

# 钙钛矿基光电催化水分解体系的研究进展

李瑾璇

兰州交通大学国家绿色镀膜技术与装备工程技术研究中心, 甘肃 兰州

收稿日期: 2026年4月16日; 录用日期: 2026年5月21日; 发布日期: 2026年5月28日

## 摘要

钙钛矿基光电催化水分解制氢是实现太阳能向化学能转化的有效途径。本文综述了影响该体系太阳能-氢能转换效率的关键因素, 包括光电极本征性能、稳定性及助催化剂活性。针对贵金属催化剂成本高的问题, 总结了元素掺杂、表面空位、异质结构及协同策略在非贵金属助催化剂性能提升中的应用。这些策略通过调控电子结构与反应动力学, 显著增强了析氢性能。最后, 对封装材料、催化剂理性设计、原位表征及器件优化等未来方向进行了展望。

## 关键词

光电催化, 钙钛矿, 水分解

# Research Progress on Perovskite-Based Photoelectrocatalytic Water Splitting Systems

Jinxuan Li

National Engineering Research Center for Technology and Equipment of Environmental Deposition, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: April 16, 2026; accepted: May 21, 2026; published: May 28, 2026

## Abstract

Perovskite-based photoelectrocatalytic water splitting for hydrogen production is an effective approach to convert solar energy into chemical energy. This article reviews the key factors affecting the solar-to-hydrogen (STH) conversion efficiency of such systems, including the intrinsic properties of photoelectrodes, their stability, and the activity of cocatalysts. In view of the high cost of noble metal catalysts, the application of strategies such as elemental doping, surface vacancy engineering,

heterostructure construction, and synergistic effects in enhancing the performance of non-noble metal cocatalysts is summarized. These strategies significantly improve hydrogen evolution performance by modulating the electronic structure and reaction kinetics. Finally, future research directions are discussed, including encapsulation materials, rational design of catalysts, *in situ* characterization techniques, and device optimization.

## Keywords

Photoelectrocatalysis, Perovskite, Water Splitting

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着全球工业化的持续推进与人口规模的不断扩大，人类社会对能源的需求呈现出持续攀升的态势[1]。但长期以来，人类能源消耗主要依赖煤炭、石油、天然气等传统化石能源，这类能源不仅储量有限、无法再生，其大量使用还会引发一系列严重的环境问题[2]。面对愈发突出的能源短缺危机与严峻的生态环境挑战，开发并推广清洁、可再生的新型能源资源，已成为当下亟待解决的重要课题[3]。在各类可再生能源中，太阳能凭借储量巨大、分布广泛、清洁无污染等显著优势，被认为是最具发展潜力的理想替代能源[4]。地球每年接收的太阳辐射量高达  $1.2 \times 10^5$  TW [5]，为人类提供了取之不尽的能量来源[6]。然而，太阳能本身存在的间歇性的特点以及能量密度的波动特性，极大地制约了其高效开发与规模化利用[7]。因此，如何实现太阳能的高效捕获，并将其转化为可储存、可运输的化学能，已成为当前能源科学领域研究的核心方向[8]。氢能被称为“人类 21 世纪的绿色能源”，是一种高能量密度的二次清洁能源，其热值远超传统化石燃料[9]，且在能量释放过程中不会产生碳排放，是替代化石能源、缓解环境压力的有效选择。目前，氢气的获取仍主要依赖化石燃料转化及工业副产品回收，而通过水分解方式制备氢气的占比依然较低[10]。为了实现低成本的“绿色”制氢，人工光合成技术，特别是利用太阳能分解水制氢，成为了当前研究的热点和明确目标[11]。其中，光电催化(Photoelectrocatalysis, PEC)水分解制氢技术[12]，作为介于光催化与电解水之间的一种耦合技术，展现出独特的优势。PEC 系统通过半导体光电极吸收太阳能产生光电压来驱动水分解，有效融合了光催化对太阳能的捕获能力与电催化的高效动力学优势。

然而，要实现光电催化水分解制氢的高效化、稳定化与经济化，仍需突破诸多技术瓶颈。这一困境主要集中在三个核心方面[13]：其一，吸光半导体材料的筛选与改性，需兼顾高效的光子捕获能力与足以驱动水分解反应的光电压输出；其二，光电极的长期服役稳定性，PEC 器件需在电解质溶液环境中持续运行；三是助催化剂的性能提升[14]，助催化剂的过电位高低与 Tafel 斜率大小，直接决定了析氢反应的动力学速率及太阳能-氢能(Solar-to-Hydrogen, STH)转化效率。尽管贵金属催化剂因其在析氢反应(Hydrogen Evolution Reaction, HER)中表现出的卓越活性而受到高度赞誉，然而，其高成本和稀缺性限制了大规模的商业应用。因此，开发低成本、高催化活性的非贵金属助催化剂，并通过精准的结构调控进一步提升其性能，已成为当前 PEC 领域的研究前沿与核心攻关任务。

基于上述研究背景与技术需求，本文以钙钛矿基光电催化水分解制氢体系为研究核心，系统剖析了影响其 STH 转化效率的关键因素，具体包括钙钛矿基底的本征物理化学特性、光电极的长期运行稳定性以及助催化剂的催化性能。在此基础上，重点梳理并总结了提升非贵金属助催化剂 HER 性能的各类有效

策略，涵盖元素掺杂改性、表面空位工程构建、异质结构设计以及多种策略的协同作用。最后，针对该领域当前面临的技术难题与发展瓶颈，展望了未来的研究方向，旨在为高效、稳定、低成本钙钛矿基光电催化水分解体系的合理设计与性能优化提供理论参考与实践借鉴。

## 2. 钙钛矿基光电催化水分解制氢体系

### 2.1. 钙钛矿材料

钙钛矿材料是一类具备特殊立方晶系的半导体，晶体结构具备高度对称性，且原子配位环境可进行灵活调控，具体结构如图 1 所示。其化学通式为  $ABX_3$ 。早在 1851 年，首个钙钛矿氧化物  $CaTiO_3$  便已被成功合成[15]。此后 Wells 等人[16] [17]在 1893 年从水溶液中合成出首批卤化物钙钛矿 (MHPs)，其组成为  $CsPbX_3$  ( $X = Br, Cl, I$ )，为后续卤化物钙钛矿的发展奠定了重要基础。20 年后，Weber 等人[18]首次合成以有机甲胺阳离子作为 A 位阳离子的有机金属 MHPs，大幅拓展了钙钛矿材料的结构调控范围与性能极限。在典型的 MHPs 中， $ABX_3$  结构的 A 位可以被无机单价阳离子、有机单价阳离子或者有机-无机单价阳离子所占据；B 位则是可以被  $Pb^{2+}$ 、 $Sn^{2+}$ 、 $Ge^{2+}$  等无机二价阳离子所占据；X 位则是由卤素阴离子( $Br^-$ 、 $Cl^-$ 、 $I^-$ )或者这些卤素阴离子的组合占据[19]。这种高度灵活的组分可调性，使得钙钛矿材料能够根据特定光电子应用场景的需求进行定制化设计，例如在太阳能电池[20]、发光器件[21]等领域均展现出广阔的应用潜力。

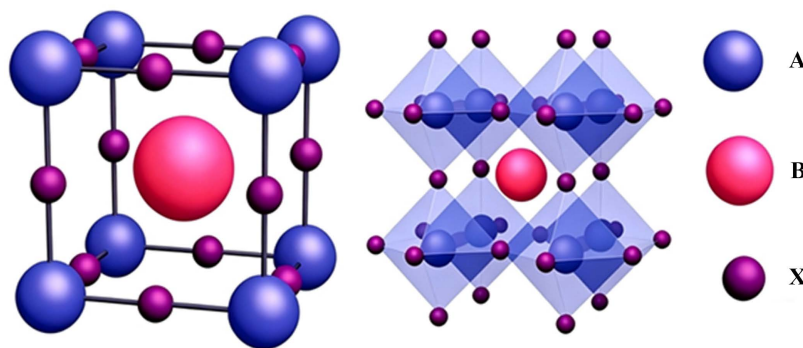


Figure 1. Crystal structure of perovskite materials  
图 1. 钙钛矿材料的晶体结构

### 2.2. 钙钛矿基光电催化水分解制氢体系的定义

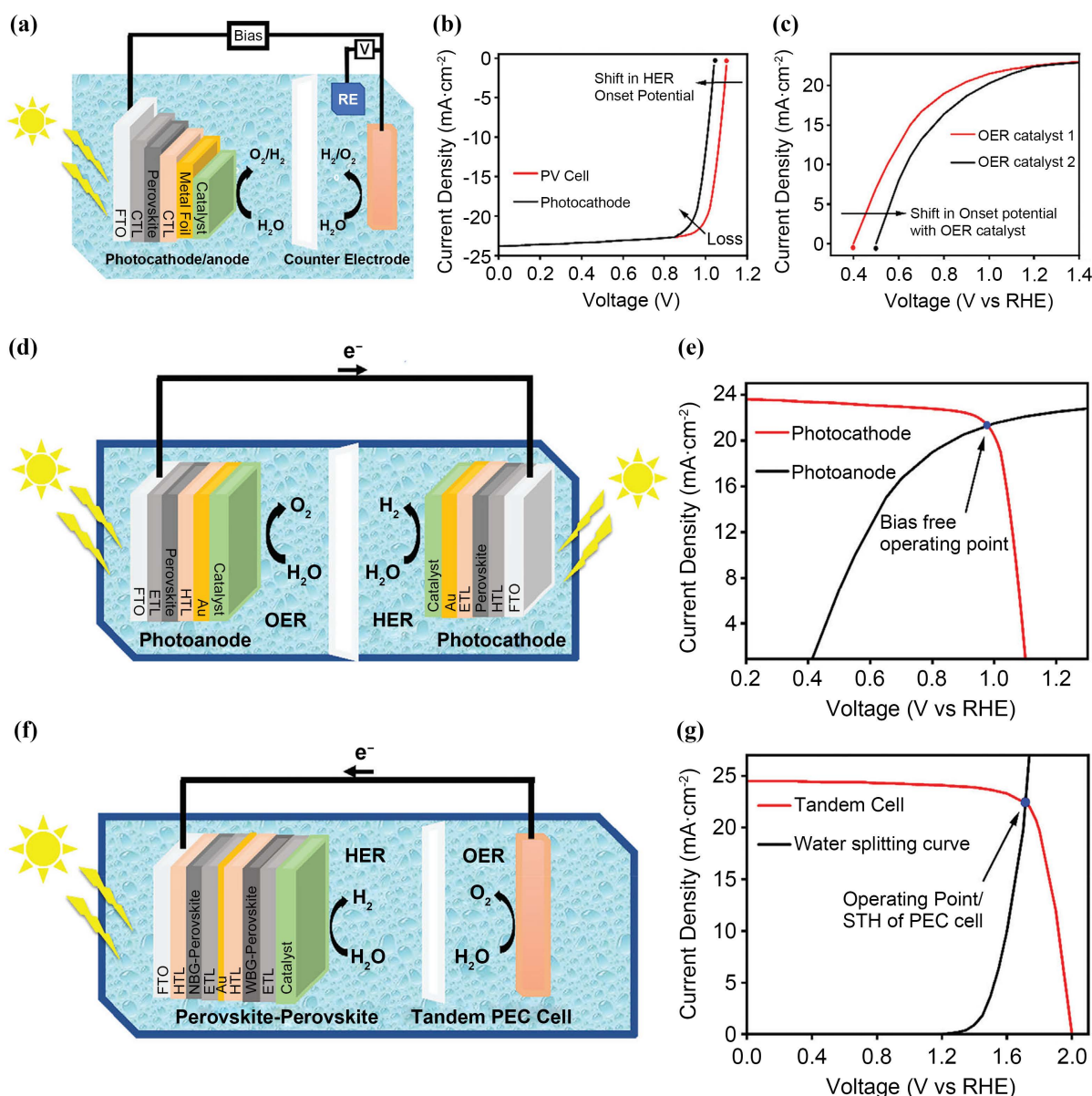
钙钛矿基光电催化水分解体系[22]，是由钙钛矿太阳能电池和助催化剂结合制成的光电催化分解水体系，有以下三种结构。第一种设计基于三电极构型，其中连接了一个独立的光阳极或光阴极(图 2(a)) [23]，这类电极通常由光伏电池与助催化剂协同制备，氧化反应和还原反应可分别在光电阳极或光电阴极上进行，另一半反应则由对电极完成。参比电极用于测定光电极的相对工作电位。在独立光电极系统中，光电极的工作电位与相应光伏电池的工作电压之间的计算公式如下：

$$E_{\text{photoanode}}(j) = 1.23V - V_{\text{pa}}(j) + \eta_{\text{OER}}(j) \quad (1)$$

$$E_{\text{photocathode}}(j) = V_{\text{pc}}(j) + \eta_{\text{HER}}(j) \quad (2)$$

式中  $E_{\text{photoanode}}(j)$  和  $E_{\text{photocathode}}(j)$  为特定电流密度下光阳极、光阴极的工作电位； $V_{\text{pa}}(j)$  和  $V_{\text{pc}}(j)$  是光伏电池转换时的工作光电压； $\eta_{\text{OER}}(j)$  和  $\eta_{\text{HER}}(j)$  分别是助催化剂在 HER/OER 时的过电位。公式(1)和(2)表明，助催化剂的过电位越低，其 HER/OER 性能越好。析氢反应的起始电位等于光阴极的光伏电池开路电压  $V_{\text{oc}}$

減去  $\eta_{\text{HER}}$  (图 2(b)), 因此过电位的降低会使起始电位向更负的方向移动(图 2(c))。当采用高活性、快动力学的催化剂时, 器件总电流的上限将由光伏电池的电流特性决定。



**Figure 2.** (a) Schematic diagram of the three-electrode photoelectrochemical half-cell system for perovskite photocathode and photoanode; (b) Current-voltage (polarization) curves of the photocathode, compared with those of photovoltaic solar cells; (c) Current-voltage (polarization) curves of the photoanode, compared with those of photovoltaic solar cells; (d) Schematic illustration of the planar perovskite system for water splitting; (e) Current-voltage (polarization) curves of the photocathode and photoanode, where the intersection point (blue dot) represents the bias-free operating point; (f) Schematic diagram of the perovskite-perovskite tandem photoelectrochemical cell for water splitting; (g) Current-voltage curves of a single tandem photovoltaic cell and water splitting catalyst [25]

**图 2.** (a) 钙钛矿光阴极/光阳极光电化学半电池三电极体系示意图; (b) 光阴极的电流 - 电压(极化)曲线, 并与光伏太阳能电池的电流 - 电压曲线对比; (c) 光阳极的电流 - 电压(极化)曲线, 并与光伏太阳能电池的电流 - 电压曲线对比; (d) 用于水分解的钙钛矿共平面体系示意图; (e) 光阴极与光阳极的电流 - 电压(极化)曲线, 其交点(蓝色点)为无偏压工作点; (f) 用于水分解的钙钛矿 - 钙钛矿叠层光电化学电池示意图; (g) 单个叠层光伏电池与水分解催化剂的电流 - 电压曲线[25]

第二种设计采用共平面构型,其核心特征是将光阳极与光阴极集成在同一基底平面或表面上,并通过串联方式相连接(图 2(d))。该构型下,系统的整体性能由光阳极和光阴极各自的本征特性共同决定;其无偏压工作点对应于两电极电流-电压曲线的交点(图 2(e)中蓝点),此时两电极电流数值相等。该设计的优势体现在:光阳极与光阴极可共同正面受光,实现光吸收效率的最大化[24]。

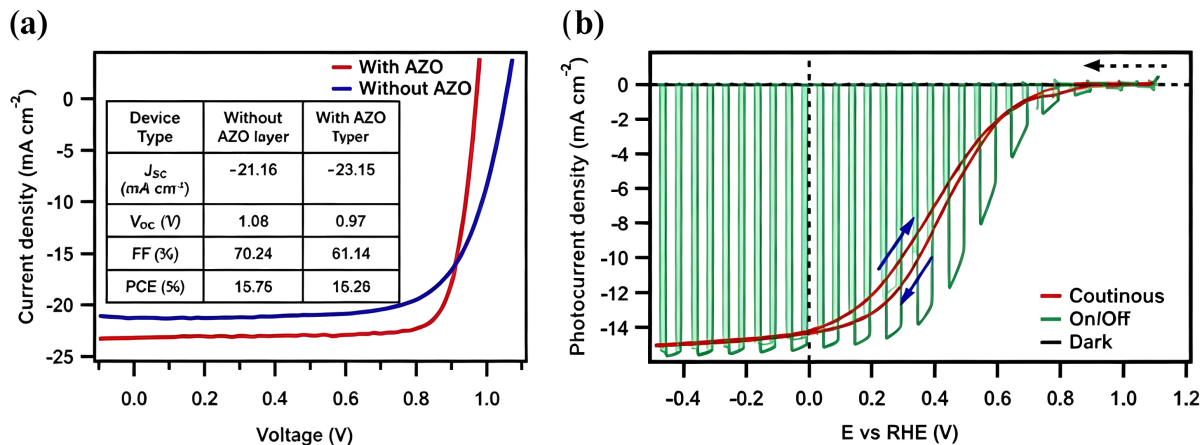
第三种设计采用叠层电池构型,其中光阴极与光阳极以层叠方式形成一体化堆叠结构(图 2(f))。该体系的性能由叠层电池的电流-电压曲线与复合催化剂层的电流-电压特性曲线的交点(图 2(g)中蓝色点)决定。通过为每个光电极设计不同的禁带宽度,该结构旨在实现更宽太阳光谱范围内的高效光吸收。然而,受限于电荷转移效率低、稳定性差以及非欧姆接触等因素,目前仅有极少数此类体系的性能能够超越对应的面板型光电化学体系或光伏-电解体系。

### 2.3. 钙钛矿基光电催化水分解制氢体系效率的影响因素

从上述定义和体系组成可知,钙钛矿基光电催化水分解体系的制氢效率受以下三个因素影响。

#### 2.3.1. 钙钛矿器件的本征特性

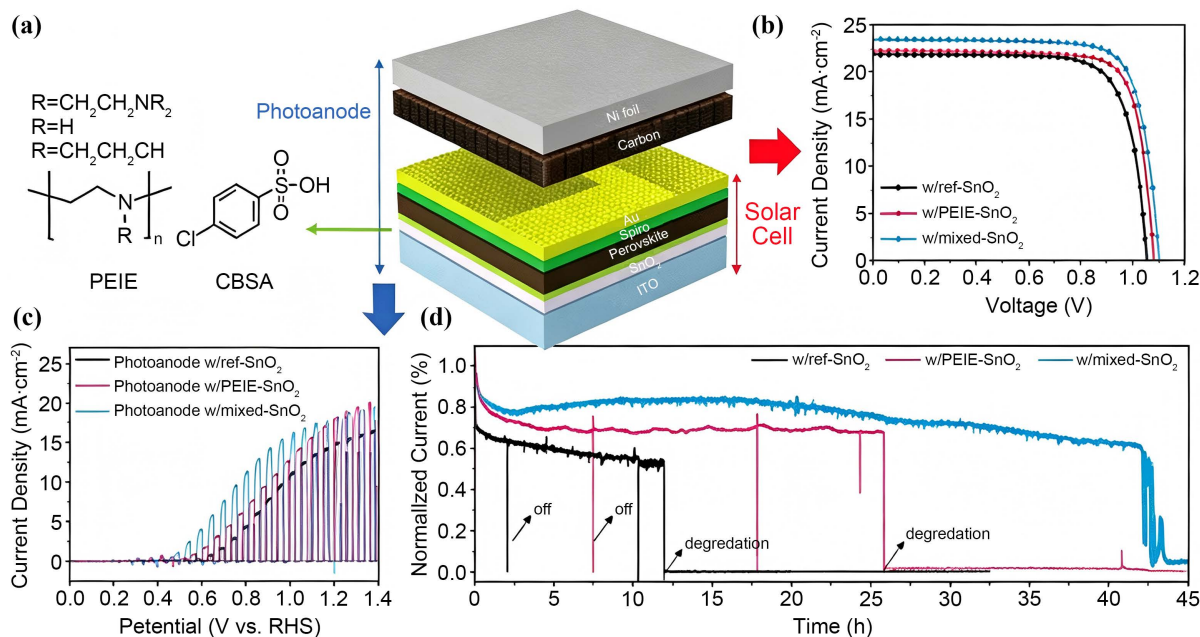
从上述内容可知,钙钛矿太阳能电池的开路电压( $V_{oc}$ )会影响光电极的起始电位,短路电流( $J_{sc}$ )会影响光电极的极限光电流密度,因此要想获得高的 STH 转化效率,首先要提升钙钛矿器件的本征性质[26]。通过对电荷传输层界面修饰,可改善载流子运输,提升钙钛矿电池的  $V_{oc}$  与填充因子(FF)。Völker 等人[27]通过在 CsFAMA 三元 MHPs 上制备了 AZO 薄膜,如图 3 所示,该薄膜可以覆盖针孔缺陷,使含 AZO 层太阳能电池最高效率提升至 18.2% (红色曲线),且 FF、 $V_{oc}$  和  $J_{sc}$  都有提升。此外,所制得的光电阴极在 0 V vs. RHE 下可以获得  $-14.3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的光电流密度。



**Figure 3.** (a) J-V curves of perovskite solar cells with and without AZO layer under illumination of  $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  and a scanning rate of  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (b) Linear sweep voltammetry (LSV) curves of AZO-based perovskite photocathode [27]

图 3. (a) 添加 AZO 层和未添加 AZO 层的钙钛矿太阳能电池在  $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  光照强度、 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  扫描速率下的 J-V 曲线; (b) 基于 AZO 层的钙钛矿光电阴极的线性伏安扫描(LSV)曲线[27]

为了抑制电荷积累并提高钙钛矿光电极的 PEC 性能, Jooho Moon 课题组[28]发展了一种简便的界面修饰策略:在  $\text{SnO}_2$  和 PVK 界面之间修饰乙氧基化聚乙烯亚胺(PEIE)与氯苯磺酸(CBSA)的混合物(图 4)。该复合修饰层能有效钝化  $\text{SnO}_2$  中的氧空位,同时优化  $\text{SnO}_2$  与钙钛矿之间的能级匹配,从而促进界面处的载流子抽取,改善器件性能。结果表明,钙钛矿器件的  $V_{oc}$  和  $J_{sc}$  都得到了提升,且制备的光电极在析氧反应过程中表现出 0.34 V vs. RHE 的起始电位、 $22.7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的饱和光电流密度。



**Figure 4.** (a) Device structure of perovskite solar cells and perovskite photoanodes adopting the configuration of ITO/SnO<sub>2</sub>/PSK/Spiro-OMeTAD/Au/carbon powder/Ni foil; (b) J-V curves of optimized perovskite solar cells based on pristine SnO<sub>2</sub>, PEIE-modified SnO<sub>2</sub>, and hybrid SnO<sub>2</sub>; (c) LSV curves of perovskite photoanodes under different interface treatments; (d) Chronoamperometry curves of the perovskite photoanode at 1.23 V vs. RHE [28]

**图 4.** (a) 采用 ITO/SnO<sub>2</sub>/PSK/Spiro-OMeTAD/Au/碳粉/Ni 箔结构的钙钛矿太阳能电池与钙钛矿光阳极的器件结构; (b) 基于原始 SnO<sub>2</sub>、PEIE 修饰及混合 SnO<sub>2</sub> 的最优钙钛矿太阳能电池的 J-V 曲线; (c) 不同界面处理下, 钙钛矿光阳极的 LSV 曲线; (d) 钙钛矿光阳极在 1.23 V vs. RHE 下的计时电流曲线[28]

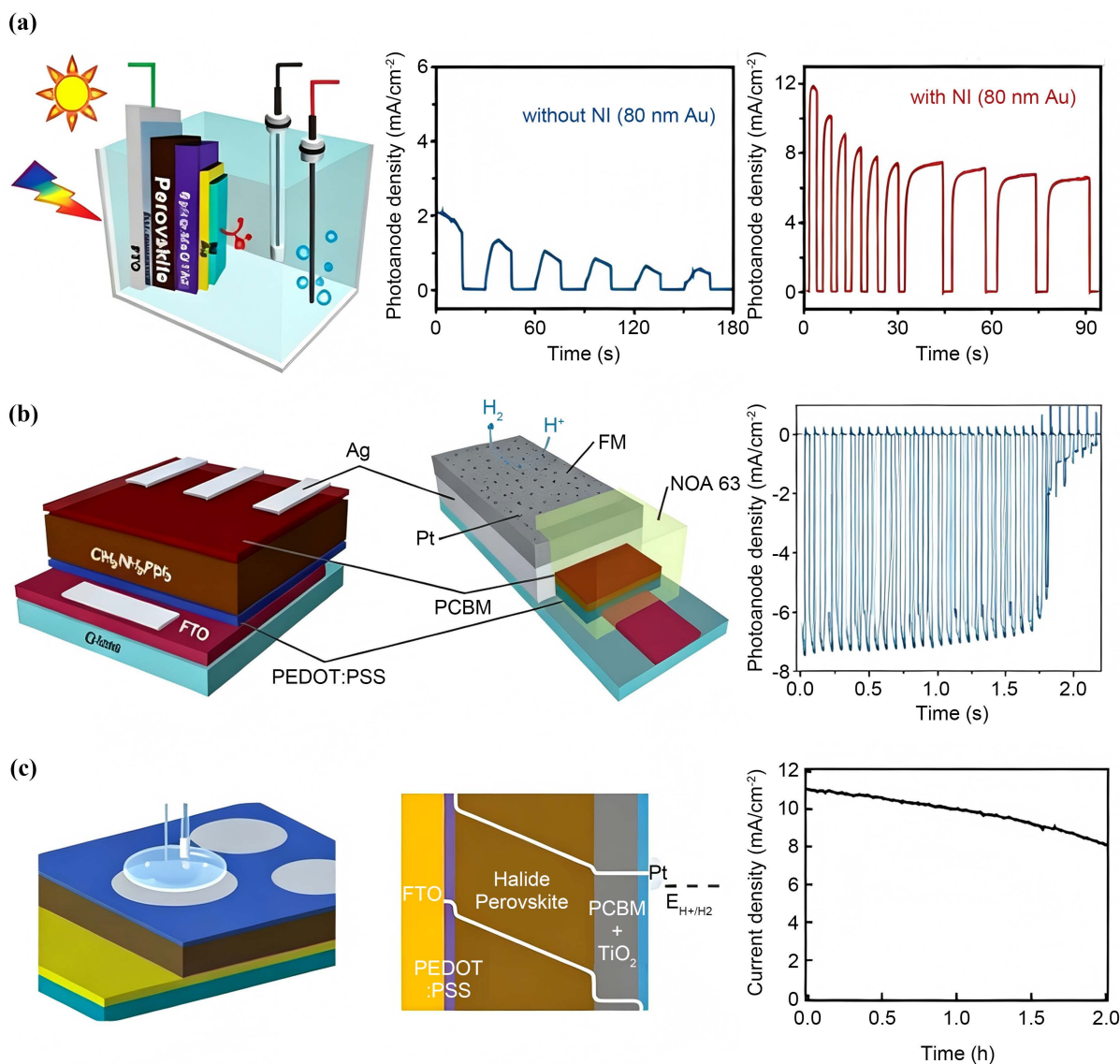
### 2.3.2. 钙钛矿基光电极的稳定性

尽管钙钛矿材料在光伏器件中的使用寿命已能长达 10,000 小时[29], 但在光电化学反应过程中, 光电极需浸入电解液, 因此为抑制钙钛矿在电解液中的降解, 通常需对器件进行封装处理。环氧树脂因其优良的机械强度与化学惰性, 能够有效隔离器件与电解液的接触。然而, 环氧树脂本身为绝缘体, 这限制了其在光活性区域的直接应用。为克服这一局限, 常规策略是将环氧树脂用于封装 PEC 器件的非活性区域, 以阻挡水分侵入, 同时保持器件的光电化学性能。而对于光活性区域, 所需的封装材料必须兼具导电性与有效的电解液阻隔能力。基于此, 已开发出多种导电封装策略, 包括薄金属层与金属氧化物、厚金属箔片以及石墨等, 以保护钙钛矿基光电极的光活性区域, 同时避免对器件性能造成损害。

早期研究中, 常用的导电封装层多为金属或金属氧化物薄膜, 旨在阻隔水分并提升钙钛矿光电极的稳定性。郑耿锋教授团队[30] (图 5(a))通过蒸镀法沉积的薄层镍(Ni)膜虽能有效阻挡水分, 但其操作耐久性不足, 所制备的光阳极稳定性低于 10 小时。随后 Reisner 课题组[31]引入了一种低熔点合金-菲尔德金属(Field metal, 熔点 62°C), 该材料兼具良好的水分隔离能力与导电性, 能够将光生电子输运至器件顶部(图 5(b))。另外, Kim 等人[32]采用原子层沉积技术制备了薄层二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)作为器件的保护涂层, 如图 5(c)所示, 该器件仅能维持约 2 小时的稳定性。尽管上述封装方法具备工艺简单、初步可行等优点, 但在实际应用中, 金属或金属氧化物薄层可能因热应力或液相材料的渗透而对钙钛矿层造成损伤, 且其防水性能仍存在局限。因此, 亟需开发结构设计更精细、性能更优越的导电封装新策略。

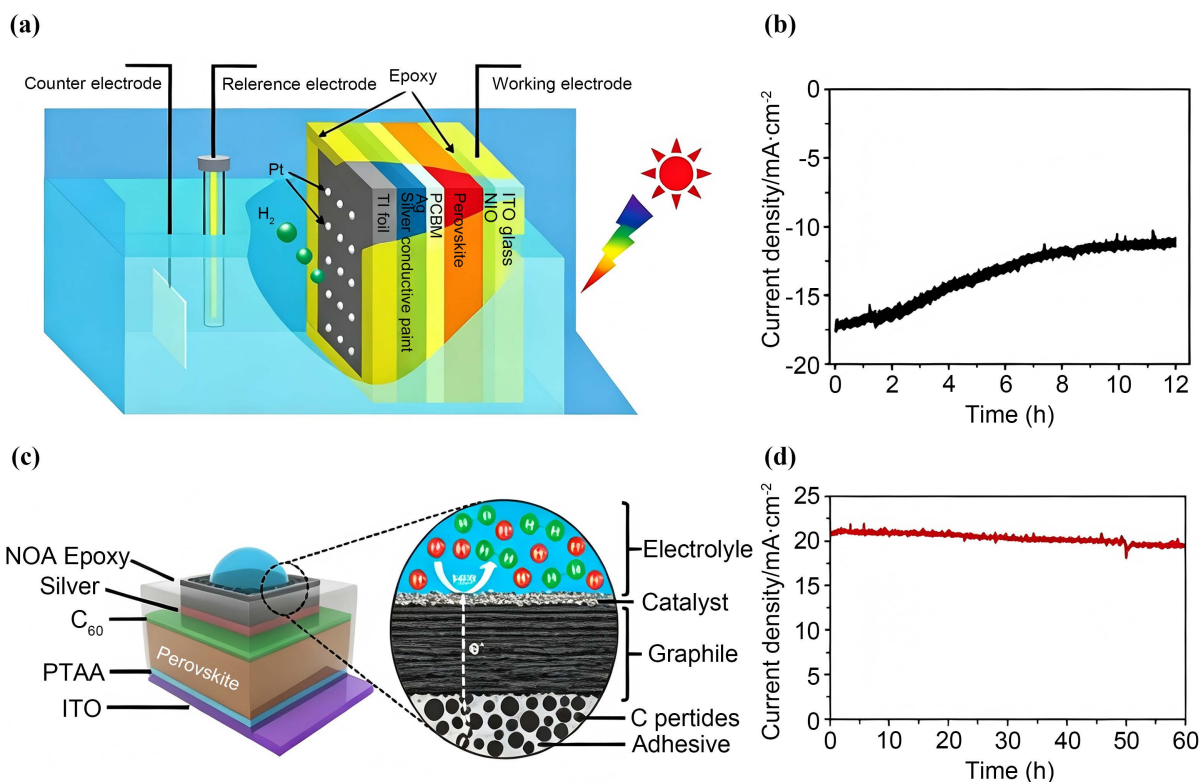
研究者随后转向采用厚金属箔、石墨等高导电性、高稳定性材料对钙钛矿光电极进行封装, 但此类材料需借助导电粘合剂实现连接。张和峰等人[33]首次使用银浆连接钛箔封装钙钛矿光电极, 稳定性达到 12 小时(图 6(a), 图 6(b)), 然而, 银浆中所含的质子性有机溶剂会对钙钛矿薄膜造成损伤。为克服这一局

限, 因此 Moon 团队[34]采用无溶剂的碳粉作钙钛矿层与镍箔之间的导电介质, 显著提高了器件和光电极的稳定性。之后 Mohite 团队[35]开发了导电粘合屏障(CAB), 如图 6(c), 图 6(d)所示, 制备的光电阴极可以稳定运行 60 小时, 且 CAB 通用性强, 可适配多种光吸收层及催化剂。上述方法虽能显著增强器件稳定性, 但材料成本较高、制备流程复杂, 制约了其实际应用。因此, 未来研究应致力于开发新型材料, 在实现低成本、简化工艺的同时, 兼顾良好的防水与导电性能。



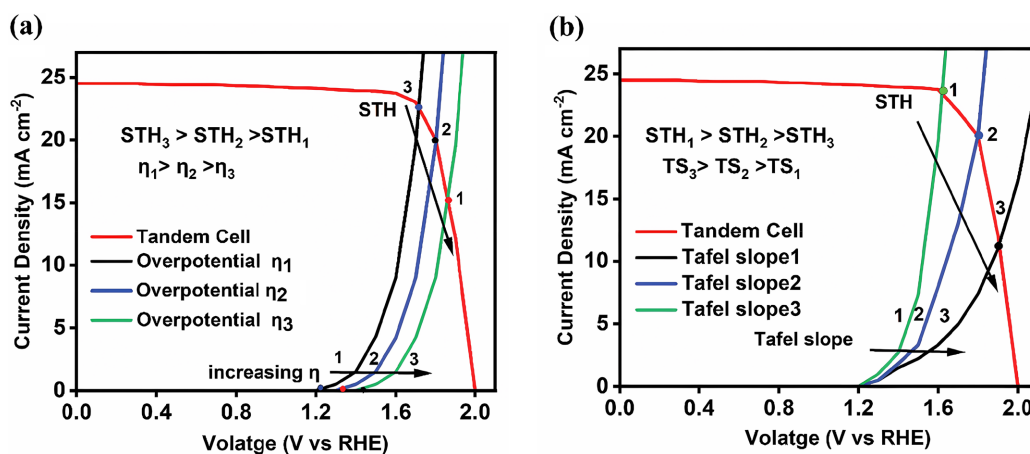
**Figure 5.** (a) Schematic diagram of photoelectrochemical testing for nickel-coated perovskite photoanodes, and comparison of photoanode stability with and without nickel coating [30]; (b) Schematic structure of perovskite photocathode employing ferrous metal and chronoamperometry curves of the photocathode at 0 V vs. RHE [31]; (c) Experimental process of MHPs photocathode with thin titanium dioxide coating, and schematic diagram of the complete photocathode stack under dark conditions after equilibrium, as well as the time-dependent photocurrent density curve of the photocathode with 15 nm nominal platinum catalyst under continuous illumination [32]

**图 5.** (a) 镍涂层钙钛矿光电阳极光电化学测试示意图, 以及有无镍涂层的光阳极稳定性的比较[30]; (b) 采用菲尔德金属的钙钛矿光阴极结构示意图及光阴极在 0 V vs. RHE 下的计时安培曲线[31]; (c) 使用薄层二氧化钛涂层的 MHPs 光阴极实验过程及在平衡后的黑暗条件下完整光阴极堆叠的示意图, 以及在连续照射下名义厚度为 15 nm 铂催化剂的光阴极的光电流密度随时间变化曲线[32]



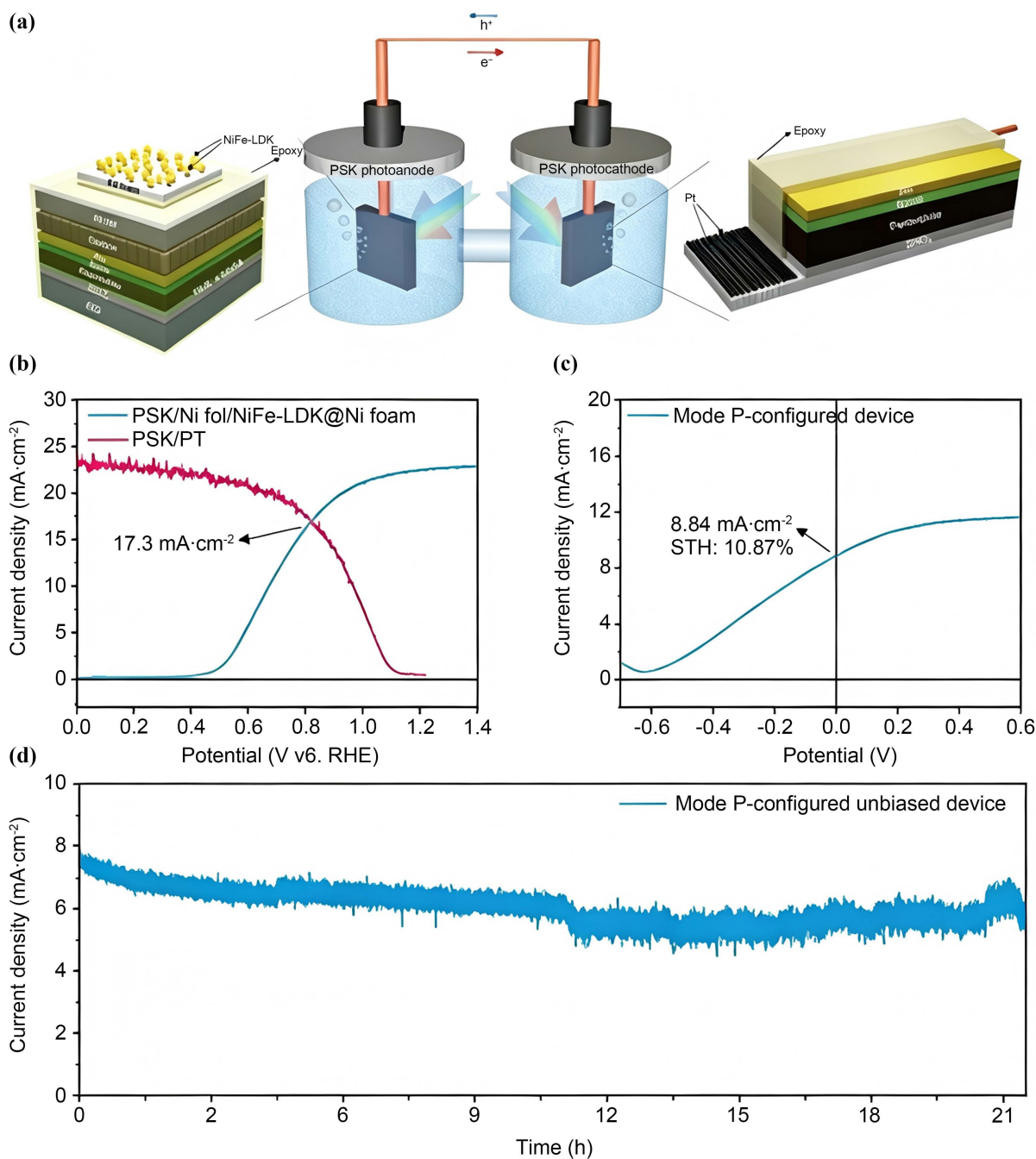
**Figure 6.** (a) Schematic diagram of a photocathode using silver paste as a conductive adhesive to connect the perovskite layer and titanium foil for photoelectrochemical hydrogen production in a standard three-electrode system [33]; (b) Chronoamperometry curves of the photocathode at 0 V vs. RHE [33]; (c) Schematic structure of perovskite photoelectrodes encapsulated with CAB [35]; (d) Chronoamperometry curves of CAB-encapsulated perovskite photoelectrodes at 0 V vs. RHE [35]  
**图 6.** (a) 使用银浆作导电粘合剂连接钙钛矿层和钛箔的光阴极, 在标准三电极体系中用于光电化学制氢的示意图[33]; (b) 该光阴极在 0 V vs. RHE 下的计时安培曲线[33]; (c) 采用 CAB 封装钙钛矿光电极结构示意图[35]; (d) 采用 CAB 封装钙钛矿光电极在 0 V vs. RHE 下的计时安培曲线[35]

### 2.3.3. 助催化剂的性能



**Figure 7.** (a) Influence of cocatalyst overpotential on the performance of perovskite-based photoelectrochemical tandem cells; (b) Influence of catalyst Tafel slope on the performance of perovskite-based photoelectrochemical tandem cells [25]  
**图 7.** (a) 助催化剂过电位对钙钛矿基光电化学叠层电池性能的影响; (b) 催化剂 Tafel 斜率对钙钛矿基光电化学叠层电池性能的影响[25]

在水分解光电催化体系中，助催化剂的过电位( $\eta$ )和 Tafel 斜率是决定 STH 效率的关键参数[36]。如图 7 所示，如果过电位比较低，助催化剂驱动反应时所需要的额外电压就小，这意味着钙钛矿光电极只要提供较低的光电压，就能输出比较大的光电流，从而得到更高的 STH 效率。同样的道理，Tafel 斜率越低，STH 效率也越高[25]所以，如果目标是提高制氢性能，我们就应该优先选择那些过电位低、Tafel 斜率小的助催化剂。



**Figure 8.** Schematic diagram of perovskite photocatalytic water splitting system and its water splitting performance and stability [28]

**图 8.** 钙钛矿光电催化水分解系统的示意图及水分解性能和稳定性[28]

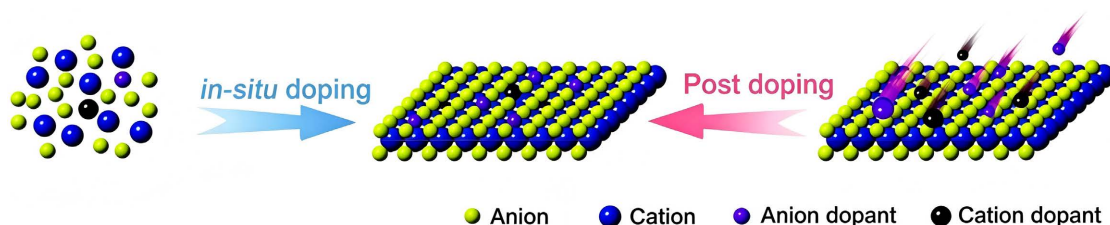
在电催化领域, 尽管已有多种析氢助催化剂被广泛使用, 但对于钙钛矿基光电催化水分解体系, 研究人员大多仍选择 Pt 作为助催化剂[27] [31] [32]。这是由于 Pt 对氢的吸附与脱附自由能几乎为零, 使其具备最高的 HER 本征活性。Jooho Moon 课题组成功构建了一个无偏压水分解系统(图 8) [28]。该工作中负载 Pt 的光阴极表现出 1.1 V vs. RHE 的起始电位, 并且在 0 V vs. RHE 下的光电流密度可以达到  $-23.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 性能优异。整个无偏压水分解系统的 STH 效率可到达 10.87%, 并可稳定运行 22 h。尽管 Pt 的催化性能优异, 但其成本过高, 难以满足大规模商业化应用的要求。因此, 亟需开发价格低廉且析氢性能优异的替代性催化剂。

### 3. 增强助催化剂的性能的策略

在设计水分解催化剂时, 需在成本与性能之间寻求平衡。尽管贵金属具有优异的析氢性能, 但非贵金属因其储量丰富、成本低廉而备受关注[37]。依据 Brewer-Engel 理论, 过渡金属中未成对的 d 带电子有利于形成化学吸附键, 从而加速析氢反应[38]。针对非贵金属及丰富的过渡金属材料, 研究者可采用掺杂异质原子、缺陷工程、表面修饰与功能化、纳米结构调控、载体优化以及单原子催化剂设计等策略, 调控助催化剂的电子结构、界面化学性质或形貌特征, 进而有效提升其催化活性、选择性与长期稳定性[39]。

#### 3.1. 元素掺杂

掺杂是一种通过向催化材料中引入外来原子, 进而调控其电子结构与表面化学特性, 最终改变催化性能的重要策略。异质原子的加入一方面可创造新的活性位点, 另一方面能够调节原有活性位点的电子状态, 从而优化反应中间体的吸附能力, 显著提升催化反应的活性与选择性。根据所引入异质原子的种类, 掺杂调控可分为阳离子掺杂与阴离子掺杂两大类(图 9) [40]。

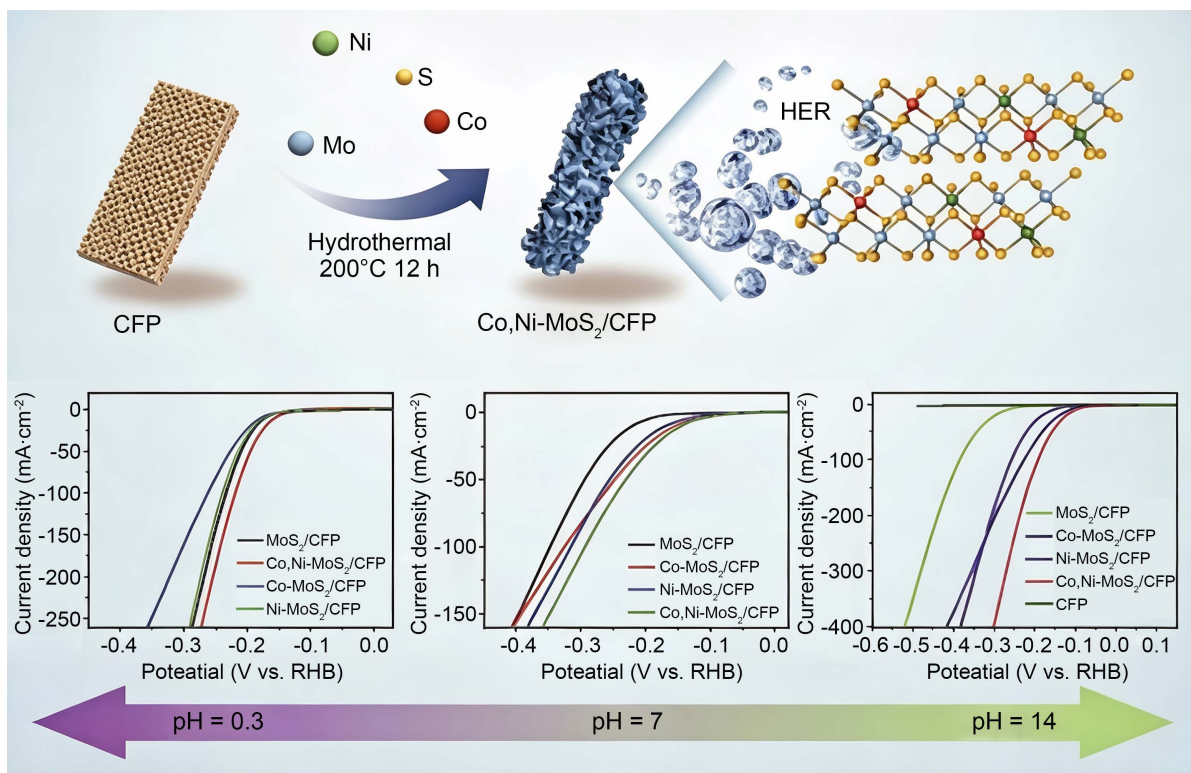


**Figure 9.** Schematic diagram of two strategies for heteroatom-doped transition metal compounds: in-situ doping and post-doping methods [40]

**图 9.** 异原子掺杂过渡金属化合物的两种策略示意图: 原位掺杂与后掺杂方法[40]

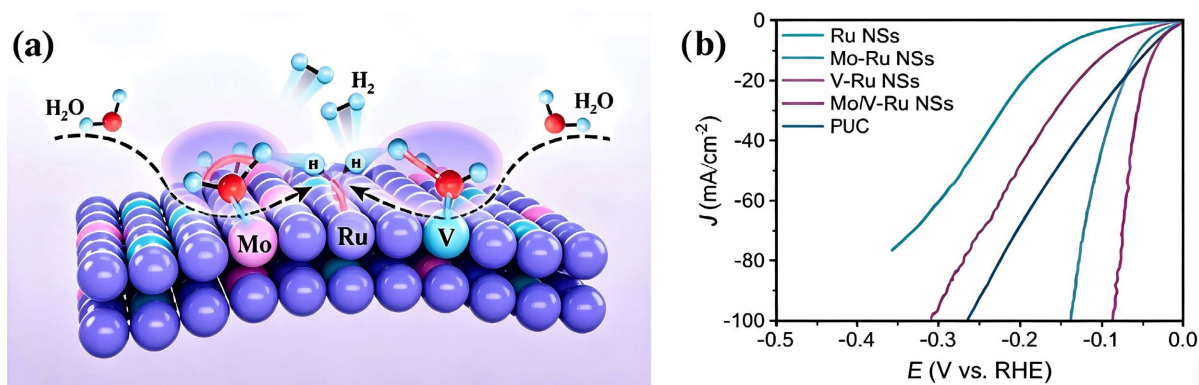
金属掺杂策略通过引入电负性较高的金属元素来调节催化材料的 d 带中心, 从而优化其对反应中间产物(如  $\text{OH}^*$ 、 $\text{O}^*$ )的吸附能力。臧晓蓓课题组[41]以碳纤维纸(CFP)为基底, 原位生长 Co, Ni 共掺杂的  $\text{MoS}_2$  自支撑催化剂, 如图 10。掺杂金属的作用包括: 改善氢吸附性能、增加活性位点数量, 同时诱导基底面产生缺陷和相变, 并扩大层间距。这些变化有利于促使  $\text{MoS}_2$  发生相转变, 有效抑制纳米片的团聚, 进而促进电荷转移并确保本征活性位点的充分暴露。实验结果表明, 该催化剂在不同 pH 环境下均展现出较低的电位和优异的长期稳定性。

于永生课题组[42]报道了一种 Mo/V 双掺杂的 Ru 金属玻璃纳米片(Mo/V-Ru NSs), 如图 11 所示, 通过催化活性位点的空间分离设计, 实现水解离位点(Mo/V)与析氢位点(Ru)的空间分离, 有效降低水解离能垒, 加速 HER 反应动力学。该催化剂在碱性条件下展现出优异的性能,  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下过电位仅为 36 mV,  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  下为 86 mV, 显著优于纯 Ru 催化剂和商用 Pt/C 催化剂。



**Figure 10.** Preparation of Co, Ni co-doped MoS<sub>2</sub> self-supported catalysts and their HER performance [41]

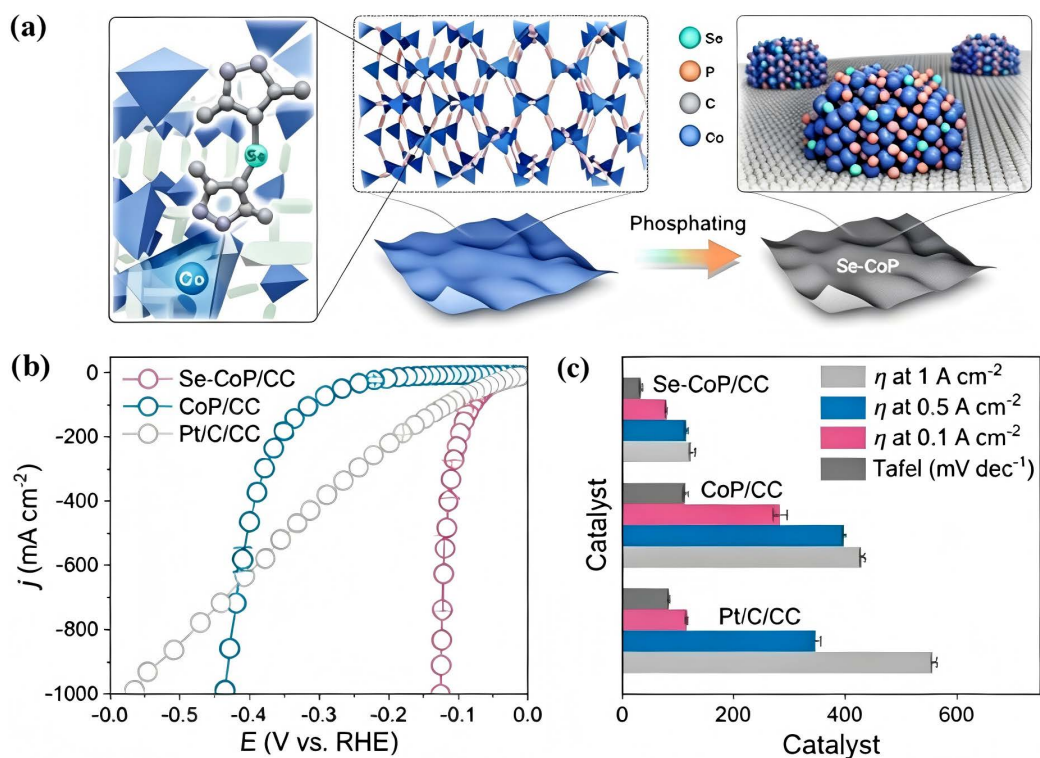
**图 10.** Co, Ni 共掺杂 MoS<sub>2</sub> 自支撑催化剂的制备及其 HER 性能[41]



**Figure 11.** HER mechanism and HER performance of Mo/V-Ru NSs cocatalysts [42]

**图 11.** Mo/V-Ru NSs 助催化剂 HER 原理和 HER 性能[42]

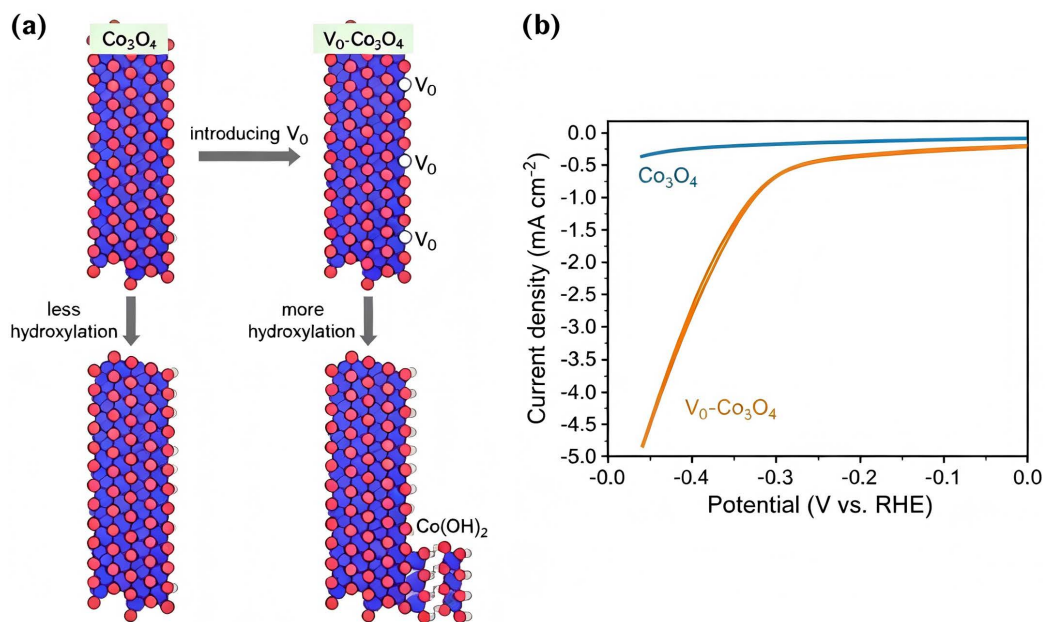
现阶段, 关于金属元素掺杂的研究已相当广泛。与此同时, 非金属元素的修饰也被证实能够有效改变催化剂的电子结构和催化活性。近些年来, 通过掺杂氮、磷、硫、硼等非金属元素以提升催化性能的研究取得了显著进展[43]。何纯挺教授课题组[44]利用 Se 掺杂诱导 CoP 发生两阶段结构重构, 如图 12 所示, 调控 Co 活性位点电子状态, 使 Co 2p 结合能正移、价态升高, 增强了对水分子的吸附, 将 Volmer 步骤能垒从 1.21 eV 降至 0.85 eV, 从而加速 HER。最终制备的 Co(OH)<sub>2</sub>/CoNC-P-Se 异质结构在 100 mA·cm<sup>-2</sup> 下的过电位仅为 79 mV, 且可以稳定运行 400 小时。综上所述, 在非贵金属基催化剂的杂原子掺杂改性中, 掺杂剂可显著改变基底费米能级附近的电子结构, 从而提升电导率、优化氢吸附与脱附的平衡, 最终降低反应能垒。因此, 杂原子掺杂是调控催化剂电子结构的一种有效策略。



**Figure 12.** (a) Schematic diagram of the synthesis of Se-CoP catalysts; (b) LSV curves of Se-CoP catalysts; (c) Overpotential [44]

**图 12.** (a) Se-CoP 催化剂的合成示意图; (b) Se-CoP 催化剂的 LSV 曲线; (c) 过电位[44]

### 3.2. 表面空位



**Figure 13.** (a) Schematic illustration of  $V_0$ -induced structural evolution (hydroxylation); (b) LSV curves of  $V_0$ - $Co_3O_4$  [47]

**图 13.** (a)  $V_0$  诱导的结构演化(羟基化)示意图; (b)  $V_0$ - $Co_3O_4$  的 LSV 曲线[47]

空位是指晶格中某个原子位置缺失原子的现象，属于最基本、最重要的本征点缺陷之一。在有限温度下，缺陷的形成会提高系统的构型熵，从而降低吉布斯自由能，因此任何晶体材料在热平衡状态下都不可避免地含有一定浓度的空位[45]。空位通过调节电子结构、优化金属活性位点的氧化态、促进 H<sub>2</sub>O 吸附和解离动力学以及增加电化学活性面积(ECSA)等机制提升催化性能[46]。

范科教授等人[47]以富含氧空位的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和富氧空位的 RuO<sub>2</sub> 为模型体系进行研究(图 13)，发现其本征 HER 活性明显高于贫氧空位样品。氧空位在 HER 中被动态消耗，诱导表面羟基化和结构重构，从而优化水吸附/解离、调节界面水分布、增强氢键网络，使反应机制从 Volmer-Heyrovsky 转向 Volmer-Tafel。上述协同效应显著加速了反应动力学，从而带来更优异的析氢性能。且目前已有研究证实，在助催化剂中引入表面空位可显著增强其析氢性能。这一发现对于推动高性能、低成本新型助催化剂的研发至关重要[48]。

### 3.3. 异质结构

近年来，各类异质结构材料在析氢反应电催化领域展现出巨大的应用潜力。当两种不同组分构建形成异质结构时，界面处会产生电子相互作用，引发电子转移，进而导致电子重新分布和表面极化现象。这种效应有助于将电荷高效传输至催化剂表面的反应物上，从而提升电催化性能[49]。

郑金龙课题组[50]采用“电子岛”微界面工程策略，在水热与低温磷化协同下，在 FeP 基底上构建了 NiCoP/Mo<sub>4</sub>P<sub>3</sub> 异质结构催化体系，如图 14 所示。小尺寸 Mo<sub>4</sub>P<sub>3</sub> 量子点锚定在 FeP 上，形成高密度“电子岛-基底”微界面网络，量子限域效应引发界面电荷极化，产生内建电场驱动电子定向迁移，从而充分利用活性位点，发挥异质结构催化特性。由此可见，异质结构的构建能够有效促进电荷快速转移并降低反应能垒，是开发低成本、高性能电催化剂的可行途径。此外，大多数异质结构催化剂还能提供丰富的活性位点，从而更有效地提升析氢反应的催化活性。

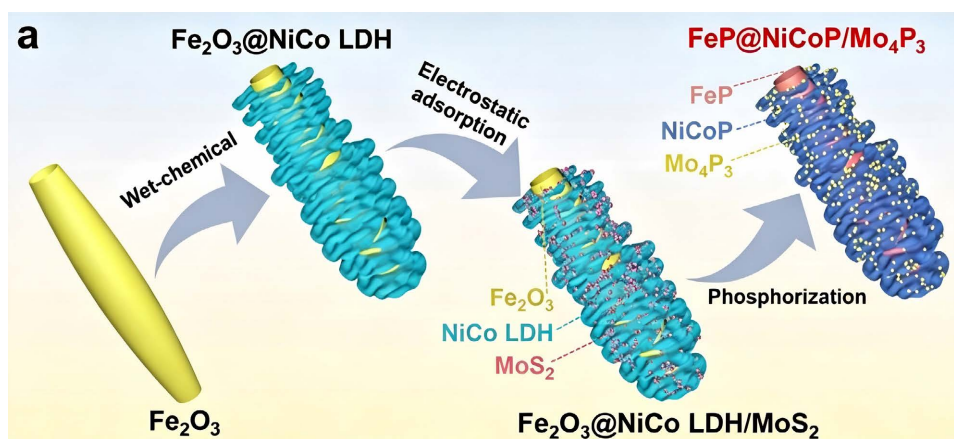


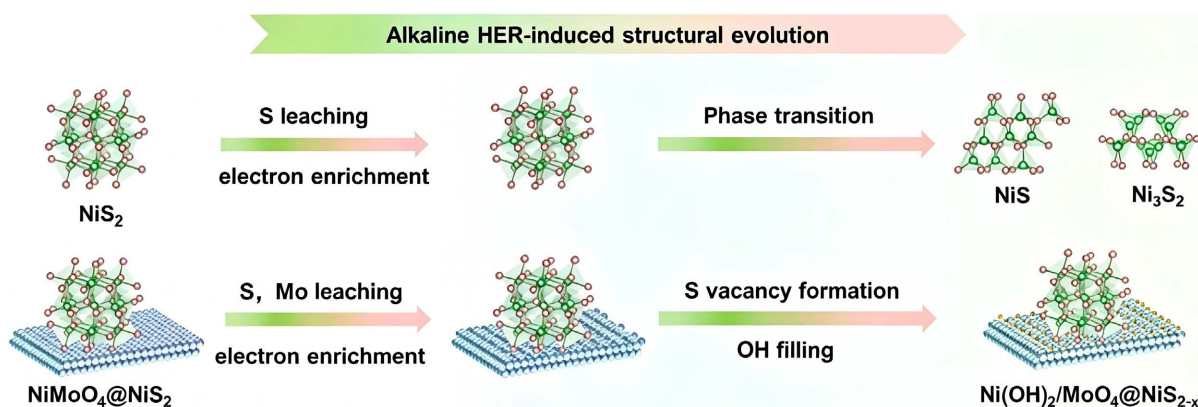
Figure 14. Schematic diagram of the synthesis process of FeP@NiCoP/Mo<sub>4</sub>P<sub>3</sub> catalysts [50]

图 14. FeP@NiCoP/Mo<sub>4</sub>P<sub>3</sub> 催化剂的合成流程示意图[50]

### 3.4. 协同作用

为提升助催化剂的催化性能，研究者发展出了多种改性手段。从掺杂、缺陷工程、表面修饰等化学调控，到纳米结构设计、载体优化等物理策略，再到单原子催化等前沿技术，各类方法各有优势，并能够相互协同。在实际研究工作中，需要针对特定的反应体系和催化剂材料，灵活选取适宜的改性方案，甚至将多种方法联用，以实现最佳的催化效果。

木士春教授课题组[51]设计了具有内嵌电子传输通道的树枝状  $\text{NiMoO}_4@ \text{NiS}_2$  纳米棒,如图 15 所示。该结构强化了 Ni-S 键的 d-p 轨道杂化,稳定了 Ni-S 配位,提高了硫空位形成能。活化后的  $\text{NiMoO}_4@ \text{NiS}_2$  在 1 M KOH 中表现出优异 HER 活性:  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  下过电位仅 44 mV,且 Tafel 斜率更低,表明反应动力学更快。总而言之,通过设计不同的性能增强策略可以有效提高助催化剂的催化性能,应用在钙钛矿基光电催化系统中,可以获得更靠前的起始电位和更大的电流密度来进行太阳能到氢能的转化,提高 HC-STH 效率。



**Figure 15.** Schematic illustration of structural reconstruction of  $\text{NiS}_2$  and  $\text{NiMoO}_4@ \text{NiS}_2$  catalysts in electrocatalytic hydrogen evolution reaction [51]

**图 15.**  $\text{NiS}_2$  和  $\text{NiMoO}_4@ \text{NiS}_2$  催化剂在电催化析氢反应中的结构重构示意图[51]

## 4. 结论和展望

钙钛矿材料因其优异的光电特性,在光电催化水分解制氢领域展现出广阔前景。本文系统总结了钙钛矿基光电催化水分解体系的研究进展,重点分析了影响太阳能-氢能(STH)转化效率的关键因素,包括钙钛矿光电极的本征性能、器件稳定性以及助催化剂的催化活性。在助催化剂方面,贵金属 Pt 虽具有最佳的析氢性能,但其高成本与稀缺性限制了规模化应用。为此,研究者发展了元素掺杂、表面空位工程、异质结构构建及多策略协同等多种非贵金属助催化剂改性策略,有效调控了电子结构、优化了反应中间体吸附能并降低了反应能垒,显著提升了析氢活性与稳定性。

尽管该领域取得了重要进展,但距离实际应用仍面临诸多挑战。未来研究应聚焦于以下几个方向:

- (1) 开发兼具高导电性、强防水性、低成本的新型封装材料,提升钙钛矿光电极在电解质中的长期运行稳定性;
- (2) 借助高通量计算与机器学习,加速筛选非贵金属(如 Fe、Co、Ni、Mo、W 基)硫化物、磷化物等高效助催化剂,探索单原子与高熵合金设计;
- (3) 加强原位/工况表征与理论计算的结合,揭示掺杂、空位、异质结等多策略协同作用的微观机制;
- (4) 优化无偏压叠层或共平面器件结构,实现光阳极与光阴极的性能匹配,力争 STH 效率突破 15%、运行寿命超过 1000 小时;
- (5) 推进大面积模块化制备与标准化性能评估,为钙钛矿基光电催化水分解技术的商业化奠定基础。通过材料、界面与器件的协同创新,钙钛矿基光电催化制氢有望成为绿色氢能经济的重要技术支撑。

## 参考文献

- [1] 许智迅, 陈华超. 缓解我国矿产资源瓶颈约束对策研究[J]. 地质与勘探, 2009, 45(1): 82-88.
- [2] 黄子超. 基于稀土调控的铜基催化剂设计合成与  $\text{CO}_2$  电还原性能提升研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 东华大学, 2025.
- [3] Yuan, A., Liu, H., Wang, H., He, T., Zhang, H., Hu, D., *et al.* (2026) Lattice Oxygen Mechanism Triggered via Stable

- Ni-O-W for Solar-Boosted Water Electrolysis. *eScience*, **14**, Article ID: 100533. <https://doi.org/10.1016/j.esci.2026.100533>
- [4] Sun, Y., Li, H., Wang, D. and Du, C. (2024) A Novel Zero Carbon Emission System Based on the Complementary Utilization of Solar Energy and Hydrogen. *Applied Energy*, **356**, Article ID: 122443. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2023.122443>
- [5] Yao, Z., Li, Z., Ao, X., Alizadeh, M.R., Zhou, X., Cheng, S., *et al.* (2026) Unlocking Ultralow-Energy and High-Efficiency Urine Resource Recovery via Solar-Driven Aerogel Interfacial Evaporation. *Chemical Engineering Journal*, **527**, Article ID: 171558. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.171558>
- [6] 周曦菲. MOFs 基金属硫化物光催化剂的制备及其产氢协同硫/氨废水处理性能研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2023.
- [7] Baum, C.M., Low, S. and Sovacool, B.K. (2022) Between the Sun and Us: Expert Perceptions on the Innovation, Policy, and Deep Uncertainties of Space-Based Solar Geoengineering. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **158**, Article ID: 112179. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112179>
- [8] Jia, Y., Cheng, Y., Zhang, Y. and Ma, J. (2024) A P-N-P Configuration Based on the Cuprous Oxide/Silicon Tandem Photocathode for Accelerating Solar-Driven Hydrogen Evolution. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **16**, 25551-25558. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c02382>
- [9] Kim, J.H., Hansora, D., Sharma, P., Jang, J. and Lee, J.S. (2019) Toward Practical Solar Hydrogen Production—An Artificial Photosynthetic Leaf-to-Farm Challenge. *Chemical Society Reviews*, **48**, 1908-1971. <https://doi.org/10.1039/c8cs00699g>
- [10] 卢永恒. 金属氧化物负载铂基催化剂催化水相重整制氢反应构效关系研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 广东工业大学, 2024.
- [11] Liu, H. and Jiang, H. (2019) Solar-Powered Artificial Photosynthesis Coupled with Organic Synthesis. *Chem*, **5**, 2508-2510. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.09.006>
- [12] Bao, W., Tang, Y., Yu, J., Yan, W., Wang, C., Li, Y., *et al.* (2024) Si-Doped ZnAl-LDH Nanosheets by Layer-Engineering for Efficient Photoelectrocatalytic Water Splitting. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, **346**, Article ID: 123706. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.123706>
- [13] Hemmerling, J.R., Mathur, A. and Linic, S. (2021) Design Principles for Efficient and Stable Water Splitting Photoelectrocatalysts. *Accounts of Chemical Research*, **54**, 1992-2002. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00072>
- [14] Ding, C., Shi, J., Wang, Z. and Li, C. (2017) Photoelectrocatalytic Water Splitting: Significance of Cocatalysts, Electrolyte, and Interfaces. *ACS Catalysis*, **7**, 675-688. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03107>
- [15] Esswein, A.J., Surendranath, Y., Reece, S.Y. and Nocera, D.G. (2011) Highly Active Cobalt Phosphate and Borate Based Oxygen Evolving Catalysts Operating in Neutral and Natural Waters. *Energy & Environmental Science*, **4**, 499-504. <https://doi.org/10.1039/c0ee00518e>
- [16] Wells, H.L. (1893) Über die Cäsium-und Kalium-Bleihalogenide. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, **3**, 195-210. <https://doi.org/10.1002/zaac.18930030124>
- [17] Møller, C.K. (1958) Crystal Structure and Photoconductivity of Cesium Plumbohalides. *Nature*, **182**, Article No. 1436. <https://doi.org/10.1038/1821436a0>
- [18] Weber, D. (1978)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_x\text{I}_{3-x}$  ( $x = 0-3$ ), ein Sn(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur. *Zeitschrift für Naturforschung B*, **33**, 862-865. <https://doi.org/10.1515/znbn-1978-0809>
- [19] 陈天朗. 金属卤化物钙钛矿/氧化锌材料的制备及其光电器件研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 东南大学, 2021.
- [20] Tvingstedt, K., Gil-Escrig, L., Momblona, C., Rieder, P., Kiermasch, D., Sessolo, M., *et al.* (2017) Removing Leakage and Surface Recombination in Planar Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Letters*, **2**, 424-430. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00719>
- [21] Quan, L.N., García de Arquer, F.P., Sabatini, R.P. and Sargent, E.H. (2018) Perovskites for Light Emission. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1801996. <https://doi.org/10.1002/adma.201801996>
- [22] 唐瑞. 水分解光电催化光阳极材料的制备及性能研究[D]: [博士学位论文]. 济南: 山东大学, 2019.
- [23] He, H., Zhang, Q., Wang, Z., Pan, S., Zhao, Y. and Zhang, X. (2024) Advances and Practical Prospects for Bias-Free Photovoltaic-Driven Electrochemical Water Splitting Systems. *Advanced Energy Materials*, **14**, Article ID: 2303713. <https://doi.org/10.1002/aenm.202303713>
- [24] 陈泽文. 硅基氧化锌-二硫化钼复合材料的制备及其光电化学水分解制氢性能研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 天津理工大学, 2025.
- [25] Khamgaonkar, S.S., Leudjo Taka, A. and Maheshwari, V. (2024) Engineering and Design of Halide Perovskite Photoelectrochemical Cells for Solar-Driven Water Splitting. *Advanced Functional Materials*, **34**, Article ID: 2405414.

- <https://doi.org/10.1002/adfm.202405414>
- [26] Shi, J., Zhao, C. and Yuan, J. (2023) Achieving High Fill Factor in Efficient P-I-N Perovskite Solar Cells. *Small*, **19**, Article ID: 2302383. <https://doi.org/10.1002/smll.202302383>
- [27] Ahmad, S., Sadhanala, A., Hoye, R.L.Z., Andrei, V., Modarres, M.H., Zhao, B., *et al.* (2019) Triple-Cation-Based Perovskite Photocathodes with AZO Protective Layer for Hydrogen Production Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 23198-23206. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b04963>
- [28] Yun, J., Lee, H., Park, Y.S., Jeong, W., Jeong, C., Lee, J., *et al.* (2023) Conductive Passivator and Dipole Layer Mixture Enabling High-Performance Stable Perovskite Photoelectrode-Based Solar Water Splitting. *Advanced Energy Materials*, **13**, Article ID: 2301693. <https://doi.org/10.1002/aenm.202301693>
- [29] Shen, Z., Han, Q., Luo, X., Shen, Y., Wang, Y., Yuan, Y., *et al.* (2024) Efficient and Stable Perovskite Solar Cells with Regulated Depletion Region. *Nature Photonics*, **18**, 450-457. <https://doi.org/10.1038/s41566-024-01383-5>
- [30] Da, P., Cha, M., Sun, L., Wu, Y., Wang, Z. and Zheng, G. (2015) High-Performance Perovskite Photoanode Enabled by Ni Passivation and Catalysis. *Nano Letters*, **15**, 3452-3457. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00788>
- [31] Crespo-Quesada, M., Pazos-Outón, L.M., Warnan, J., Kuehnel, M.F., Friend, R.H. and Reisner, E. (2016) Metal-encapsulated Organolead Halide Perovskite Photocathode for Solar-Driven Hydrogen Evolution in Water. *Nature Communications*, **7**, Article No. 12555. <https://doi.org/10.1038/ncomms12555>
- [32] Kim, I.S., Pellin, M.J. and Martinson, A.B.F. (2019) Acid-Compatible Halide Perovskite Photocathodes Utilizing Atomic Layer Deposited TiO<sub>2</sub> for Solar-Driven Hydrogen Evolution. *ACS Energy Letters*, **4**, 293-298. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01661>
- [33] Zhang, H., Yang, Z., Yu, W., Wang, H., Ma, W., Zong, X., *et al.* (2018) A Sandwich-Like Organolead Halide Perovskite Photocathode for Efficient and Durable Photoelectrochemical Hydrogen Evolution in Water. *Advanced Energy Materials*, **8**, Article ID: 1800795. <https://doi.org/10.1002/aenm.201800795>
- [34] Lee, H., Lee, C.U., Yun, J., Jeong, C., Jeong, W., Son, J., *et al.* (2024) A Dual Spin-Controlled Chiral Two-/Three-Dimensional Perovskite Artificial Leaf for Efficient Overall Photoelectrochemical Water Splitting. *Nature Communications*, **15**, Article No. 4672. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-49216-x>
- [35] Fehr, A.M.K., Agrawal, A., Mandani, F., Conrad, C.L., Jiang, Q., Park, S.Y., *et al.* (2023) Integrated Halide Perovskite Photoelectrochemical Cells with Solar-Driven Water-Splitting Efficiency of 20.8%. *Nature Communications*, **14**, Article No. 3797. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-39290-y>
- [36] 王俊如, 刘太楷, 宋嘉薇, 等. 碱式电解水非贵金属阴极材料研究进展[J]. 太阳能学报, 2023, 44(10): 572-579.
- [37] Yu, L., Zhu, Q., Song, S., McElhenny, B., Wang, D., Wu, C., *et al.* (2019) Non-Noble Metal-Nitride Based Electrocatalysts for High-Performance Alkaline Seawater Electrolysis. *Nature Communications*, **10**, Article No. 5106. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13092-7>
- [38] Jakšić, M.M. (1984) Electrocatalysis of Hydrogen Evolution in the Light of the Brewer-Engel Theory for Bonding in Metals and Intermetallic Phases. *Electrochimica Acta*, **29**, 1539-1550. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(84\)85007-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(84)85007-0)
- [39] Benck, J.D., Hellstern, T.R., Kibsgaard, J., Chakhranont, P. and Jaramillo, T.F. (2014) Catalyzing the Hydrogen Evolution Reaction (HER) with Molybdenum Sulfide Nanomaterials. *ACS Catalysis*, **4**, 3957-3971. <https://doi.org/10.1021/cs500923c>
- [40] Zhang, A., Liang, Y., Zhang, H., Geng, Z. and Zeng, J. (2021) Doping Regulation in Transition Metal Compounds for Electrocatalysis. *Chemical Society Reviews*, **50**, 9817-9844. <https://doi.org/10.1039/d1cs00330e>
- [41] Cao, N., Di, Y., Chen, S., Qian, J., Liu, M., Jin, X., *et al.* (2023) Synthesis of Co, Ni-Doped MoS<sub>2</sub> as Durable and Ph-Universal Catalyst for Hydrogen Evolution. *Energy Materials and Devices*, **1**, Article ID: 9370024. <https://doi.org/10.26599/emd.2023.9370024>
- [42] Tian, F., Zhang, T., Li, M., Qiu, L., Wu, F., Zeng, S., *et al.* (2026) Spatially Segregated Sites on Mo/v-Dual-Tailored Ru Metallic Glass Nanosheets Accelerate Alkaline Hydrogen Evolution. *Nano Research*, **19**, Article ID: 94908226. <https://doi.org/10.26599/nr.2025.94908226>
- [43] 耿克然. 杂原子掺杂碳材料的合成及其氧还原性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 新乡: 河南师范大学, 2016.
- [44] Zhang, X., Zhang, M., Du, H., Huang, H., Zhang, X., Wen, X., *et al.* (2025) Deciphering the Role of Lattice Selenium in Electrocatalytic Self-Reconstruction for Boosting Alkaline Hydrogen Evolution. *Angewandte Chemie International Edition*, **64**, e202507040. <https://doi.org/10.1002/anie.202507040>
- [45] Hou, J., Wu, Y., Zhang, B., Cao, S., Li, Z. and Sun, L. (2019) Rational Design of Nanoarray Architectures for Electrocatalytic Water Splitting. *Advanced Functional Materials*, **29**, Article ID: 1808367. <https://doi.org/10.1002/adfm.201808367>
- [46] Wang, Y., Liu, Y., Liu, S., Qin, Y., Liu, J., Jia, X., *et al.* (2025) Gd-Induced Oxygen Vacancy Creation Activates Lattice Oxygen Oxidation for Water Electrolysis. *Advanced Functional Materials*, **35**, Article ID: 2500118.

- 
- <https://doi.org/10.1002/adfm.202500118>
- [47] Fan, K., Yan, W., Wang, L., Yang, Z., Yan, C., Zhou, D., *et al.* (2026) Dynamic Roles of Oxygen Vacancies for Surface Hydroxylation in Enhanced Alkaline Hydrogen Evolution. *Journal of the American Chemical Society*, **148**, 6023-6035. <https://doi.org/10.1021/jacs.5c15670>
- [48] Zhang, R., Pan, L., Guo, B., Huang, Z., Chen, Z., Wang, L., *et al.* (2023) Tracking the Role of Defect Types in Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Structural Evolution and Active Motifs during Oxygen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, **145**, 2271-2281. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c10515>
- [49] Luo, H., Qin, X., Xu, H., Wan, F., Yuan, W., Zhang, X., *et al.* (2026) Facilitated Directional Electron Redistribution via Coupling P-Doped Carbonized Wood with Interlayer-Expanded MoS<sub>2</sub> and Mop Heterojunction for Enhanced Hydrogen Evolution Efficiency. *Journal of Materials Science & Technology*, **268**, 20-28. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2025.12.043>
- [50] Yang, Y., Hao, J., Lyu, C., Zheng, J., Yuan, Y., Wang, C., *et al.* (2025) Electron Islands-Induced Interface Engineering in FeP@NiCoP/Mo<sub>4</sub>P<sub>3</sub> for Efficient Hydrogen Evolution Catalysis. *Advanced Functional Materials*, **35**, Article ID: 2507225. <https://doi.org/10.1002/adfm.202507225>
- [51] Luo, X., Zhao, H., Wang, L., Tan, X., Guo, L., Jiang, L., *et al.* (2026) Stabilizing Nickel Sulfide by Suppressing Phase Transition for Durable Hydrogen Evolution. *Nano Energy*, **147**, Article ID: 111601. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2025.111601>