellent stability.

Key words: electrodeposition; electrolytic water splitting; CoP; HER; electrocatalysis

在全球能源危机与环境问题日益加剧的背景下, 发展清洁可再生能源技术已成为推动可持续发展的核心任务^[1-2]。氢能因其高能量密度、零碳排放以及可循环利用等优势, 被视为最具潜力的化石燃料替代品之一^[3-4]。电解水制氢作为一种绿色制氢途径受到广泛关注, 其主要研究方向在于开发高效、稳定且低成本的电催化剂^[5-6]。目前, 铂 (Pt) 基贵金属催化剂因其卓越的催化活性被公认为析氢反应 (HER) 的基准材料, 然而其高昂价格与有限储量严重制约了其在大规模工业中的应用^[7-9]。

因此, 开发高性能的非贵金属催化剂成为当前研究的热点^[10-12]。

近年来, 过渡金属磷化物 (TMPs) 凭借其独特的电子结构及优异的催化性能, 在 HER 领域显示出广泛的应用潜力^[13-16]。其中, 磷化钴 (CoP) 由于具备适中的氢吸附自由能、良好的导电能力以及出色的化学稳定性, 被视作最具潜力替代铂的材料之一^[17-19]。研究表明, 通过调控 CoP 的合成条件, 如磷化浓度和制备工艺等, 可以显著优化其催化性能^[20]。Amber 等^[21]通过电化学沉积法在铜表面制

收稿日期: 2025-11-28; 修回日期: 2026-07-07

基金项目: 辽宁省国际科技合作项目 (2024JH2/102100004); 辽宁省属本科高校基本科研业务费专项资金资助项目 (LJ232410166015); 2025 年沈阳师范大学博士点建设重点学科项目 (099-52501002)

作者简介: 曹殿伟 (2002-), 男, 硕士生, 研究方向为电化学, 2297756614@qq.com; 白明华 (1985-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为电化学, 通讯联系人, bmhkathy@163.com; 赵震 (1964-), 男, 博士, 教授, 研究方向为环境与能源催化, 通讯联系人, zhenzhao@cup.edu.cn。

备了不同磷含量的 CoP 涂层,结果表明,当磷质量分数为 11% 时,催化剂的 HER 性能最佳。Zhang 等^[22]通过合成新型 CoP/CoMoP₂ 异质结,在 CoP 与 CoMoP₂ 之间存在着强烈的界面耦合作用。该作用有效调控了活性位点的电子结构,不仅提升了材料的本征电导率,更优化了对反应中间体的吸附行为,从而协同增强了其催化性能,在 10 mA/cm² 时发生 HER 的过电位仅为 94 mV。但是,目前关于磷化浓度对 CoP 催化剂形貌及 HER 性能的系统研究仍较为有限,尤其是如何通过简易方法实现高活性 CoP 的可控制备仍需深入探索。

本文采用恒电流电沉积法合成了系列不同磷化浓度的 CoP 催化剂,并系统考察了磷化浓度对其 HER 性能的影响。实验结果表明,当 Co:P=2:1 时,所制备的 CoP(2:1) 催化剂表现出最优的 HER 活性,其独特的颗粒聚集形貌提供了丰富的活性位点和高效的传质路径;磷元素的掺杂通过调控电子结构,增强表面活性,提升结构稳定性,显著优化了泡沫镍(NF)表面的 Co 的负载效果。原子级电子态调控到宏观结构设计的多层级优化,为高性能电极材料和催化剂的开发提供了新思路。

1 实验部分

1.1 实验试剂

七水合硫酸钴(CoSO₄·7H₂O,分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、磷酸二氢钠,一水(NaH₂PO₄·H₂O,分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、无水硫酸钠(Na₂SO₄,分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、氢氧化钾(KOH,分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、无水乙醇(C₂H₅OH,分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、盐酸(HCl,分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、泡沫镍(NF,常德力元科技有限公司)、去离子水(H₂O,18 MΩ·cm)。

1.2 泡沫镍(NF)载体的预处理

将泡沫镍裁剪为长为 2 cm、宽为 1 cm 片状。将剪好的泡沫镍浸泡在提前配制好的 3 mol/L HCl 中,用超声机对其进行 10 min 的超声处理,然后继续用无水乙醇浸泡并超声 10 min,以去除泡沫镍表面的杂质,最后用去离子水对超声后的泡沫镍进行冲洗,并将其置于烘箱中以 50℃ 烘干 24 h 备用。

1.3 催化剂的制备

在三电极体系中,使用预处理后的 NF 作为工作电极,Pt 片作为对电极,Ag/AgCl 作为参比电极进行电沉积,在由 0.05 mol/L CoSO₄·7H₂O、0.025

mol/L NaH₂PO₄·H₂O 和 0.05 mol/L Na₂SO₄ 组成的电解液 I 中,阴极沉积电流为 20 mA,沉积时间为 600 s,获得的电极记为 CoP(2:1)。同时另配制含 0.05 mol/L CoSO₄·7H₂O、0.05 mol/L NaH₂PO₄·H₂O 和 0.05 mol/L Na₂SO₄ 的电解液 II 和含 0.05 mol/L CoSO₄·7H₂O、0.012 5 mol/L NaH₂PO₄·H₂O 和 0.05 mol/L Na₂SO₄ 的电解液 III,利用相同的电沉积技术制备电极,分别记为 CoP(1:1) 与 CoP(4:1)。将制备的电极使用去离子水冲洗 3 次,然后在 50℃ 的干燥箱中干燥 24 h。

此外,配制只含有 0.05 mol/L CoSO₄·7H₂O 与 0.05 mol/L Na₂SO₄ 的电解液,在阴极电流为 20 mA 下沉积 600 s,制得 Co 电极。然后将 Co 电极与预处理后的 NF 电极洗涤、干燥待用。

1.4 催化剂的表征

(1)通过 X-射线衍射(XRD)分析仪确定催化剂的晶体结构。本论文使用的 X-射线衍射仪型号为 Ultima-IV 型。将测试得到的 XRD 衍射谱图与标准卡片的衍射峰位置(2θ)和衍射峰强度(I)对比,获得该材料的晶相结构。

(2)采用 X-射线光电子能谱(XPS)获得催化剂表面的元素成分、价态和电子结构等信息。实验使用的 X 射线光电子能谱型号为 ESACALAB 250Xi 型。以 C 1s 峰的结合能 284.8 eV 作为标准进行校正。

(3)利用扫描电子显微镜(SEM)观察所制备的催化剂的表面微观形貌,并进行能量色散 X 射线光谱(EDS mapping)的测试。实验使用的扫描电子显微镜型号为 Gemini 300 型。

1.5 电化学测试

催化剂的析氢性能测试在 1 mol/L KOH 中进行,采用型号为 CHI 660E 的上海辰华电化学工作站对样品进行电催化活性的测试。在三电极体系中,汞/氧化汞(Hg/HgO)作为参比电极,铂片作为对电极,自支撑的电催化剂作为工作电极,工作电极和对电极与碱性溶液的接触面积都为 1 cm²。线性扫描伏安测试(LSV)扫描速率为 2 mV/s,施加电压范围为 -0.924 ~ -1.524 V vs. Hg/HgO。循环伏安测试(CV)电位为 0.24 ~ 0.34 V vs. Hg/HgO,扫描速率分别为 20、40、60、80、100 mV/s。电化学阻抗谱测试在恒定电压 -1.10 V vs. Hg/HgO,频率范围是 0.1 ~ 10⁵ Hz。稳定性测试采用计时电流法,在 10 mA/cm² 的电流密度下测试 24 h,并对计时电流法前后的电极进行线性扫描伏安测试。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 CoP(2:1)的 XRD 表征

为了降低泡沫镍自支撑基底中 Ni 峰的干扰,在不改变制备条件的情况下,将 NF 替换为导电玻璃(ITO),制备出 CoP(2:1)/ITO 与空白 ITO 进行 XRD 表征。如图 1 所示,CoP(2:1)/ITO 的 XRD 谱图中无明显 ITO 的衍射峰,表明其在 ITO 表面沉积均匀,通过在 29.76、34.47、49.79、60.02° 处出现的衍射峰与 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 的标准 PDF 卡片(PDF#01—0373)相吻合,初步证明所合成的化合物为 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$,并且 XRD 峰的强度较强,表明合成的 CoP(2:1)具有良好的结晶性^[23-24]。

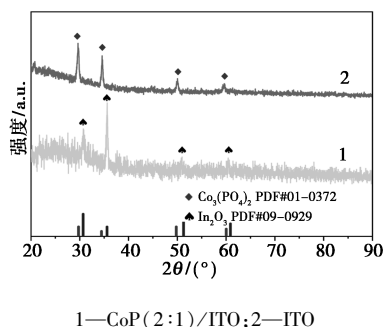


图 1 CoP(2:1)/ITO 与 ITO 的 XRD 谱图

2.1.2 CoP(2:1)的 XPS 表征

利用 X-射线衍射仪考查了 CoP(2:1)催化剂表面各元素的化学状态以及电子的相互作用。在图 2 (a)全谱中显示 CoP(2:1)催化剂中存在钴、磷、氧

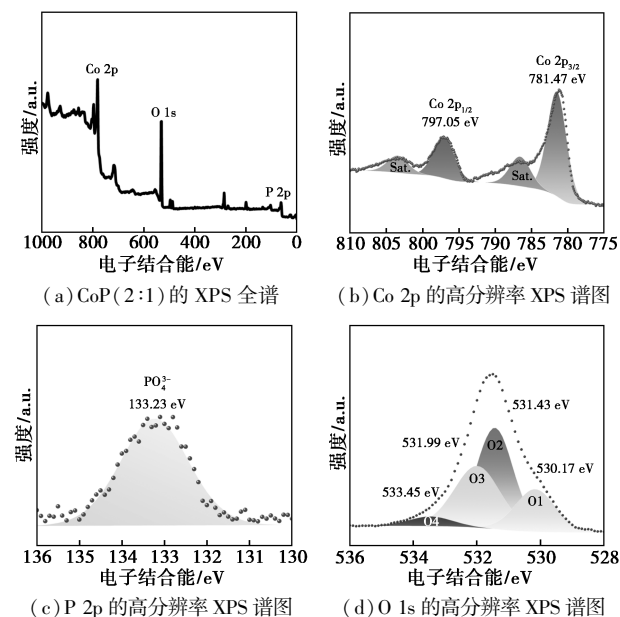


图 2 XPS 谱图

3 种元素。图 2(b)是 CoP(2:1)催化剂中 Co 2p 的高分辨谱图,位于 797.05、781.47 eV 和 803.41、786.55 eV 的峰分别对应 $\text{Co}^{2+} 2p_{1/2}$ 峰和 $\text{Co}^{2+} 2p_{3/2}$ 特征峰和卫星峰。图 2(c)是 CoP(2:1)催化剂的 P 2p 的 XPS 谱图,精细谱显示了一个主要峰,位于 133.23 eV 对应磷酸根的特征峰,这与 XRD 表征相一致。图 2(d)显示 CoP(2:1)催化剂中 O 1s 的 XPS 光谱,可以发现分为 4 种类型的峰:吸附 O 位于 533.45 eV、缺陷氧(O_v)位于 531.99 eV、M-OH 位于 531.43 eV、晶格氧(MO)位于 530.17 eV^[25-27]。

2.1.3 催化剂的 SEM 表征

图 3(d)为 Co 催化剂的形貌,呈现聚集颗粒状,但颗粒在表面分散程度小,比表面积小。图 3(a)、(b)、(c)分别是 CoP(4:1)、CoP(2:1)、CoP(1:1)催化剂的形貌,可以发现,磷化浓度高时,Co 元素负载量减少,磷化浓度低时,Co 元素负载量增加,这可能是因为磷元素容易与表层 O 形成强键合,不利于 Co 元素负载^[28]。CoP(1:1)催化剂表面的颗粒聚集程度低,颗粒之间的连接较少,负载的钴磷原子不能够有效地占据泡沫镍的表面,催化剂的比表面积小,催化活性降低。CoP(4:1)形貌显示出密集的颗粒分布,颗粒之间相互连接,形成网络结构,但是颗粒之间接触过于紧密,质子在电极表面还原成氢气所受到的空间位阻比较大,影响传质效率,同时纳米颗粒的密集分布也会掩蔽催化活性中心,减少催化活性位点。CoP(2:1)催化剂的表面颗粒聚集程度均匀,颗粒大小适中,提供了较大的比表面积,同时纳米颗粒之间的适当连接有助于反应物的吸附和产物的扩散,加快反应动力学,这表明适量的磷元素的掺杂能够降低 Co 成核的势能垒以实现更精细的纳米结构的生长^[29]。

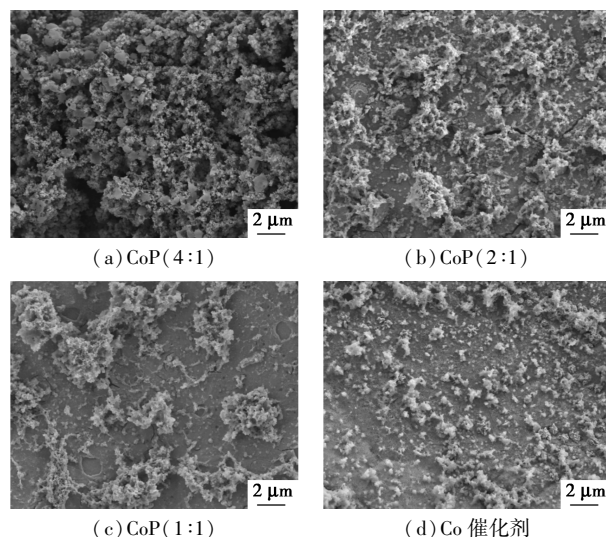
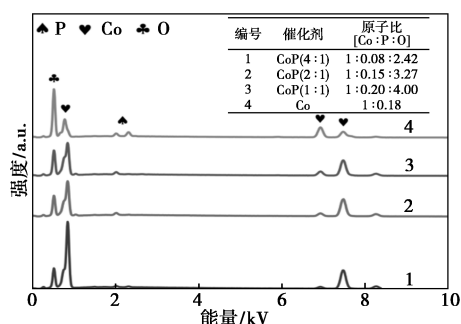


图 3 SEM 图

2.1.4 催化剂的 EDS 表征

图 4 是不同磷化浓度的 CoP 催化剂和 Co 催化剂的 EDS 能谱,进一步证实了催化剂表面的 P、Co、O 元素的存在,钴元素和磷元素的原子分布比例在 CoP(4:1)、CoP(2:1)、CoP(1:1) 催化剂中分别是 1:0.08、1:0.15、1:0.20,说明制备过程中电解液的磷化浓度逐渐减少,其表面的磷元素的原子比例也逐渐减少。并且从 Co 催化剂和 CoP 催化剂的对比可以发现,钴原子的含量明显高于氧原子的含量($\text{Co}:\text{O}=1:0.18$),而磷化过后的钴基催化剂中钴元素的含量减少,氧元素的含量增多,这是由于掺杂的磷元素主要以磷酸根的形式存在,这与 XPS 表征一致,并且磷掺杂能够协同调控优化 Co 的电子分布,形成“电子-结构”的双功能调控,显著提升催化活性和负载效率^[30]。图 5 是 CoP(2:1) 催化剂的元素映射图,图像显示 P、Co、O 元素均匀分布在催化剂表面上。



1—CoP(4:1); 2—CoP(2:1); 3—CoP(1:1); 4—Co

图 4 不同磷化浓度的 CoP 催化剂和 Co 催化剂的 EDS 能谱

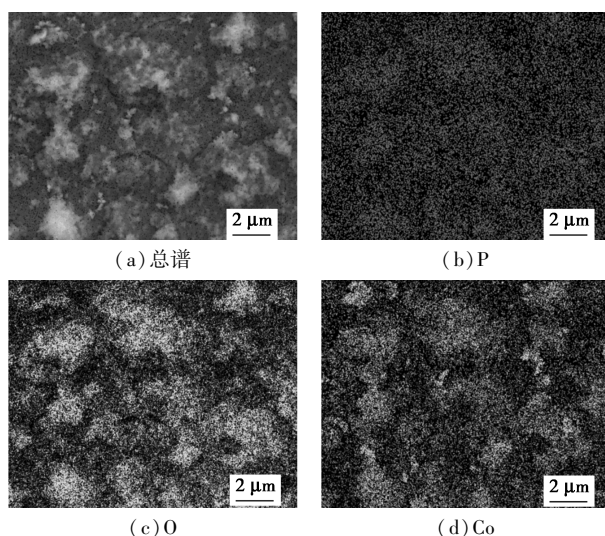


图 5 CoP(2:1) 催化剂的元素映射图

2.2 催化剂的 HER 性能

图 6(a)、(b)展示了在 1 mol/L KOH 溶液中制

备的不同磷化浓度的 CoP 以及 Co 与 NF 的极化曲线和过电位图,当 CoP(2:1) 的氢气析出过电位为 129 mV 就能驱动 10 mA/cm² 的电流密度,明显低于 CoP(4:1) ($\eta_{10}=228$ mV)、CoP(1:1) ($\eta_{10}=196$ mV)、Co ($\eta_{10}=186$ mV) 和 NF ($\eta_{10}=258$ mV)。并且根据公式(1)可以获得 Tafel 斜率。

$$\eta = a + b \times \lg J \quad (1)$$

式中, η 为过电位, mV; b 为 Tafel 斜率, mV/dec; J 为电流密度, mA/cm²。

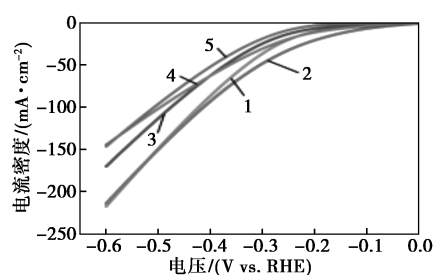
如图 6(c) 所示, CoP(2:1) 的 Tafel 斜率为 112 mV/dec, 根据文献报道该析氢反应的决速步骤是 Volmer-Heyrovsky reaction。而 CoP(4:1)、CoP(1:1)、Co 和 NF 的 Tafel 斜率为 161、171、146、230 mV/dec, 这表明 CoP(2:1) 具有良好的催化反应动力学。

为了评估催化过程中参与反应的活性位点的多少, 采用双层电容来进行评估, 如图 6(d) 所示, CoP(2:1) 的双层电容为 76 mF/cm² 比 CoP(4:1)、CoP(1:1)、Co 和 NF (28、49、51、9 mF/cm²) 高, 这与以上 SEM 分析相一致。

图 6(e) 是催化剂拟合后的尼奎斯特图 (EIS), 插图为等效电路, 拟合得到的参数数据总结于表 1, R_s 代表溶液内阻, R_{ct} 表示电荷转移电阻。显然, CoP(2:1) 催化剂相比于其他磷化浓度的催化剂的电荷转移内阻更低, 相比于 Co 和 NF 其溶液内阻相比减小了 42% 和 6%, 电荷转移电阻相比减少了 23% 和 44%, 表明磷化后的钴基催化剂在 HER 中拥有更快速电子转移动力学。图 6(f) 是 CoP(2:1) 催化剂稳定性测试前后的极化曲线图, 插图是 24 h 计时电流法测试。发现在 10 mA/cm² 条件下可以电解 24 h, 并且测试前后的过电位相差小于 15 mV, 这与 P 元

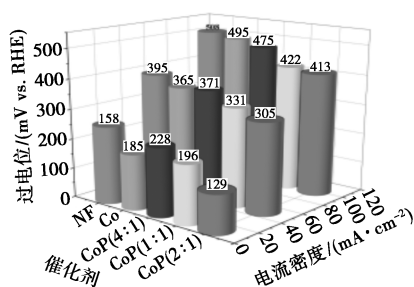
表 1 等效电路中的电子元件的值

参数	CoP(4:1)	CoP(2:1)	CoP(1:1)	Co	NF
R_s/Ω	1.347	1.275	1.467	1.679	1.351
R_{ct}/Ω	7.516	6.456	8.732	8.719	11.520

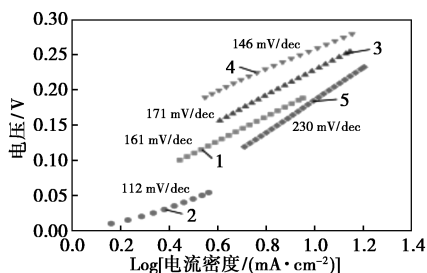


1—Co:P(4:1); 2—Co:P(2:1); 3—Co:P(1:1); 4—Co; 5—NF

(a) 极化曲线

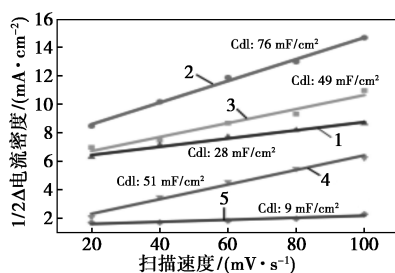


(b) 过电位图



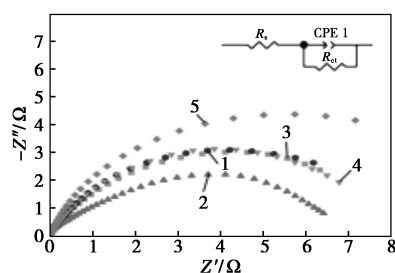
1—Co:P(4:1); 2—Co:P(2:1); 3—Co:P(1:1); 4—Co; 5—NF

(c) Tafel 曲线



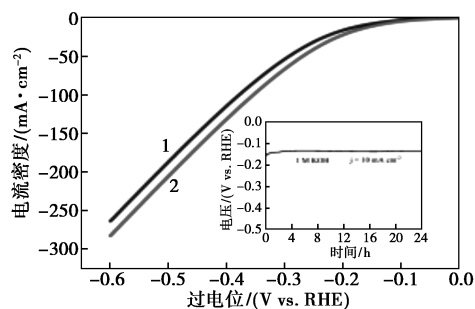
1—Co:P(4:1); 2—Co:P(2:1); 3—Co:P(1:1); 4—Co; 5—NF

(d) 双层电容图



1—Co:P(4:1); 2—Co:P(2:1); 3—Co:P(1:1); 4—Co; 5—NF

(e) 尼奎斯特图 (插图为拟合电路图)



1—测试后; 2—测试前

(f) 稳定性测试前后的极化曲线 (插图为 24 h 计时电流法测试)

图 6 极化曲线、过电位图、Tafel 曲线、双层电容图、尼奎斯特图、稳定性测试前后的极化曲线

素掺杂能够进一步抑制负载过程中的结构劣化有关^[28],并且形成的三维孔网络结构能够有效遏制循环过程中的体积膨胀与 Co 颗粒的脱落,从而提升负载的长期稳定性^[31]。

3 结论

本文通过简化的恒电流电沉积法成功制备了具有优异 HER 活性和稳定性的 CoP 催化剂,并系统考察了磷化浓度调控对催化剂性能的影响规律。研究发现,当钴磷前驱体浓度比为 2:1 时,制备的 CoP (2:1) 催化剂表现出最优异 HER 催化活性,在 1 mol/L KOH 溶液、10 mA/cm² 电流密度下,HER 过电位为 129 mV, Tafel 斜率仅为 112 mV/dec。在经历 24 h 的恒电流测试后,能保持较好的催化稳定性,主要得益于以下特性。

(1) 采用电沉积技术在泡沫镍三维基底上原位生长 CoP 活性相,避免使用粘结剂,不仅显著降低了电极内部的界面接触电阻,更增强了活性材料与集流体间的机械附着力与电化学稳定性,为高效催化过程构筑了稳固的界面基础。

(2) 融合了多级尺度优势:泡沫镍作为宏观骨架,为电解液渗透与气泡脱附提供了快速传质通道;CoP 纳米颗粒在其表面聚集形成的介观孔隙网络,则进一步增大了电化学活性面积,并优化了电子传输路径。二者协同作用,共同提升了传质与电荷传递效率。

(3) P 作为路易斯碱位点,可有效捕获反应过程中的质子,同时其适中的电负性也有助于调控 Co 中心的电子密度,共同优化氢中间体在活性位点上的吸附自由能,从而显著加速析氢反应动力学。

参考文献

- [1] Chu S, Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future[J]. Nature, 2012, 488(7411): 294–303.
- [2] Wang K, Du H, He S, et al. Kinetically controlled, scalable synthesis of γ -FeOOH nanosheet arrays on nickel foam toward efficient oxygen evolution: The key role of in-situ-generated γ -NiOOH[J]. Advanced Materials, 2021, 33(11): 2005587.
- [3] Guo F, Zhang M, Yi S, et al. Metal-coordinated porous polydopamine nanospheres derived Fe₃N-FeCo encapsulated N-doped carbon as a highly efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. Nano Research Energy, 2022, 1: 9120027.
- [4] Zhong W, Xiao B, Lin Z, et al. RhSe₂: A superior 3D electrocatalyst with multiple active facets for hydrogen evolution reaction in both acid and alkaline solutions[J]. Advanced Materials, 2021, 33(9):

- 2007894.
- [5] Kreuter W, Hofmann H. Electrolysis: The important energy transformer in a world of sustainable energy[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1998, 23(8): 661–666.
- [6] Chatenet M, Pollet B G, Dekel D R, *et al.* Water electrolysis: From textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments[J]. *Chemical Society Reviews*, 2022, 51(11): 4583–4762.
- [7] Gasteiger H A, Kocha S S, Sompalli B, *et al.* Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 56(1): 9–35.
- [8] Zhang Y, Gao F, Wang D, *et al.* Amorphous/Crystalline heterostructure transition-metal-based catalysts for high-Performance water splitting[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 475: 214916.
- [9] Zhang B, Shan J, Wang W, *et al.* Oxygen vacancy and core-shell heterojunction engineering of anemone-like CoP@CoOOH bifunctional electrocatalyst for efficient overall water splitting[J]. *Small*, 2022, 18(12): 2106012.
- [10] Faber M S, Jin S. Earth-abundant inorganic electrocatalysts and their nanostructures for energy conversion applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(11): 3519–3542.
- [11] Iraheem S, Yasin G, Kumar A, *et al.* Iron-cation-coordinated cobalt-bridged-selenides nanorods for highly efficient photo/electrochemical water splitting[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 304: 120987.
- [12] Shen S, Wang Z, Lin Z, *et al.* Crystalline-amorphous interfaces coupling of CoSe₂/CoP with optimized d-band center and boosted electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(13): 2110631.
- [13] Wang Y, Kong B, Zhao D, *et al.* Strategies for developing transition metal phosphides as heterogeneous electrocatalysts for water splitting[J]. *Nano Today*, 2017, 15: 26–55.
- [14] Hu F, Yu D, Ye M, *et al.* Lattice-matching formed mesoporous transition metal oxide heterostructures advance water splitting by active Fe-O-Cu bridges[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(19): 2200067.
- [15] Zhou J, Zhu C, Zhou Y, *et al.* Composition and phase engineering of metal chalcogenides and phosphorous chalcogenides[J]. *Nature Materials*, 2023, 22(4): 450–458.
- [16] 白明华, 马源琦, 覃彩薇, 等. 不同纳米结构氧化钴的电化学性能[J]. *沈阳师范大学学报(自然科学版)*, 2024, 42(3): 199–203.
- [17] 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.
- [18] Kibsgaard J, Tsai C, Chen 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.
- [19] Men Y, Tan Y, Li P, *et al.* Tailoring the 3d-orbital electron filling degree of metal center to boost alkaline hydrogen evolution electrocatalysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 284: 119718.
- [20] 吴丹, 刘旭洋, 苏昌林, 等. 过渡金属化合物电催化分解水的研究进展[J]. *沈阳师范大学学报(自然科学版)*, 2025, 43(4): 290–295.
- [21] Amber H, Balciunaite A, Sukackiene Z, *et al.* Electrolessly deposited cobalt-phosphorus coatings for efficient hydrogen and oxygen evolution reactions[J]. *Catalysts*, 2025, 15(1): 8.
- [22] Zhang L, Shi X, Xu A, *et al.* Novel CoP/CoMoP₂ heterojunction with nanoporous structure as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution[J]. *Nano Research*, 2024, 17(5): 3693–3699.
- [23] Obodo R M, Nsude H E, Duru M O, *et al.* Probing the performance of Co-precipitated Co₃(PO₄)₂@W₃(PO₄)₄/GO electrodes for supercapacitor application[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2024, 328: 129906.
- [24] Hongna Z, Yue Z, Huhe B, *et al.* Versatile catalytic performance of magnetic and reusable mesoporous Co₃(PO₄)₂ in benzyl alcohol oxidation and esterification with acetic acid[J]. *Journal of Porous Materials*, 2024, 31(3): 989–1004.
- [25] Huang G, Huang Y, Ali A, *et al.* Phase-controllable cobalt phosphide heterostructure for efficient electrocatalytic hydrogen evolution in water and seawater[J]. *Electron*, 2024, 2(3): e58.
- [26] Ren K, Xu W J, Li K, *et al.* Br-induced d-band regulation on super-hydrophilic isostructural cobalt phosphide for efficient overall water splitting[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(8): 2415585.
- [27] Ning S, Wu Q, Zhu Y, *et al.* N-doped carbon nanowire array confined cobalt phosphides as efficient bifunctional electrocatalysts for water splitting[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2023, 10(7): 2145–2153.
- [28] Qin N, Gan Q, Zhuang Z, *et al.* Hierarchical doping engineering with active/inert dual elements stabilizes LiCoO₂ to 4.6 V[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(31): 2201549.
- [29] Zha D, Wang R, Tian S, *et al.* Defect engineering and carbon supporting to achieve Ni-doped CoP₃ with high catalytic activities for overall water splitting[J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 16(1): 250.
- [30] Li Y, Liu X, Sun Y, *et al.* One-step phosphorus doping integrated vacancy engineering for efficient carbon dioxide electrochemical reduction[J]. *Applied Surface Science*, 2025, 701: 163324.
- [31] Wu M, Wang J, Liu Z, *et al.* Engineering Co-P alloy foil to a well-designed integrated electrode toward high-performance electrochemical energy storage[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(7): 2209924. ■