高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
综合评述

杂原子磷调控氧还原反应单原子电催化剂的研究进展

鲁风红[1]，刘德发[2]，王成斌[2]，李　萍[2]，王　磊[2]，宗玲博[2]
（1. 青岛科技大学环境与安全工程学院，
2. 化学与分子工程学院，青岛 266042）

摘要　氧还原反应(ORR)是燃料电池和金属-空气电池等能源储存和转换装置的重要电化学过程. ORR涉及复杂的多电子/质子转移，反应动力学缓慢，制约了其在能源储存和转换装置中的能量转换效率. 单原子电催化剂因其较大的原子利用率和独特的电子结构，成为异相催化领域的热点. 杂原子掺杂是调控ORR性能的有效策略，其中，杂原子磷(P)的3*p*轨道上的孤对电子能够调节中心金属原子的配位微环境和电荷分布，进而调控含氧中间体的吸/脱附行为，从而影响ORR性能. 本文综合评述了杂原子P对单原子电催化剂ORR性能的调控机制：(1) 在第一配位层中，P直接取代与中心金属原子配位的N原子；(2) P位于第二或第三配位层或者更为外层的区域；(3) 含P化合物调控. 本文阐明了杂原子P对ORR性能的影响机制，明确了通过杂原子掺杂设计合成高活性、高耐久性ORR单原子电催化剂的指导原则.

关键词　磷掺杂；氧还原反应；单原子电催化剂
中图分类号　O613；O643　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20260197

Research Progress on Heteroatom Phosphorus Regulated Single-atom Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction

LU Fenghong[1], LIU Defa[2], WANG Chengbin[2], LI Ping[2], WANG Lei[2*], ZONG Lingbo[2*]
(*1. College of Environment and Safety Engineering*,
2. College of Chemistry and Molecular Engineering,
Qingdao University of Science and Technology, *Qingdao* 266042, *China*)

Abstract　Oxygen reduction reaction (ORR) is a key electrochemical process in energy storage and conversion devices such as fuel cells and metal-air batteries. ORR involves complex multi-electron and proton transfer processes, and its sluggish kinetics severely limits the energy conversion efficiency of these devices. Single-atom electrocatalysts (SACs) have emerged as a prominent focus in heterogeneous catalysis due to their high atomic utilization and unique electronic structures. Heteroatom doping serves as an effective strategy for modulating ORR performance. Among various heteroatoms, phosphorus (P) possesses lone pair electrons in its 3*p* orbitals, which can regulate the coordination microenvironment and charge distribution around the central metal atom, thereby tuning the adsorption/desorption strength of oxygen-containing intermediates and influencing ORR catalytic activity. This review systematically summarizes the regulatory mechanisms of P heteroatoms on the ORR performance of SACs,

收稿日期：2026-05-11. 网络首发日期：2026-06-10.
联系人简介：王　磊，男，博士，教授，主要从事无机纳米复合材料的可控制备及在能源转换与储存领域的应用研究.
E-mail：inorchemwl@126.com
宗玲博，女，博士，副教授，主要从事绿色电催化方面的研究. E-mail：lingbozong@qust.edu.cn
基金项目：国家自然科学基金(批准号：52172208)和泰山学者青年专家计划(批准号：tsqn202306216)资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 52172208) and the Taishan Scholar Young Talent Program, China (No.tsqn202306216).

specifically in three aspects: (1) in the first coordination sphere, where P directly substitutes for N atoms coordinated to the central metal atom; (2) in the second or third coordination sphere, or in more peripheral regions; (3) through regulation by phosphorus compounds. This review elucidates the mechanisms by which heteroatom P influences ORR performance and establishes guiding principles for the design and synthesis of high-activity and high-durability single-atom ORR electrocatalysts *via* heteroatom doping.

Keywords Phosphorus doping; Oxygen reduction reaction; Single-atom electrocatalyst

氧还原反应(ORR)是燃料电池、金属-空气电池等电化学能量储存和转换系统的核心反应[1~4]. ORR通常涉及多电子转移及多个中间体的生成,其缓慢的动力学和复杂的反应路径制约了电化学器件的转换效率[5~7]. 因此,开发高活性、高稳定性和低成本的ORR电催化剂一直是能源化学与材料科学领域的核心目标. 在此背景下,单原子电催化剂(SACs)作为一种新兴的催化材料,凭借其原子级活性位点和极高的原子利用率,成为研究前沿[8~11]. 然而,SACs的ORR性能受限于中心金属原子的电子结构和活性位点的构型等. 如,单一中心金属原子的d轨道能级及电子态影响含氧中间体(如*O, *OH, *OOH)的吸附强度,而传统的M-N_x构型(中心金属原子M与N原子配位)对称性较高,导致含氧中间体吸附过强或过弱,从而影响ORR活性[12~16]. 此外,SACs发生的退金属化或载体氧化也会影响电催化剂的稳定性[17~19].

杂原子掺杂通过电子效应、打破M-N_x构型对称性及远程调控等协同机制,成为提升SACs性能的重要途径[20~23]. 在B, P, N, S杂原子中,电负性顺序为B(2.04)<P(2.19)<S(2.58)<N(3.04). 其中,P作为第Ⅴ主族元素,虽与N具有相同的价电子数,但其3p轨道上的孤对电子可参与配位,从而调控中心金属原子的配位微环境,并优化含氧中间体的吸/脱附能[24~26]. 此外,P的原子半径较大且存在形式多样,这使其不仅能够直接与中心金属原子配位,调控其电子结构与轨道能级,还能通过远程电子诱导、空间位阻及非共价相互作用(如氢键)等多重机制,在较远的配位层影响ORR性能[27,28]. 因此,杂原子P掺杂在改善ORR性能方面具有多重优势. 如图1所示,根据P原子与中心金属原子的相对位置,可以将其分为3类:(1) P原子与中心金属原子直接配位;(2) P原子位于第二或第三配位层或者更外层的区域对中心金属原子进行远程调控;(3) 含P化合物调控. 根据上述分类机制,本综述系统总结SACs中杂原子P对ORR的调控机制.

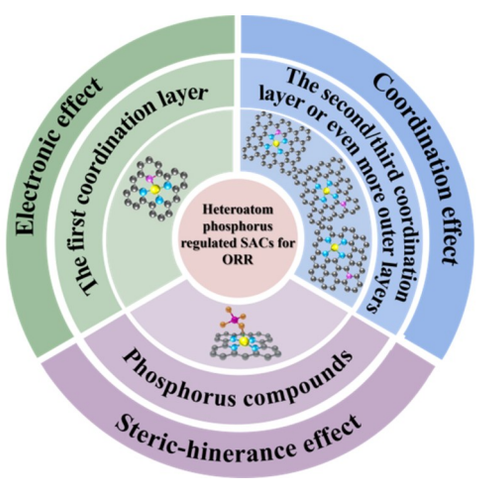


Fig. 1 **Heteroatom phosphorus regulated single-atom electrocatalysts for oxygen reduction reactions**

1 ORR机理

ORR是燃料电池和金属-空气电池等能源转换器件的关键反应,其催化效率直接决定了器件的能量转换效率、功率密度以及使用寿命等[29]. 因为ORR涉及多步质电耦合过程,所以反应机理较复杂[30]. Wroblowa等[31]提出了一种被广泛接受的ORR机理,通常分为两种路径:四电子($4e^-$)反应路径与二电子($2e^-$)反应路径. $4e^-$反应路径通常包含缔合机制与解离机制,在酸、碱介质中的反应步骤如下列公式所示:

缔合机制(酸性介质):

$$^* + O_2(g) + H^+ + e^- \longrightarrow {}^*OOH \quad (1)$$

$$^*OOH + H^+ + e^- \longrightarrow {}^*O + H_2O \quad (2)$$

$$^{*}O + H^{+} + e^{-} \longrightarrow {}^{*}OH \quad (3)$$

$$^{*}OH + H^{+} + e^{-} \longrightarrow {}^{*} + H_2O \quad (4)$$

缔合机制(碱性介质):

$$^{*} + O_2(g) + H_2O(l) + e^{-} \longrightarrow {}^{*}OOH + OH^{-} \quad (5)$$

$$^{*}OOH + e^{-} \longrightarrow {}^{*}O + OH^{-} \quad (6)$$

$$^{*}O + H_2O(l) + e^{-} \longrightarrow {}^{*}OH + OH^{-} \quad (7)$$

$$^{*}OH + e^{-} \longrightarrow {}^{*} + OH^{-} \quad (8)$$

解离机制(酸性介质):

$$^{*} + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow {}^{*}O \quad (9)$$

$$^{*}O + H^{+} + e^{-} \longrightarrow {}^{*}OH \quad (10)$$

$$^{*}OH + H^{+} + e^{-} \longrightarrow {}^{*} + H_2O \quad (11)$$

解离机制(碱性介质):

$$^{*} + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow {}^{*}O \quad (12)$$

$$^{*}O + H_2O(l) + e^{-} \longrightarrow {}^{*}OH + OH^{-} \quad (13)$$

$$^{*}OH + e^{-} \longrightarrow {}^{*} + OH^{-} \quad (14)$$

对于缔合机制:$^{*}O$中间体首先转化为$^{*}OOH$,随后O—O键断裂生成$^{*}O$,再进一步捕获质子和电子形成$^{*}OH$,最终被还原为H_2O或OH^{-}. 而在解离机制中,吸附于活性位点的O_2直接发生O—O键的断裂形成$^{*}O$,之后通过质电耦合生成$^{*}OH$,并最终还原为H_2O或OH^{-}.

2 杂原子P对中心金属原子第一配位层的调控

SACs中的M-N_x构型是ORR的催化活性位点[1,9,32~34]. 然而,M-N_x活性位点通常面临着对含氧中间体($^{*}OH$,$^{*}O$或$^{*}OOH$)吸附/脱附不平衡的问题,导致ORR活性和选择性受限. 通过调控中心金属原子的微观配位环境,可以优化电子结构及含氧中间体吸附强度,从而有效调控ORR性能[34~36]. 通常,杂原子P直接与中心金属原子配位被认为是突破传统M-N_x构型、提高ORR活性的重要策略[37,38].

具有Fe-N_4构型的SACs因具有明确的配位环境和高本征活性,有望取代贵金属铂基电催化剂[12,39,40]. 然而,Fe基SACs中的Fe-N_4活性位点具有高度对称的D_{4h}点群结构,这种对称性导致了各向同性的电子分布,使其与含氧中间体的吸附强度过大且吸附能之间存在强关联的线性标度关系[41~43]. P原子与中心金属原子Fe配位,形成不对称的FeN_3P_1构型,引起活性位点的局部结构畸变[44]. 在中心金属原子Fe上引入P原子配位,不仅能诱导显著的电子效应,还能实现层间电子耦合,从而有效打破传统中心金属原子的d带中心标度关系. Hu等[45]采用高温热解法制备了一种具有层间键合的准三维电催化剂(FeN_3P-BL@NC),其石墨碳层间距从理论值0.34 nm扩大至0.36 nm[图2(A)]. 在该结构中,上下碳层的活性位点中各有一个N原子被P原子取代,形成FeN_3P构型,且上下碳层之间通过Fe—P键连接,由此建立了连续的层间电子通路. 这种层间耦合效应重新分布了中心金属原子Fe的d电子密度,稳定了更高自旋态的Fe,打破了传统的d带中心标度关系,并削弱了Fe—O(H)共价性,从而有效打破了固有的$^{*}OH$脱附限制,实现了近乎无势垒的$^{*}OH$脱附[ΔG=0.026 eV,图2(B)和(C)]. 因此,FeN_3P-BL@NC表现出优异的碱性ORR活性,半波电位($E_{1/2}$)为0.956 V(*vs.* RHE). 另外,改变P原子在第一配位层中的引入数量或占据位点还可以有效调控中心金属原子的配位场结构. Xue等[24]通过简便的化学气相沉积策略首次构筑了具有特定对称性的平面Fe-N_2P_2构型的Fe-SA/PNC电催化剂. 其中,两个P原子呈对位分布,这不仅最大化了对中心金属原子Fe的给电子效应,同时也维持了配位场原有的特定对称性. 对位P原子的引入优化了电催化剂对反应中间体的吸附能,从而加速了ORR的反应动力

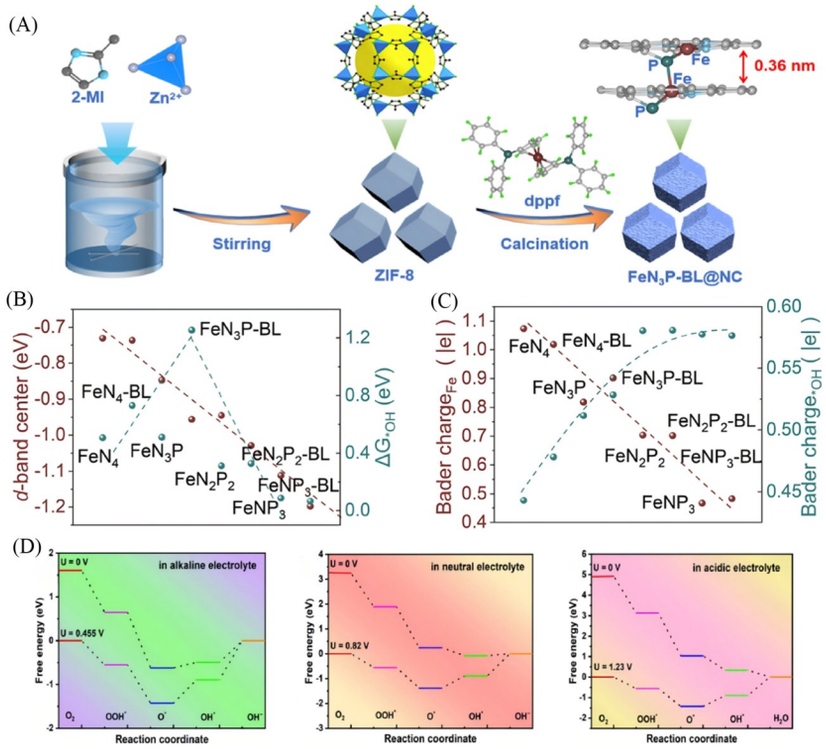


Fig. 2 Schematic illustration of the synthesis of FeN_3P-BL@NC(2-MI: 2-methylimidazole)(A), correlation between *d*-band center and ΔG_{*OH}(B), Bader charge analysis of bare Fe atoms and adsorbent $^*OH$ across monolayer and bilayer catalysts(C)[45], the theoretical Gibbs free energy diagrams of ORR on *para*-positioned FeN_2P_2 active sites: in alkaline, in neutral, and in acidic electrolytes(D)[24]

(A—C) Copyright 2026, American Chemical Society; (D) Copyright 2023, Wiley-VCH.

学[图2(D)]. 因此, Fe-SA/PNC在碱性、中性和酸性电解质中分别表现出0.92, 0.83和0.86 V的$E_{1/2}$, 均优于商业Pt/C. P原子与中心金属原子直接配位, 不仅会产生电子效应和耦合效应, 打破Fe-N_4的高度对称构型, 还能提升碳载体的比表面积和缺陷密度. 如, Guo等[46]通过简单的热解蚀刻技术制备了低成本、高性能的生物质衍生的非对称Fe-N_3P结构的ORR电催化剂(FeNPC). 研究发现, P原子的引入不仅打破了FeN_4配位结构的对称性, 降低了其对$^*OH$的吸附能, 促进了$^*OH$的脱附; P原子的掺入还可以作为造孔剂, 显著提升电催化剂的比表面积与缺陷密度, 促进质量传输与活性位点暴露. 因此, FeNPC在碱性介质中表现出优异的ORR性能.

研究表明, 当P原子取代Fe-N_4配位结构中的N原子时, 形成稳定的FeN_3-PC_2N配位构型[图3(A)][47]. 密度泛函理论(DFT)计算表明, 与FeN_4[图3(B)]相比, FeN_3-PC_2N中吸附在Fe位点上的含氧中间体和P-O悬垂基团之间形成氢键, 这不仅可以优化含氧中间体在Fe位点上的吸附强度, 还可以促进$^*OH$的脱附[图3(C)~(E)]. 因此, Fe, P-DAS@MPC表现出显著的ORR性能, 在碱性介质中的$E_{1/2}$高达0.92 V. 引入的P位点通过形成P—O基团与ORR中间体之间形成氢键. 这一非共价相互作用能够有效优化含氧中间体在活性位点上的吸附强度, 从而降低ORR反应的活化能, 提高其反应动力学. 综上所述, P原子直接与中心金属原子Fe配位不仅能改变Fe原子的电荷分布与自旋态, 还能通过氢键作用优化含氧中间体的吸附/脱附行为, 从而提升ORR性能.

Co原子($3d^74s^2$)的*d*电子占据量高于Fe($3d^64s^2$), 导致其*d*带中心略低, 从而降低了对含氧中间体的吸附强度[48,49]. 这种优化的吸附行为有助于加快ORR的动力学. 此外, 与Fe-N_4活性位点相比, Co-N_4具有更好的抗Fenton反应稳定性, 有助于延长电催化剂的寿命[13,50]. 然而, Co基SACs通常遵循两电子反应路径生成过氧化氢, 限制了其应用范围. 在以Co-N_4为活性位点的ORR电催化剂中, 类似的P原子取代第一配位层N原子的策略同样展现出独特的调控潜力. 如, Wang等[51]以多孔碳纳米片为

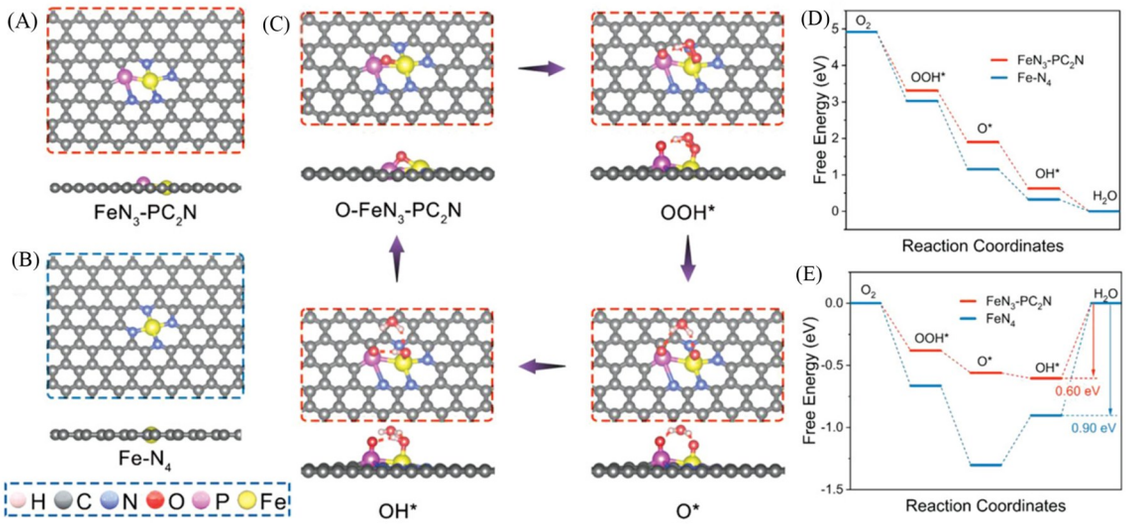


Fig. 3 DFT-optimized configurations of FeN_3-PC_2N(A) and FeN_4(B), FT-optimized adsorption configurations of ORR intermediates on FeN_3-PC_2N(C), calculated Gibbs free-energy diagrams for ORR through the $4e^-$ reaction pathway on FeN_4 and FeN_3-PC_2N under the electrode potential of U=0(D) and 1. 23 V(E) (A—E)[47]

(A—E) Copyright 2023, Wiley-VCH.

载体，采用自组装和物理研磨相结合的策略制备了一种P原子掺杂的Co基SACs（*d*-CoN_3P）. 傅里叶变换的扩展X射线吸收精细结构（FT-EXAFS）证明P原子取代一个N原子并直接与中心金属原子Co配位[图4(A)]. 投影态密度（PDOS）和DFT计算表明，P原子配位打破了Co-N_4平面对称性，使Co的3*d*轨道电子结构发生重排，优化含氧中间体的吸附强度并降低决速步骤的能垒，提升ORR活性和四电子选择性[图4(B)~(D)]. 此外，Wang等[52]通过两步煅烧和球磨相结合的方法制备了一种P掺杂Cu-Co双原子

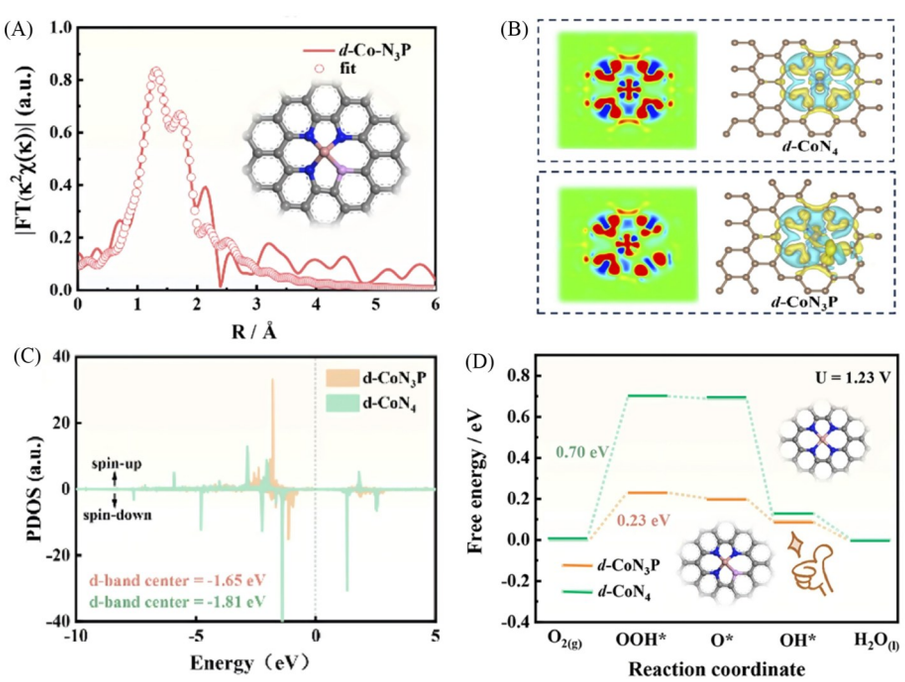


Fig. 4 FT-EXAFS *R*-space fitting curve of *d*-CoN_3P(A), density difference top-view slice and isosurfaces display of *d*-CoN_4 and *d*-CoN_3P(B), calculated PDOS curves of Co-3*d* orbital for *d*-CoN_3P and *d*-CoN_4(C), and free-energy diagram of ORR at U=1. 23 V(D)[51]

(A—D) Copyright 2025, Elsevier.

位点电催化剂(CuCoNPC). 其中，P原子取代Cu-N_4中的一个N原子形成Cu-N_3P，Co与3个N原子配位形成Co-N_3构型. 理论计算结果表明，O_2在Co位点上的吸附能显著高于其在Cu位点上的吸附能. 同时，相邻的Cu-N_3P位点通过电子调控，诱导中心金属原子Co的自旋态转变，使其*d*带中心下移，从而促进含氧中间体的脱附，显著提升ORR性能.

上述讨论系统阐述了P原子通过取代第一配位层中的N原子对Fe-N_4和Co-N_4构型的调控机制. 值得注意的是，P原子的配位调控策略并不仅限于单金属原子. 在双金属原子ORR电催化剂体系中，P原子同样可参与双金属原子活性中心的直接配位，通过与两个中心金属原子的协同配位，进一步打破对称性、诱导电荷重分布，从而实现对双金属原子活性中心的电子结构与反应中间体吸附行为的精细调控[53,54]. 相较于单金属活性位点，双金属原子体系中的P配位具有更强的结构可调性与协同效应潜力，可更显著地优化ORR动力学. 因此，在明确P原子对单金属活性位点作用机制的基础上，进一步探讨其对双金属活性位点的调控规律，对于发展高效非铂ORR电催化剂具有重要的理论意义与应用价值. 如，Wang等[55]通过P原子定向诱导策略在石墨氮碳框架上合成了Se-P-Se链状双原子电催化剂(P-Se dual atoms-NC). P原子的引入打破了传统Se-C或Se-Se的对称结构，形成了非对称的Se-P-Se，有效避免了Se团簇的形成. 通过实验表征、DFT计算以及原子分子动力学(AIMD)模拟表明，Se向P原子转移电子，形成P 2*p*-Se 3*d*-C 2*p*-轨道杂化，进而构建了局部极化电子微环境[图5(A)]. 这一电子结构的优化促进了电催化剂对O_2和含氧中间体的吸附与转化[图5(B)]. 其次，Se-P键合作用和相邻Se之间的位点间距效应共同提高了Se原子的迁移能垒，从而增强了电催化剂的稳定性. 得益于此机制，

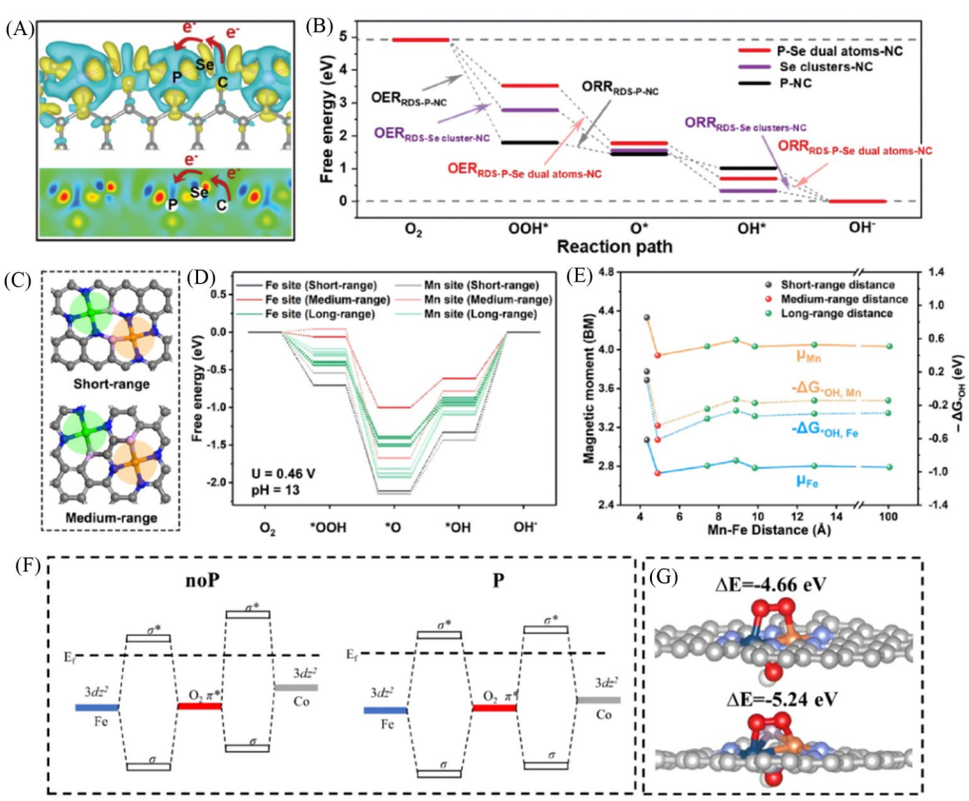


Fig. 5 Differential charge density of P-Se dual atoms-NC(A), free energy diagrams for P-Se dual atoms-NC, P-NC, and Se clusters-NC(B)[55], schematic diagram of short-range and medium-range models(The green, orange, pink, blue, and gray balls represent Mn, Fe, P, N, and C atoms, respectively)(C), free energy diagrams for ORR on Fe sites and Mn sites(D), effect of Mn-Fe distance on magnetic moment and $-\Delta G_{*OH}$(E)[6], schematic diagram of orbital hybridization of the O_2 π^* orbitals and $3dz^2$ orbitals of Fe and Co in FeCoN_6-OH and FeCoN_5P-OH(F), oxygen binding energy for FeCo-N-C(up) and FeCo-N/P-C(down)(G)[56]

(A，B) Copyright 2025，Wiley-VCH；(C—E) Copyright 2025，Wiley-VCH；(F，G) Copyright 2025，Springer Nature.

P-Se dual atoms-NC表现出优异的ORR稳定性，在连续运行24 h后仍能保持初始电流密度的87. 6%.

此外，通过P掺杂策略还可以精确调控异核中心金属原子间的电荷分布与配位构型，进一步提升其本征催化活性与稳定性. Xu等[6]以金属有机骨架(MOFs)为前驱体，通过热解策略制备了一种N，P共掺杂的空心碳多面体电催化剂(MnFe-PNC). MnFe-PNC中的Mn和Fe分别形成Mn-N_3P和Fe-N_3P配位构型[图5(C)]. DFT计算表明，具有适度距离(4. 89 Å，1 Å=0. 1 nm)的相邻Fe-N_3P和Mn-N_3P结构表现出一种中程电子离域相互作用，可调节*OH的吸附强度，从而加快ORR反应速率[图5(D)和(E)]. 因此，所获得的MnFe-PNC在全pH值范围内表现出优异的ORR性能，在碱性、酸性和中性条件下的$E_{1/2}$分别达到0. 923，0. 803和0. 774 V. 值得注意的是，P原子引入双金属活性位点的第一配位层后，不仅能够通过电子效应有效调控含氧中间体的吸附强度，还可进一步打破传统反应路径中存在的线性标度关系. 如，Zhu等[56]采用空间限域策略，通过引入P原子来调整Fe-Co双原子位点(FeCo-N/P-C). 其中，Fe原子与3个N原子、一个P原子和一个Co原子配位，形成$FeCoN_5P$的原子构型. P原子调节Fe/Co双原子位点的3dz^2轨道能级匹配，促进O_2桥式吸附和解离型ORR路径，从而打破传统的线性标度关系[图5(F)和(G)]. 这一机制不仅加速了ORR动力学，还能通过消除HO_2^-的中毒效应显著提升电催化剂的稳定性.

3　杂原子P对中心金属原子第二/三配位层或更外层的区域调控

催化性能的优化不仅依赖于活性中心自身的本征属性，也极大地受其周围局域配位环境的影响[57,58]. 与直接配位产生的强烈、短程的共价键作用不同，位于第二/三配位层乃至更远区域中的P原子主要通过长程的电子诱导效应和空间效应对催化活性中心进行调控[37,59].

Zhou等[60]通过简便高效的“一锅法”成功将P原子掺杂到中心金属原子Fe的第二配位层中，合成了P/Fe-N-C电催化剂[图6(A)]. 当P原子取代位于FeN_4活性位点周围的C原子时，引起局部晶格畸变和拉伸应变，在调控中心金属原子Fe的电子结构的同时，还可以平衡ORR过程中关键中间体*OOH与*O的吸附强度，不仅打破了传统标度关系，还揭示了*OOH与*O吸附能之间的负线性关联[图6(B)]. Qi及其研究团队[61]通过高温热解策略成功将P原子引入Co单原子活性中心的第二配位层，合成了Co-N_4-P-x电催化剂. 通过比较P原子在不同掺杂位置的构型与形成能得知，当P原子被引入第二配位层时，会引发结构演变与电子效应[图6(C)]. 具体而言，P原子的引入破坏了原本Co-N_4活性位点的平面对称结构，导致几何畸变和共轭结构破坏，电荷分布呈现不对称状态. 由此产生的配位不饱和过量电荷进一步诱导了自旋不对称，从而优化了中心金属原子Co的电子构型. 这一电子结构的调控增强了对*OOH的吸附强度，进而加速了ORR动力学[图6(D)~(F)]. 可见，第二配位层P掺杂引起的几何畸变和电子效应使得单原子活性位点的反应性能得到系统性优化.

此外，将第二配位层的P掺杂与载体缺陷工程相结合，能够实现对单原子位点电子结构更深层次的调控，从而获得更高的本征活性与稳定性. Li等[62]利用气相掺杂法将P原子精准掺杂到Fe单原子活性位点的第二配位层中，制备了原子分散配位构型为FeN_4P_1的电催化剂[图7(A)]. P的引入打破了FeN_4活性位点的局部电子对称性，引起电子分布的不对称极化，进而调控Fe 3d轨道的电子结构. 由于P的强电负性及其与邻近N的共掺杂效应，中心金属原子Fe的部分电子向载体转移，Fe原子的氧化态升高，并使Fe 3d能带中心更接近费米能级，优化Fe 3d与O 2p轨道的杂化程度. 同时，这种非对称电子结构显著调节了含氧中间体(如*OOH、*OH)在Fe位点上的吸附强度. DFT计算表明，FeN_4P_1-OH对*OH的吸附能较对称FeN_4-OH结构更适中，降低了决速步骤(*OH脱附)的能垒[图7(B)~(D)]. P原子对中心金属原子的电子调控作用并不局限于第二配位层，即使位于更远的第三配位层，其仍可通过长程电子相互作用，对中心金属原子的局域配位环境产生不可忽视的影响. 如，Yuan等[63]通过聚合和高温热解相结合的方法，制备了Cu SAC/P电催化剂. 其中，P原子位于Cu单原子活性位点的第三配位层中. DFT计算表明，第三配位层中P原子的掺杂有效优化了中心金属原子Cu的态密度分布和d带中心，改善了中间体的吸附强度并降低了反应能垒，从而使其ORR活性显著提升，在碱性介质中，$E_{1/2}$达

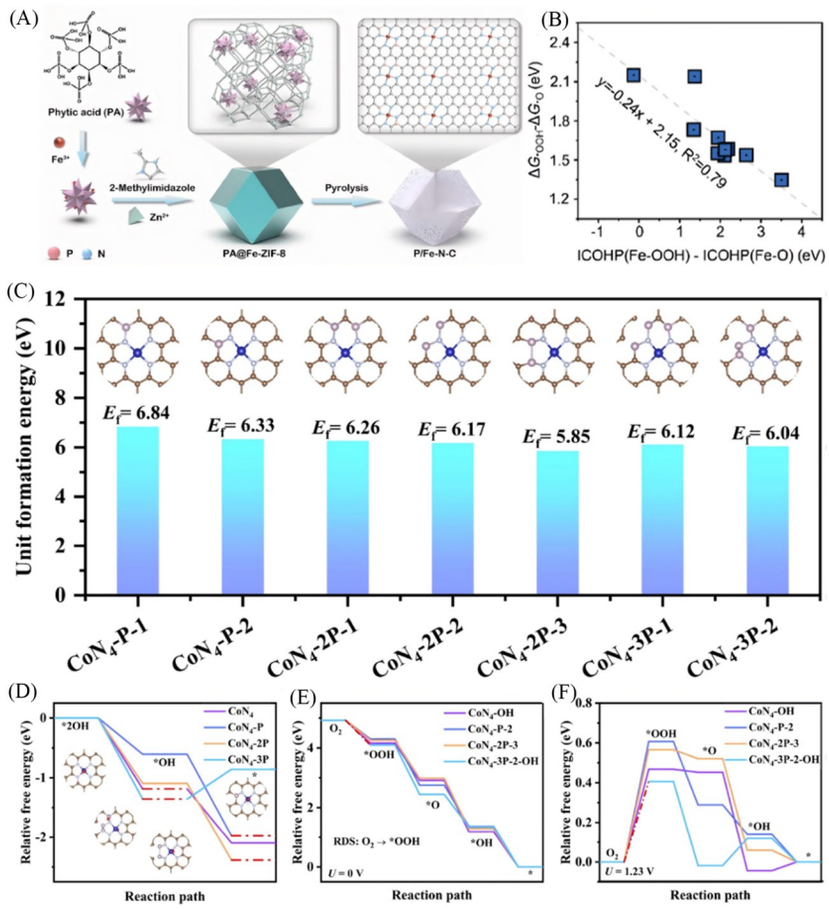


Fig. 6 Schematic illustration of the synthesis of P/Fe-N-C(A), linear relation between ICOHP(Fe-OOH)-ICOHP(Fe-O) and $\Delta G_{*OOH}-\Delta G_{*O}$(B)[60], the various coordination configurations and corresponding formation energies regulated by phosphorus atoms, including CoN_4-P-1, CoN_4-P-2, CoN_4-2P-1, CoN_4-2P-2, CoN_4-P-3, CoN_4-3P-1, and CoN_4-3P-2(C), microkinetic simulation of the modulation of OH coverage on the active site(D), Gibbs free-energy variation of the ORR reaction for four different models under the equilibrium potential for U=0 V(E) and U=1. 23 V(F)[61]

(A, B) Copyright 2023, American Chemical Society; (C—F) Copyright 2024, Elsevier.

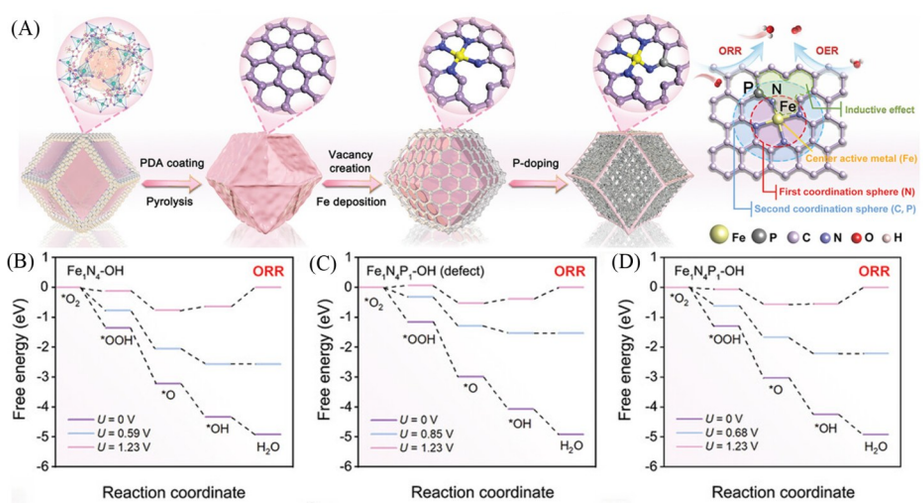


Fig. 7 Schematic illustration of the preparation of Fe_1/NCP(A), free energy diagrams of the ORR process for Fe_1N_4-OH(B), $Fe_1N_4P_1$-OH(defect)(C) and $Fe_1N_4P_1$-OH(D)[62]

(A—D) Copyright 2024, Wiley-VCH.

0.87 V. Li等[64]采用金属配位超分子自组装与热解相结合的策略，在多孔蜂窝状碳载体上成功构建了Fe SACs(Fe-N_4/NP-PHC). 理论研究进一步证实，将P原子引入中心金属原子Fe的第三配位层时，P原子能够调节中心金属原子Fe的电子结构，有利于削弱*OH的结合并促进其脱附，从而显著提高ORR性能.

除了在第二或第三配位层精确引入P原子以调控中心金属原子外，将P原子掺杂至更远的碳基底中同样能有效调节M-N_x活性位点的配位环境与态密度分布，进而提升电催化剂的ORR活性[65]. Duan等[66]通过磷酸辅助热解策略成功制备出P-Fe-N/C电催化剂. P原子位于距离中心金属原子Fe较远的位置. 理论计算与光谱分析进一步揭示，P原子的掺杂也可以改变中心金属原子Fe的电子结构，提升其自旋态，打破电子态密度的对称性. 这种电子调控强化了中心金属原子Fe与O_2分子π^*轨道的耦合，促进了O_2的吸附与O—O键的断裂[图8(A)~(C)]. P-Fe-N/C在碱性介质中的$E_{1/2}$高达0.905 V. Liu等[67]通过两步聚合和热解方法合成了一种P掺杂的Co SACs(CoN_4-PC). P原子被掺杂于远离中心金属原子Co的位置，可有效调控Co的电子结构. 这种电子相互作用诱导CoN_4活性位点中的Co—N键发生拉伸，降低中心金属原子Co的局域电子密度，优化了含氧中间体在活性位点上的吸附强度，从而提升CoN_4-PC的ORR性能[图8(D)和(E)]. 因此，将P原子掺杂在更外层的基底上同样能够调控中心金属原子的电荷密度，从而提升电催化剂的ORR性能.

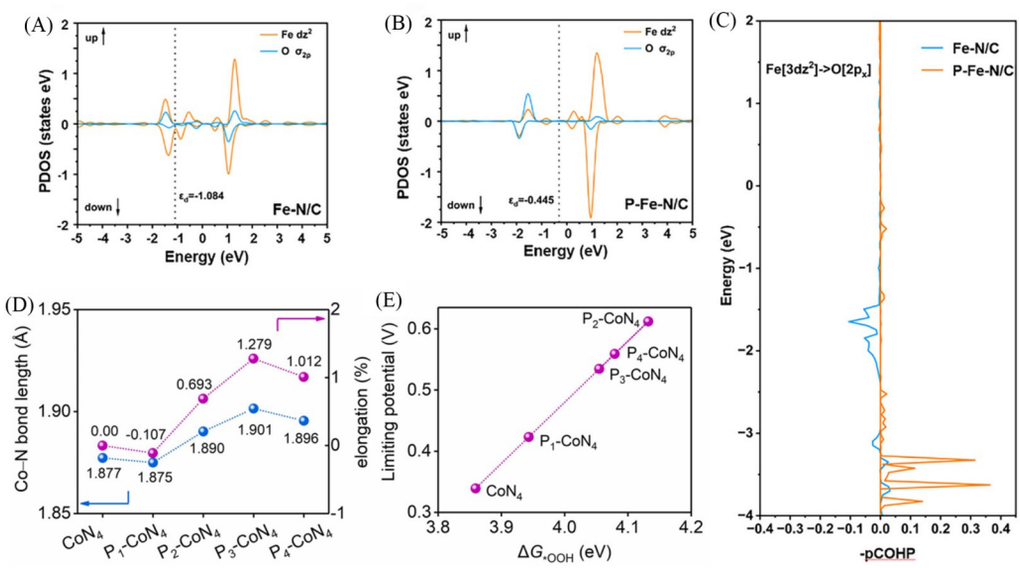


Fig. 8 Calculated PDOS of Fe-N/C(A) and P-Fe-N/C(B) structures of adsorbed O_2, pCOHP of Fe—O chemical bond(C)[66], dependence of the mean bond length and elongation of Co-N bond in the CoN_4 moiety with different contents of P dopants(D), limiting potentials as a function of ΔG_{*OOH} for CoN_4, P_1-CoN_4, P_2-CoN_4, P_3-CoN_4 and P_4-CoN_4(E)[67]

(A—C) Copyright 2026, Wiley-VCH; (D, E) Copyright 2023, Elsevier

Sun等[68]采用气体蒸汽法以金属有机框架(MOFs)为载体，制备了P掺杂的Fe SACs：P-O/FeNC-SAC，其中，P—O键位于第三配位层. 理论计算与实验分析表明，P—O键能够加速Fe-N_4活性位点上吸附氧的质子化，并降低*OH的生成能. P—O键不仅通过增强ORR动力学提升催化活性，还能借助与含氧中间体之间的氢键作用，进一步精细调控活性位点. Lu等[69]通过过渡金属配合物吸附和热活化的方法，在分级多孔碳上合成了具有Fe和P异核催化对的电催化剂：Fe,P/HPC[图9(A)]. 在催化过程中，P原子表现出很强的O亲和力，而Fe原子则充当ORR中间体的主要吸附中心. 当O原子被引入到P位附近时，ORR中间体和P—O之间形成氢键. PDOS和DFT计算揭示，P掺杂使Fe的d带中心下移，这不仅改变了Fe的电子结构，还有效降低了ORR中间体在Fe位上的吸附强度[图9(B)和(C)]. Fe,P/HPC在0.1 mol/L KOH中的$E_{1/2}$高达0.92 V[图9(D)]. 采用2,2′-联氮双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺

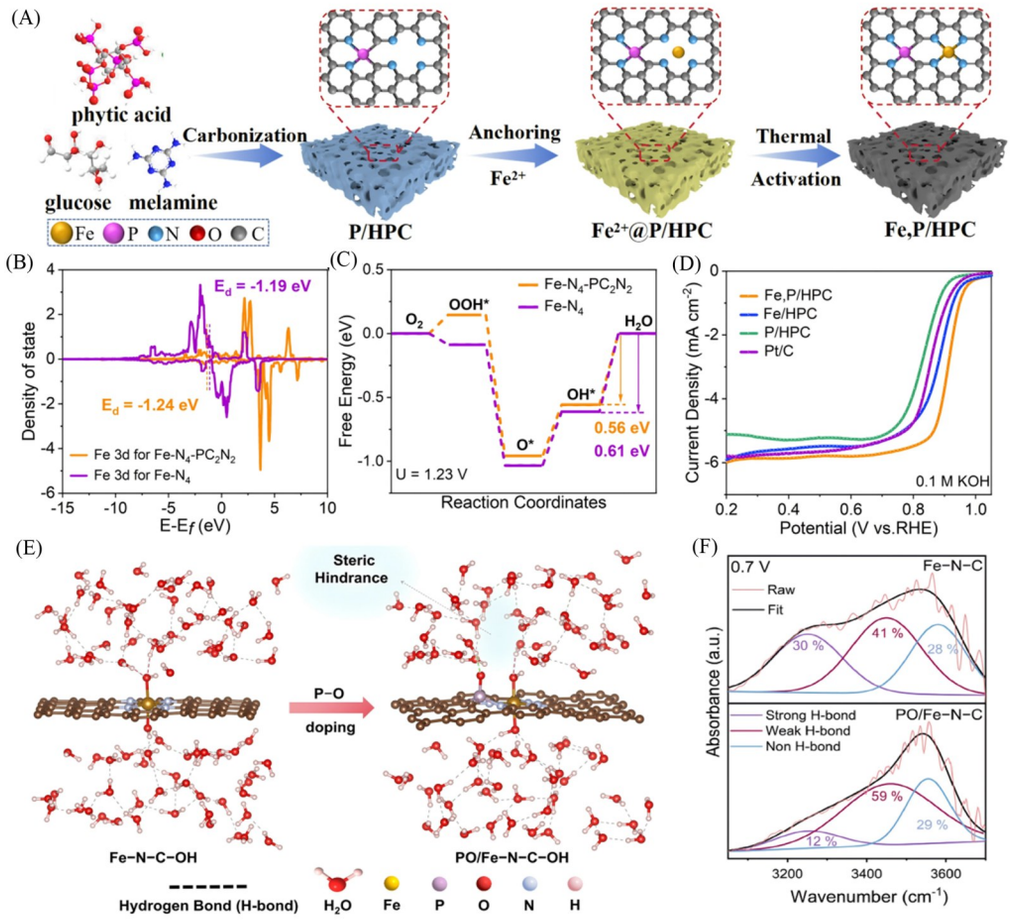


Fig. 9 Schematic illustration of the preparation of Fe, P/HPC(A), PDOS of Fe-N_4-PC_2N_2 and Fe-N_4(B), Gibbs free-energy diagrams of Fe-N_4-PC_2N_2 and Fe-N_4 under an electrode potential of U=1. 23 V(C), ORR polarization curves of Fe, P/HPC, Fe/HPC, P/HPC, and Pt/C(D)[69], interfacial structures of Fe-N-C-OH and PO/Fe-N-C-OH from AIMD simulations, shown at 650 fs(from a 0—2000 fs simulation)(E), spectral deconvolution of the O—H stretching band at 0. 7 V(F)[70]

(A—D) Copyright 2025, American Chemical Society; (E, F) Copyright 2026, Wiley-VCH.

酸)二铵盐(ABTS)作为探针对Fe,P/HPC进行芬顿反应活性检测，发现其吸光度明显低于Fe/HPC. 该结果证实，引入P原子能有效抑制·OH自由基的生成，这有助于减轻碳载体的氧化腐蚀和活性位点的退金属化，从而提升Fe,P/HPC的耐久性. 除氢键等非共价键相互作用外，P—O键所引入的空间位阻效应对于调控界面微环境和多维调控活性位点同样发挥重要的作用. Han等[70]结合从头算分子动力学与原位光谱表征，揭示了位于第二配位层的P—O键提升ORR性能的机制：与不含P—O键的Fe-N-C电催化剂相比，PO/Fe-N-C中的P—O键能产生空间位阻效应. 该效应能够弱化*OH与界面水分子的氢键作用，减少二者之间的氢键数量，从而有效降低*OH的脱附能垒，提升ORR动力学[图9(E)和(F)]. 由此可见，P—O键不仅继承了P原子的电子调控能力，还能通过非共价相互作用和空间位阻效应，有效调节活性位点的活性和稳定性.

4 含P化合物的调控

杂原子P既可以直接与中心金属原子键合，也可以掺杂进入碳骨架中，通过直接或长程电子效应、配位效应、空间位阻效应及非共价键作用，实现对活性位点的精细调控. 相比之下，含P化合物(如磷酸根基团)具有多个氧配位位点，可作为独立的配体，提供更丰富的配位模式，并具备独特的质子传递能力，从而实现对中心金属原子电子态的多维调控[27,28]. 基于上述分析，与杂原子P直接配位形

成金属—磷键(M—P)不同，引入磷酸根基团(PO_4^{3-})可能会诱发不同的ORR催化机制.

在SACs的可控设计领域，PO_4^{3-}的引入为突破平面内对称配位限制提供了有效途径. Zhang等[27]通过高温热解策略在纤维素衍生碳载体上引入PO_4^{3-}，构建了具有三维结构的P-FeN_4/CC电催化剂[图10(A)]. 利用PO_4^{3-}的轴向配位作用实现了中心金属原子Fe的电荷重分布与自旋态调控，同时诱导FeN_4构型从D_{4h}向C_{4v}动态转变[图10(B)]. PDOS和DFT计算分析表明，当PO_4^{3-}与中心金属原子Fe进行轴向配位时，PO_4^{3-}促使Fe的d带中心下移，改变其电子结构，有效降低含氧中间体在活性位点上的吸附强度，加速ORR动力学[图10(C)和(D)]. 除了PO_4^{3-}可通过电子效应对中心金属原子进行调控外，偏磷酸根(PO_3^-)也展现出调控活性位点的中心金属原子的独特催化潜力. 如，Zhou等[71]采用“金属离子预吸附和空间限域策略”合成了一系列非晶态金属偏磷酸盐复合电催化剂[A-$Mn(PO_3)_2$]. 通过DFT计算探究了10种不同3d过渡金属(Sc，Ti，V，Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Zn)对应的晶态与非晶态金属偏磷酸盐的ORR性能. 研究表明，随着元素周期表中元素的右移，非晶态金属偏磷酸盐相比于晶态表现出d带中心下移的趋势，并观察到*OH吸附与d电子之间存在线性关系. 在这些过渡金属中，Mn对*OH的吸附能最低，接近于1.23 eV，并且在ORR过程表现出最低的势垒(0.32 eV). 此外，非晶态偏磷酸盐中丰富的缺陷与空位可作为额外的活性位点，有效提升活性位点密度.

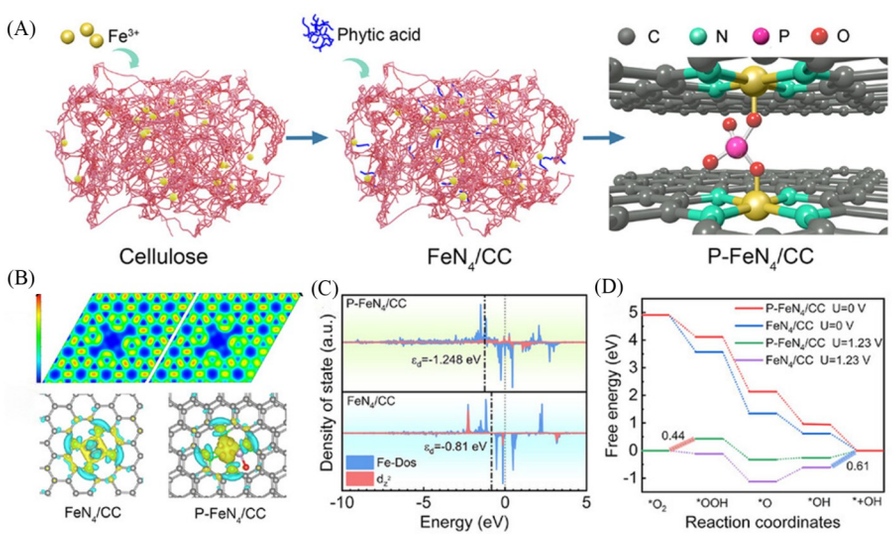


Fig. 10 Schematics of the preparation of P-FeN_4/CC(A), 2D electronic local functions and differential charge density of P-FeN_4/CC and FeN_4/CC(B), Fe PDOS of P-FeN_4/CC and FeN_4/CC(C), Gibbs free energy of P-FeN_4/CC and FeN_4/CC(D)[27]

Copyright 2026, Wiley-VCH.

除了在电催化剂中引入含P化合物以产生电子效应外，研究还发现，将PO_4^{3-}直接引入电解液可有效抑制2e^-反应路径并显著提升4e^-选择性. Zhang及其研究团队[28]提出了“磷酸盐辅助质子转移”的新策略，研究发现，PO_4^{3-}的引入能够有效修复因氧气溶解而被破坏的氢键网络. 这一修复作用使得质子传输能垒从1.04 eV显著降低至0.20 eV，从而促使ORR过程中的质子转移. 在电解质中引入PO_4^{3-}的方法能够从根本上阻断2e^-反应路径，从而消除H_2O_2副产物，进而提升电催化剂的稳定性. 由此可见，含P化合物的引入不仅可以触发中心金属原子的轨道重排和构型转变，还可以促进质子转移，从动力学上保障ORR的选择性. 尽管含P化合物与最终掺杂于SACs中的杂原子P在化学形态与配位方式上存在本质差异，但现有研究较少关注含P化合物的引入对ORR活性的影响，导致相关调控机制的认知仍存在明显空白.

5 总结与展望

目前，杂原子P对ORR SACs的调控作用主要涉及第一配位层的直接键合调控，以及第二/三配位

层乃至更远距离的间接掺杂调控. 除杂原子P掺杂策略外, 引入PO_4^{3-}通过氧原子与中心金属原子配位, 也是调控催化性能的另一重要途径. 此外, 通过PO_4^{3-}对电解质性质进行调控已成为影响SACs ORR性能的关键因素之一. 杂原子P或PO_4^{3-}的引入能够通过电子效应、配位效应、空间位阻效应及非共价键作用, 实现对电催化剂多层次的精细调控, 这一策略为设计兼具高活性与高耐久性的ORR SACs提供了重要指导. 尽管P掺杂改性SACs的研究已取得显著进展, 但如何精确调控杂原子P的掺杂位置及其与中心金属原子的配位数仍是关键的技术挑战. 此外, 深入解析杂原子P在催化ORR过程中的具体作用机制也是该领域具有重要科学意义的研究课题.

参 考 文 献

[1] Zhao Y., Wan J., Ling C., Wang Y., He H., Yang N., Wen R., Zhang Q., Gu L., Yang B., Xiang Z., Chen C., Wang J., Wang X., Wang Y., Tao H., Li X., Liu B., Zhang S., Wang D., *Nature*, **2025**, *644*, 668—675
[2] Chen T., Li X., Leng Y., Xiang Z., *J. Am. Chem. Soc.*, **2026**, 148, 19511—19521
[3] Wang C. B., Li P., Chen D. H., Zhang R. Y., Wang L., Zong L. B., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, *40*(3), 462—474
[4] Xu G. Y., Liu Q., Yan H., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2022**, *38*(5), 1146—1150
[5] Chen Y., Meng Y., Zou M., Xiang Y., Zhong H., Beckman S. P., Lin Y., Zhao W., Xie P., Peng J., Zhao S., Zhang L., Hou P., Liu C., Li J., *ACS Catal.*, **2026**, *16*, 7495—7505
[6] Wang Q., Chu B., Shang C., Shao B., Yang F., Dang D., Li L., Gu M., Xiao X., Xu Q., *Adv. Mater.*, **2025**, *37*, e14343
[7] Xu X., Zhang G., Tang T., Gan T., Shen S., Zhang J., Guan J., *Adv. Energy Mater.*, **2026**, *16*, e71058
[8] Bu R., Lu Y. Y., Zhang B., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2022**, *38*(5), 1151—1162
[9] Liu H., Li P., Fan K., Lu F., Sun Q., Zhang Q., Li B., Shu Y., Zong L., Wang L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, *64*, e202501307
[10] Guo W., Pan M., Xie Q., Fan H., Luo L., Jing Q., Shen Y., Yan Y., Liu M., Wang Z., *Nat. Commun.*, **2025**, *16*, 2920
[11] Shin Y., Lee Y., Jo C., Kim Y. H., Park S., *EcoEnergy*, **2024**, *2*, 154—168
[12] Wan H., Hou X., Chen S., Fan Z., Lin L., Yin Y., Zhao W., Hou L., Yan H., Wang Y., Ge J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2026**, *148*, 4329—4338
[13] Liu C., Zhang D., Chen J., She F., Liu F., Yu Z., Zheng Z., Levine M. S., Sessler J. L., Chen Y., Li H., Wei L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2026**, *148*, 6569—6582
[14] Dong X., Yu T., Hu W., Yang F., Wang H., Liu M., Yan D., Xia C., Jin Y., Zhang C., Hou C. C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2026**, *65*, e21225
[15] Wang C., Li M., Li P., Fan K., Liu P., Zhan T., Li B., Zong L., Wang L., *Nano Res.*, **2026**, *19*, 94907794
[16] Liu Y., Wang Z., Zong L., Wang L., *Nano Res.*, **2025**, *18*, 94907886
[17] Wu G., Zelenay P., *Nat. Rev. Mater.*, **2024**, *9*, 643—656
[18] Liu J., Yang J., Dou Y., Liu X., Chen S., Wang D., *Adv. Mater.*, **2025**, *37*, 2420383
[19] Yang G., Li Y., Wang X., Fan M., Liang Q., He X., Zhang W., Asefa T., *Adv. Energy Mater.*, **2026**, *16*, e06668
[20] Shen D., Sun F., Liang Z., Fu H., Wang L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, *64*, e202505937
[21] Du M., Chu B., Wang Q., Li C., Lu Y., Zhang Z., Xiao X., Xu C. Q., Gu M., Li J., Pang H., Xu Q., *Adv. Mater.*, **2024**, *36*, 2412978
[22] Zong L., Li P., Lu F., Wang C., Fan K., Li Z., Wang L., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, *33*, 2301013
[23] Wang D., Chou J., Yan Y., Zha S., Wei Y., Ren P., Chen Y., Du X., Wang W., Chen Z., *ACS Catal.*, **2025**, *15*, 20194—20203
[24] Xue W., Zhou Q., Cui X., Zhang J., Zuo S., Mo F., Jiang J., Zhu X., Lin Z., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, *62*, e202307504
[25] Xu X., Wu H., Yan Y., Zheng Y., Yan Y., Qiu S., Liang T., Deng C., Yao Y., Zou J., Liu M., *Adv. Energy Mater.*, **2025**, *15*, 2405236
[26] Xia H., Sun M., Yang D., Pang R., Zeng Q., Huang L., Huang B., Li J., Wang E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, *147*, 41472—41480
[27] Zhang P., Liu S., Cai L., Jiang J., Zhao X., Wu X., Li B., Xia B. Y., Liu Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2026**, *65*, e24529
[28] Li X., Cheng C., Ruan Q., Gao Y., Kong L., Shi Y., Zhang B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, *147*, 24984—24992
[29] Tian H., Wang X., Ge J., Wan H., Ma W., Xie G., Ge J., *J. Energy Chem.*, **2024**, *99*, 302—324
[30] Zhao D., Qiu Z., Lin C., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2025**, *13*, 119305
[31] Wroblowa H. S., Yen Chi P., Razumney G., *J. Energy Chem.*, **1976**, *69*, 195—201
[32] Bai J., Sun Z., Zhang H., Lian Y., Deng Y., Xiang M. A. C., Su Y., *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, *35*, 2417013
[33] Gao K., Lu F., Fan K., Chen X., Liu P., Li Y., Zong L., Wang L., *Appl. Catal. B: Environ. Energy*, **2026**, *382*, 125969
[34] Liu M., Zhang X., Humayun M., Xue X., Wang C., *Coordin. Chem. Rev.*, **2026**, *549*, 217272
[35] Cui J., Yu X., Li X., Yu J., Peng L., Wei Z., *Chinese J. Catal.*, **2025**, *69*, 17—34
[36] Liu J., Chen W., Yuan S., Liu T., Wang Q., *Energy Environ. Sci.*, **2024**, *17*, 249—259
[37] Lu Q., Wang Z., Guan J., *Adv. Funct. Mater.*, **2026**, *36*, e13188
[38] Liu Y., Li R., Xia J., Shu C., Liu J., Yan S., Jin R., Chen H., Teng L., Si Y., Guo C., Zhang Y., Xu Q., *Nano Res.*, **2025**, *18*, 94907244

[39] Gao H., Shang L., Qian S., Zhang L., Yang N., Xiao X., Li H., Yan Z., Jiang B., *Adv. Funct. Mater.*, **2026**, *36*, e31932
[40] Wu T., Yin J., Zhu S., Hai H., Xie Y., Lu C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2026**, *65*, e5762572
[41] Zeng Y., Qi M., Liang J., Hermann R. P., Yu H., Zachman M. J., Chang C.W., Lucero M., Feng Z., Cullen D. A., Myers D. J., Dodelet J. P., Wu G., *Nat. Catal.*, **2026**, *9*, 196—210
[42] Yu Y., Wang Y., Yang F., Feng D., Yang M., Xie P.F., Zhu Y., Shao M., Mei Y., Li J. C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, *64*, e202415691
[43] Zong L., Fan K., Cui L., Lu F., Liu P., Li B., Feng S., Wang L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, *62*, e202309784
[44] Zhu E., Shi C., Yu J., Jin H., Zhou L., Yang X., Xu M., *Appl. Catal. B: Environ. Energy*, **2024**, *347*, 123796
[45] Li Z., Miao W., Huang Q., Li J., Yang W., Xie S., Cheng L., Peng P., Wang Y., Hu J., Li F. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2026**, *148*, 19024—19033
[46] Guo P. P., Qadir A., Xu C., Yang K. Z., Su Y. Z., Liu X., Wei P. J., He Q., Liu J. G., *Green Energy Environ.*, **2025**, *10*, 1064—1072
[47] Zong L., Fan K., Li P., Lu F., Li B., Wang L., *Adv. Energy Mater.*, **2023**, *13*, 2203611
[48] Farhad L., Nasim F., Nadeem M. A., Xu G., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2026**, *9*, 1254—1286
[49] Chen M., Guan J., *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, *35*, 2423552
[50] Liu K., Fu J., Lin Y., Luo T., Ni G., Li H., Lin Z., Liu M., *Nat. Commun.*, **2022**, *13*, 2075
[51] Wang D., Li X., Ren P., Wei Y., Li R., Chen Y., Wang W., Yang P., Chen Z., *Appl. Catal. B: Environ. Energy*, **2025**, *375*, 125436
[52] Wang H., Zhou X., Su J., Liu Z., Xiao B., Yang L., Wang J., Li Y., Lu X., Zhu X., *Chem. Eng. J.*, **2025**, *506*, 160020
[53] Pei Z., Zhang H., Guo Y., Luan D., Gu X., Lou X. W., *Adv. Mater.*, **2024**, *36*, 2306047
[54] Zhou Y., Liu Y., Wang Z., Li C., Wang Z., Zhang S., Deng C., *Energy Storage Mater.*, **2023**, *59*, 102772
[55] Xia L., Zhang J., Yan P., Zhou K. L., Jin Y., Ke X., Liu J., Wang H., *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, *35*, 2423476
[56] Zeng Y., Wang X., Qi W., Liu C., Lu L., Xiao M., Li K., Xiao F., Shao M., Xing W., Zhu J., *Nat. Commun.*, **2025**, *16*, 8111
[57] Tong J., Xu W., Bai S., Zhao X., Qian J., *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, *35*, 2508487
[58] Wang X. Y., Wei W. J., Zhou S. Y., Pan Y. Z., Yang J., Gan T., Zhuang Z., Li W. H., Zhang X., Pan Y. M., Tang H. T., Wang D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, *64*, e202505085
[59] Liu X., Zhang C., Yao H., Zhen C., Xu L., Chen K., Fan Z., Wang X., Gu M. D., Huang M., Jiang H., *Appl. Catal. B: Environ. Energy*, **2025**, *365*, 124990
[60] Zhou Y., Lu R., Tao X., Qiu Z., Chen G., Yang J., Zhao Y., Feng X., Müllen K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*, 3647—3655
[61] Qi Y., Liang Q., Song K., Zhou X., Liu M., Li W., Liu F., Jiang Z., Zou X., Chen Z., Zhang W., Zheng W., *J. Energy Chem.*, **2024**, *95*, 306—314
[62] Ji S., Mou Y., Liu H., Lu X., Zhang Y., Guo C., Sun K., Liu D., Horton J. H., Wang C., Wang Y., Li Z., *Adv. Mater.*, **2024**, *36*, 2410121
[63] Wang L., Tian W. W., Zhang W., Yu F., Yuan Z., *Appl. Catal. B: Environ. Energy*, **2023**, *338*, 123043
[64] Li J., Fan K., Jiang H., Lu F., Cui L., Li B., Zhang Q., Fan G. C., Zong L., Wang L., *J. Mater. Chem. A*, **2022**, *10*, 18147—18155
[65] Yang G., Zhu J., Yuan P., Hu Y., Qu G., Lu B.A., Xue X., Yin H., Cheng W., Cheng J., Xu W., Li J., Hu J., Mu S., Zhang J. N., *Nat. Commun.*, **2021**, *12*, 1734
[66] Xu D., Jia S., Li Z., Wang D., Zhang Y., Wang Z., Zheng B., Zhang B., Duan J., *Adv. Funct. Mater.*, **2026**, *36*, e25448
[67] Liu J., Wei Z., Gong Z., Yan M., Hu Y., Zhao S., Ye G., Fei H., *Appl. Catal. B: Environ. Energy*, **2023**, *324*, 122267
[68] Liu M., Sun T., Peng T., Wu J., Li J., Chen S., Zhang L., Li S., Zhang J., Sun S., *ACS Energy Lett.*, **2023**, *8*, 4531—4539
[69] Lu F., Zhang Y., Zong L., Wang C., Fan K., Chuang C. H., Liu P., Wang Z., Wang L., Li B., *ACS Nano*, **2025**, *19*, 40128—40139
[70] Han Z., Gan R., Gong T., Yuan L., Feng W., Qiao H., Liu Y., Zhu J., Li R., Sui X., Zheng Y., Shao G., Wang Z., *Adv. Mater.*, **2026**, *38*, e23627
[71] Zhou M., Guo J., Lu R., Li J., Lee S., Han C., Liao X., Luo P., Zhao Y., Wang Z., *Interdiscip. Mater.*, **2025**, *4*, 309—320

(Ed.: Y, K, M)