

金属/过渡金属化合物莫特-肖特基析氢催化剂研究进展

任先培¹, 李超¹, 胡启威¹, 向晖¹, 彭跃红²

(1. 四川轻化工大学 物理与电子工程学院, 自贡 643000; 2. 楚雄师范学院 物理与电气能源工程学院, 楚雄 675000)

摘要: 氢能作为一种理想的能源载体, 对推动能源结构转型具有重要意义。电解水制氢技术是实现制氢规模化的重要手段, 而催化剂的析氢活性、稳定性和成本则是该技术发展的核心要素。过渡金属化合物(TMCs)凭借其成本低、资源丰富以及电子结构可调等优点, 已成为替代贵金属催化剂的热门候选材料。构建半导体与金属之间的莫特-肖特基(Mott-Schottky, M-S)结是一种有效提升催化活性的策略。本文系统综述了金属/TMCs M-S 结催化剂的研究进展, 包括其分类(如金属/氧化物、硫化物、硒化物、磷化物、氮化物)、构建策略(如水热法、原位还原、磷化处理等)及析氢增强机制。研究表明, M-S 结通过界面电荷重排和形成内建电场, 优化电子结构和氢吸附自由能, 促进电荷分离和传输, 从而显著提升析氢活性。此外, 本文还探讨了 M-S 结催化剂需深入探索和厘清的关键问题, 并对未来研究方向和发展趋势进行了展望。本文旨在为设计高效、廉价析氢电催化剂提供理论指导, 推动氢能技术的可持续发展。

关键词: 过渡金属化合物; 莫特-肖特基结; 催化剂; 析氢反应; 综述

中图分类号: O646 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)02-0137-13

Research Progress on Mott-Schottky Hydrogen Evolution Catalysts Based on Metal/Transition Metal Compounds

REN Xianpei¹, LI Chao¹, HU Qiwei¹, XIANG Hui¹, PENG Yuehong²

(1. School of Physics and Electronic Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China;
2. School of Physics, Electrical and Engineering, Chuxiong Normal University, Chuxiong 675000, China)

Abstract: Hydrogen energy as an ideal energy carrier holds significant importance for promoting the transformation of energy structures. Electrolytic water splitting technology is crucial to achieve large-scale hydrogen production. The hydrogen evolution activity, stability and cost of catalysts are the key factors for its development. Transition metal compounds (TMCs) become popular candidates to replace noble-metal catalysts due to their low costs, abundant resources and tunable electronic structures. Mott-Schottky (M-S) junctions, constructed between transition metal compound semiconductors and metals, are considered to be an effective strategy to enhance catalytic activity. This

收稿日期: 2025-03-25; 收到修改稿日期: 2025-06-12; 网络出版日期: 2025-07-16

基金项目: 四川轻化工大学科研创新团队项目(SUSE652B004, 2024RC13); 云南省地方本科高校基础研究联合专项资金面上项目(202101BA070001-085)

Scientific Research and Innovation Team Program of Sichuan University of Science and Engineering (SUSE652B004, 2024RC13); Special Basic Cooperative Research Programs of Yunnan Provincial Undergraduate Universities Association (202101BA070001-085)

作者简介: 任先培(1982-), 男, 副教授. E-mail: renxianpei@163.com

REN Xianpei (1982-), male, associate professor. E-mail: renxianpei@163.com

通信作者: 向晖, 副教授. E-mail: hxiang0717@163.com; 彭跃红, 副教授. E-mail: pyh@cxtc.edu.cn

XIANG Hui, associate professor. E-mail: hxiang0717@163.com;

PENG Yuehong, associate professor. E-mail: pyh@cxtc.edu.cn

review summarizes the research progress of metal/TMCs M-S junction catalysts, including their classification (metal/oxides, sulfides, selenides, phosphides, and nitrides, *etc.*), construction strategies (hydrothermal method, *in-situ* reduction, and phosphidation treatment, *etc.*), and enhancement mechanisms. Research findings indicate that the M-S junction optimizes their electronic structure and hydrogen adsorption free energy through interfacial charge rearrangement and their formation of built-in electric fields, thereby promoting charge separation and transfer and significantly enhancing hydrogen evolution activity. In addition, the review discusses the key issues that still need in-depth exploration and clarification regarding M-S junction catalysts, and provides an outlook on future research directions and development trends. It aims to offer theoretical guidance for design of efficient and cost-effective hydrogen evolution electrocatalysts and to promote sustainable development of hydrogen energy technology.

Key words: transition metal compound; Mott-Schottky junction; catalyst; hydrogen evolution reaction; review

随着全球能源需求的持续攀升,传统化石能源不仅面临枯竭,还引发了日益严峻的环境问题。在此背景下,开发可持续、清洁的能源已成为当务之急。氢能凭借高能量密度、可再生性以及燃烧产物无污染等诸多优点,被视为未来能源转型的关键,备受各界关注^[1-4]。在众多产氢方法中,通过电能驱动的析氢反应(Hydrogen Evolution Reaction, HER)脱颖而出,尤其是利用绿色能源(如风能、太阳能)产生的电能来驱动该反应,是生产高纯度氢气的理想途径^[5-8]。HER作为电解水过程中的关键半反应,其效率与催化剂性能密切相关。贵金属材料,尤其是金属铂(Pt),迄今为止仍然是最高效的 HER 催化剂。然而,受限于资源的稀缺性与高昂的成本,贵金属催化剂难以广泛应用于规模化电解水制氢^[9-10]。因此,开发高效、稳定且成本低廉的析氢催化剂,对推动氢能技术的商业化应用具有至关重要的意义。

TMCs 包括过渡金属氧化物^[11-13]、硫化物^[14-16]、硒化物^[17-19]、磷化物^[20-22]以及氮化物^[23-25]等,储量丰富、成本低廉,且电子结构丰富、表面性质可调节,是极具潜力的析氢催化剂,有望替代贵金属催化剂。然而,单一 TMCs 催化剂通常需较大过电位才能实现较好析氢性能,与铂系贵金属差距显著,难以满足工业需求。因此,提高 TMCs 催化剂析氢活性,是推动电解水析氢技术发展的关键。

在电催化 HER 中,氢分子的生成过程涉及多个基本步骤,包括吸附氢反应中间体、电化学还原以及解吸等过程。许多单组分催化剂的局限性在于无法对所有反应中间体都表现出高催化活性。近年来,大量研究表明,通过构建纳米异质结可整合两种或多种电催化材料的优势,利用界面协同效应和强烈的电子相互作用来提升 HER 性能^[26-29]。因此,构建纳米异质结材料已成为一种行之有效的策略。在

各类异质结结构中,莫特-肖特基(Mott-Schottky, M-S)结催化剂凭借其独特的界面电荷分布和内建电场效应脱颖而出,展现出优异的电催化性能^[30-33]。与传统催化剂相比, M-S 结催化剂通过界面工程可有效调控电荷转移动力学和电子结构,从而显著降低 HER 过电位,提升反应速率和选择性。其界面调控能力不仅为深入理解电催化反应机制提供了新视角,也为开发高效、稳定且低成本的非贵金属催化剂开辟了关键路径。

近年来,过渡金属基 M-S 结催化剂的研究取得了显著进展,相关文献报道也日益丰富。在此背景下,本文系统梳理了该领域的研究进展。首先,介绍 M-S 结的基本原理、能带结构及分类,以理解其在 HER 中的作用机制;接着,探讨基于 TMCs 半导体的 M-S 结催化剂的设计思路、制备方法及其在 HER 中的增强机制,揭示界面工程对提升催化剂性能的关键作用;最后,总结当前 M-S 结催化剂研究中存在的不足与挑战,并对未来的研究方向和发展趋势进行展望。

1 M-S 结的原理与分类

M-S 结是一种半导体与金属接触形成的肖特基势垒结构。根据半导体物理理论^[34],当金属与半导体耦合时,界面处所形成的肖特基接触有两类,这主要取决于半导体的功函数(W_S)、导电类型以及金属的费功函数(W_M)。以金属与 n 型半导体为例,当金属的功函数高于 n 型半导体的功函数时,电子会自发地从半导体流向金属,直至两者达到统一的费米能级。电子从半导体转移到金属后,金属端会聚集大量电子,但由于金属表面电子浓度极高,可视为电子的“容器”,其自身能级位置几乎保持不变。与此同时,半导体的近表面区域因电子转移,形成

了由电离施主组成的、厚度约几纳米的空间电荷区, 并由此产生了从半导体指向金属的内建电场(E_{in})。该内建电场一方面阻止了电子进一步从半导体流向金属, 另一方面, 半导体近表面处的能带向上弯曲, 形成肖特基势垒(其高度: $qV_D = W_M - W_S$, q 为电量, V_D 为接触电势差), 这便是第 I 类 M-S 结。类似地, 金属与 p 型半导体形成的肖特基接触为第 II 类 M-S 结(图 1)。在第 I 类 M-S 结中, 半导体为电子输出区, 金属为电子注入区; 在第 II 类 M-S 结中, 半导体为电子注入区(空穴输出区), 金属为电子输出区。也就是说在这两类 M-S 结中, 金属、半导体的电学行为相反, 互为亲电、亲核区。依据以上 M-S 结原理以及研究情况, 本文主要关注过渡金属氧化物、硫化物、硒化物、磷化物以及氮化物与金属构建的 M-S 结催化剂。

2 金属/过渡金属化合物半导体 M-S 结催化剂

2.1 金属/氧化物半导体 M-S 结催化剂

过渡金属氧化物具有晶体结构丰富多样、储量充足、成本低廉以及稳定性高的特点。在制备过程中, 通常无需满足无水无氧等苛刻条件, 且不会产生对环境有害的气体或固体废弃物。这些优势使其

在众多材料中脱颖而出, 展现出广阔的应用前景和巨大的发展潜力, 吸引了越来越多研究者的关注^[35]。但其导电性较差, 本征催化活性相对较低, 需要通过结构优化和电子调控来进行改善^[36]。

Chen 等^[37]通过水热法与热还原策略, 在多孔镍泡沫(Porous Nickel Foam, PNF)表面成功构筑了镍-氧化钒($Ni-V_2O_3$ /PNF)异质结(图 2(a))。高分辨透射电子显微镜(HRTEM)照片(图 2(b))显示, 存在与 V_2O_3 和 Ni 对应的晶面条纹, 表明成功构建了 $Ni-V_2O_3$ M-S 结。在异质结中, 电子转移主要与功函数差(ΔW)相关。紫外光电子能谱(UPS)测试表明, Ni /PNF 和 V_2O_3 /PNF 的功函数分别为 4.10 和 4.87 eV, 二者形成显著的 ΔW (图 2(c)), 其驱动电子从 Ni 向 V_2O_3 转移, 在界面处形成 E_{in} , 使异质结呈现 V_2O_3 侧带负电、Ni 侧带正电的电荷分布(图 2(d))。X 射线光电子能谱(XPS)结果(图 2(e, f))进一步验证了这种电荷转移现象。这种电荷分布不仅优化了 H_2O 解离和 H^* 吸附过程, 降低了 HER 能垒, 同时 E_{in} 形成的电子传输通道还显著提升了催化剂的导电性和 HER 活性。实验结果表明(图 2(g)), $Ni-V_2O_3$ /PNF 在 54 mV 过电位下的电流密度可达到 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, HER 性能与 20% Pt/C 相当, 优于大多数非贵金属 Ni 基催化剂。

Li 等^[38]采用水热法和原位退火工艺, 在碳纤维纸(Carbon Fiber Paper, CFP)上制备了 NiO 纳米片阵列, 随后通过真空退火处理将其转化为 $Ni@NiO$ M-S 结催化剂。 $Ni@NiO$ -600 催化剂在 HER 中表现出色, 电流密度达到 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的过电位仅为 172 mV, 相较于纯 NiO 样品, 能量消耗降低了 66%。该研究不仅提供了一种简单且可控的 $Ni@NiO$ M-S 结催化剂制备方法, 还发现通过调节真空退火温度, 能够调控 Ni 与 NiO 的比例, 从而优化催化剂性能。Chen 等^[39]开发了一种新型自支撑空心多孔 $Co/a-WO_x$ 纳米线电催化剂, 通过最小化界面组分尺寸和最大化暴露 M-S 结界面, 充分利用 M-S 结效应来提升碱性析氢性能。此外, Liu 等^[40]采用简单的原位还原策略合成了由金属镍颗粒和镍铁双金属氧化物纳米片组成的 $Ni/NiFeO$ 催化剂。Peng 等^[41]则通过自还原方法成功制备了钌-钨氧化物($Ru-WO_{2.72}$)催化剂。这些催化剂均借助 M-S 结效应, 显著提升了过渡金属氧化物的析氢性能。

2.2 金属/硫化物半导体 M-S 结催化剂

过渡金属硫化物具有产量大、价格低、便于调控和修饰等显著优势, 有望在催化领域广泛应用^[42]。然而, 二硫化钼(MoS_2)等过渡金属硫化物在实际应用中仍面临一些挑战。首先, MoS_2 的惰性基面占比

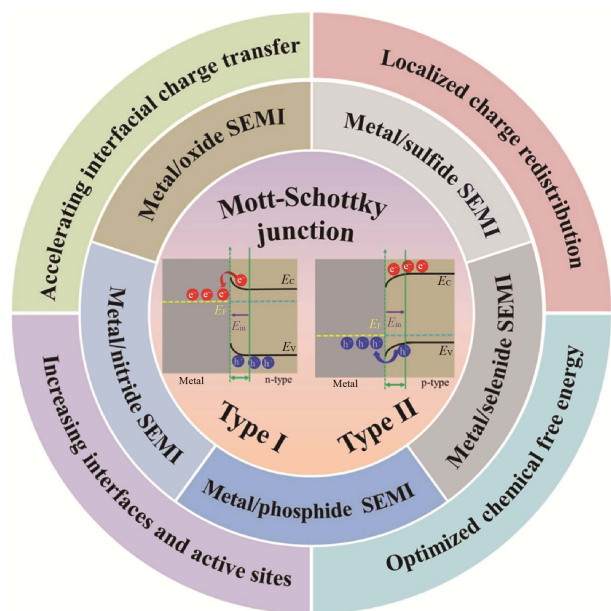


图1 金属/TMCs 半导体 M-S 结催化剂的结构、类型以及增强析氢机制

Fig. 1 Structures, types and enhanced hydrogen evolution mechanisms of metal/TMCs semiconductor M-S junction catalysts

SEMI: semiconductor

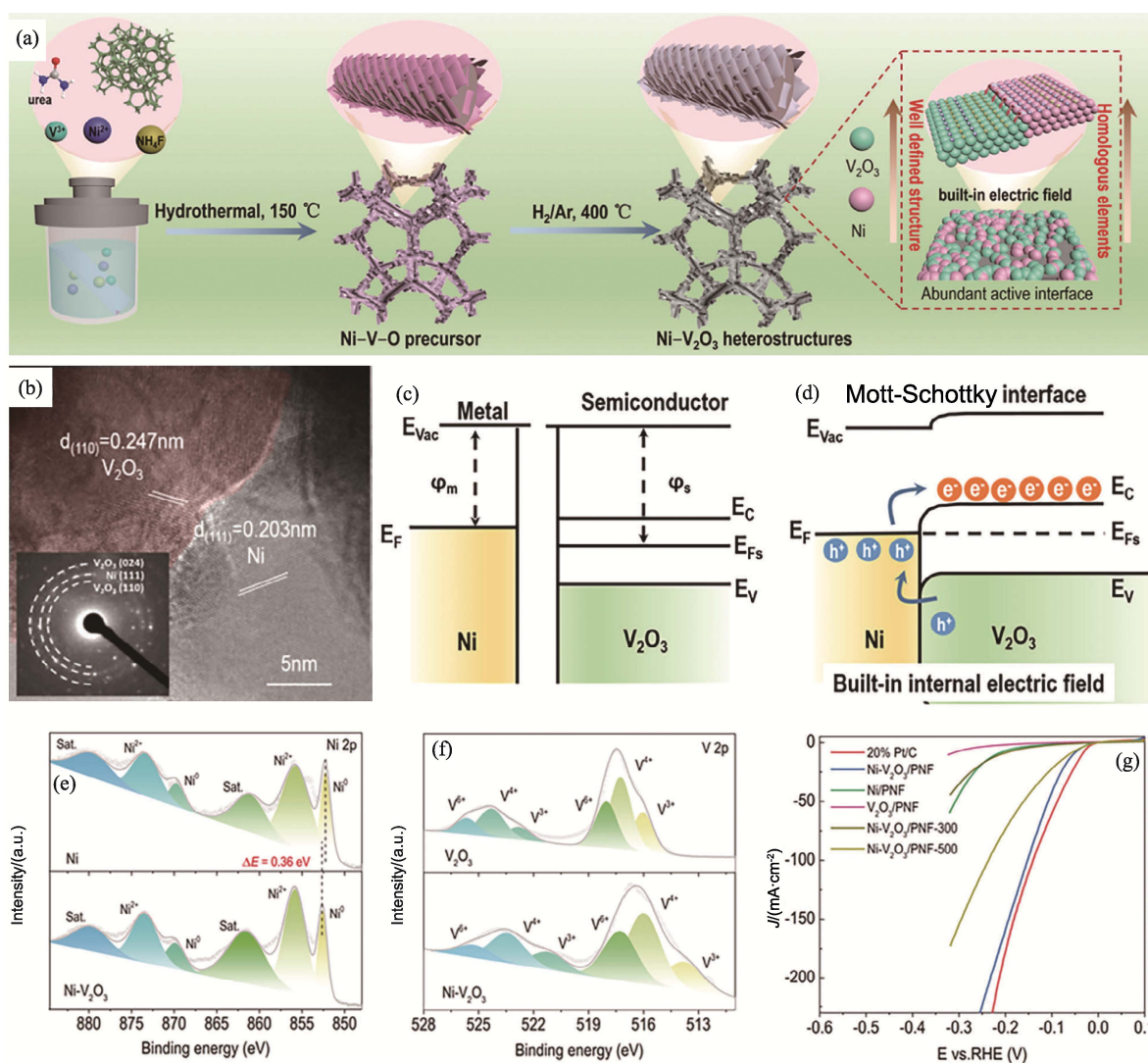


图 2 Ni-V₂O₃/PNF 的制备、表征与析氢性能^[37]

Fig. 2 Preparation, characterization and hydrogen evolution performance of Ni-V₂O₃/PNF^[37]

- (a) Schematic diagram of synthesis process for Ni-V₂O₃/PNF; (b) HRTEM image of Ni-V₂O₃/PNF; (c) Energy band diagram of Ni and V₂O₃; (d) Schematic diagram of band structures; (e, f) High-resolution XPS spectra of Ni2p (e) and V2p (f); (g) Linear sweep voltammetry (LSV) curves of 20% Pt/C, Ni-V₂O₃/PNF, Ni/PNF, V₂O₃/PNF, and Ni-V₂O₃/PNF-300/500, where 300 and 500 represent the thermal reduction temperatures in unit °C, while 400 °C for Ni-V₂O₃/PNF

较大, 其催化活性远低于边缘位点, 导致整体催化效率受限; 其次, MoS₂ 的电导率较低, 这使得电子传输受阻, 进一步限制了其析氢催化活性的提升。因此, 充分发挥其催化潜力需要激活基面原子析氢活性并增强导电性^[43]。

Jiang 等^[44]采用化学反应将硒(Se)掺杂到 MoS₂ 中, 合成了 MoS_{1.76}Se_{0.24}。随后, 在 MoS_{1.76}Se_{0.24} 表面负载 Au 纳米颗粒, 制备出 Au/MoS_{1.76}Se_{0.24}。经过高温处理去除 Se 后, 最终得到富含硫空位的 Au^{δ+}/1T-MoS_{1.76} M-S 结(图 3(a))。根据半导体物理理论, Au 和 MoS₂ 的功函数分别为 5.10 和 5.13 eV, 满足构建 M-S 结的条件。接触后, MoS₂ 的导带和价带向下弯曲, 电子从 Au 自发转移到 MoS₂, 直至功函数平衡(图 3(b))。这导致电子在 MoS₂ 侧积聚, 空穴在 Au

侧积聚, 形成的内建电场为电子定向流动提供通道, 增加 MoS₂ 的载流子密度, 有利于氢原子在 MoS₂ 活性位点的吸附。同时, Au 纳米颗粒作为电子供体, 促进了 HER 中的 Heyrovsky 步骤(速率决定步骤), 提升了催化剂性能。电化学测试结果显示, Au^{δ+}/1T-MoS_{1.76} 在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中表现出优异的析氢活性, 在 10 mA·cm⁻² 电流密度下, 过电位仅为 90 mV(图 3(c))。此外, 图 3(d)中, Au^{δ+}/1T-MoS_{1.76} 具有最高的双电层电容(C_{dl}), 达到 38.9 mF·cm⁻²。这表明构建 M-S 结还可以显著增加活性位点数量。密度泛函理论(DFT)计算进一步表明, Au^{δ+}/1T-MoS_{1.76} 界面工程使 MoS_{1.76} 带有更多负电荷, 可以调节 MoS₂ 电子结构, 稳定 1T 金属相, 优化氢吸附吉布斯自由能(ΔG_{H*})(图 3(e))。

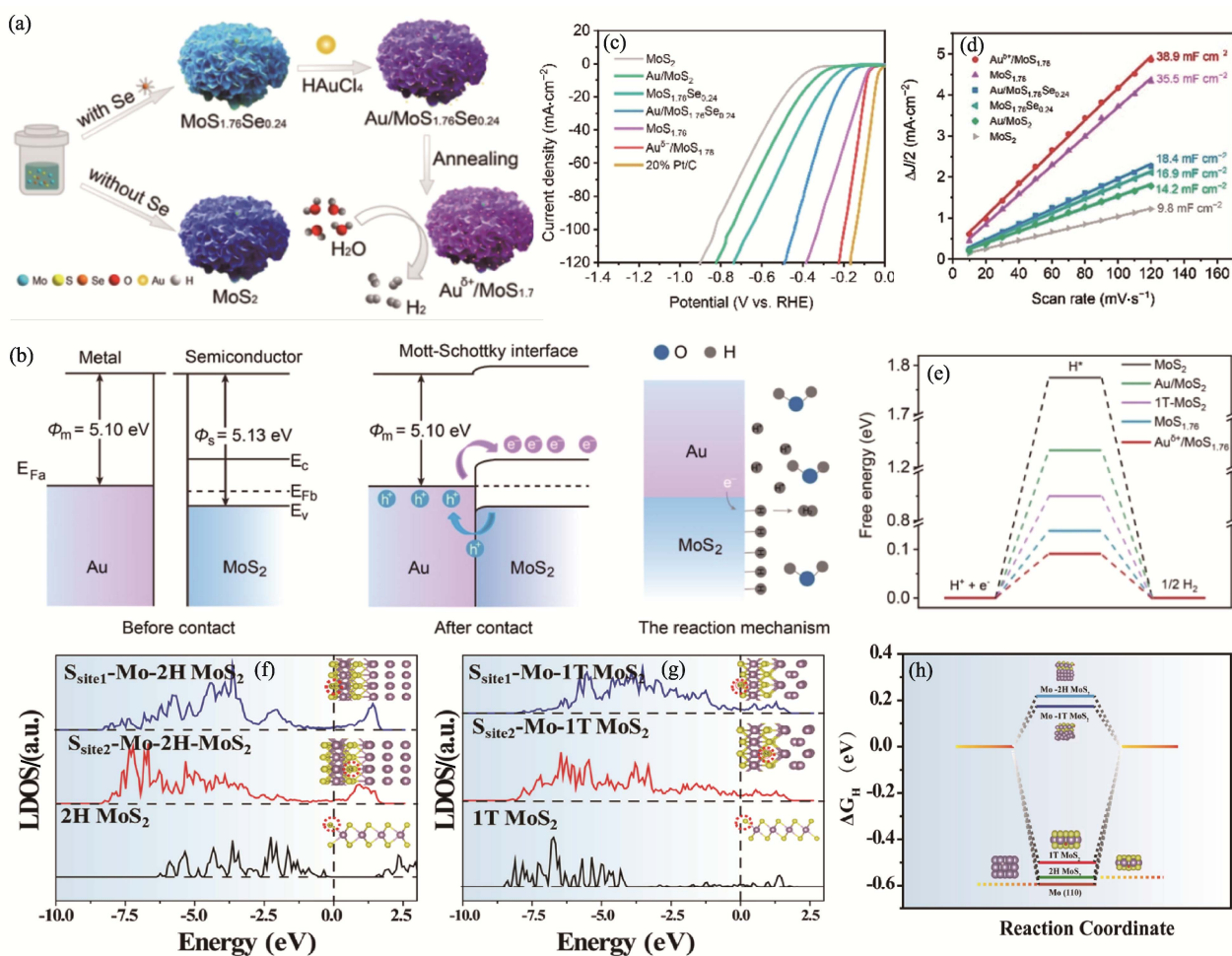


图3 $\text{Au}^{\delta+}/1\text{T-MoS}_{1.76}$ 与 Mo-MoS_2 M-S 结催化剂的制备、理论计算与析氢性能^[44-45]

Fig. 3 Preparation, theoretical calculations and hydrogen evolution performance of $\text{Au}^{\delta+}/1\text{T-MoS}_{1.76}$ and Mo-MoS_2 M-S junction catalysts^[44-45]

(a) Schematic diagram of synthesis process for $\text{Au}^{\delta+}/1\text{T-MoS}_{1.76}$ ^[44]; (b) Schematic illustration of the energy band structure for $\text{Au}^{\delta+}/1\text{T-MoS}_{1.76}$ heterostructure and the proposed charge-transfer mechanism^[44]; (c) LSV curves and (d) linear fits of half capacitive current vs. scan rate for the extraction of C_{dl} for different samples^[44]; (e) Free-energy diagram for HER^[44]; (f) LDOS for different S sites of 2H MoS_2 and Mo-2H MoS_2 ^[45]; (g) LDOS for different S sites of 1T MoS_2 and Mo-1T MoS_2 ^[45]; (h) Optimal ΔG_{H^*} for HER^[45]

已有研究表明, MoS_2 在酸性电解液中具有较好的析氢性能, 但在碱性和中性电解液中表现欠佳。为解决这一问题, Sun 等^[45]通过原位锂化方法构建了 Mo-MoS_2 M-S 结催化剂, 使其在全 pH 范围内均具有良好的 HER 适应性。如图 3(f)所示, 2H MoS_2 和 Mo-2H MoS_2 M-S 结中不同硫(S)位点的局部态密度(LDOS)存在差异。在 2H MoS_2 中, S 位点的电子态密度主要集中在费米能级附近, 表明其虽有一定电子活性, 但活性有限。而在 Mo-2H MoS_2 中, Mo 原子向 S 位点转移电子, 导致 S 位点费米能级附近的电子态密度增加, 电子云密度上升, 从而增强了对质子(H^+)的吸附能力。图 3(g)表明, 1T MoS_2 的 S 位点电子活性较高, 但仍有局限性。 Mo-1T MoS_2 中 Mo 原子与 S 位点的电子转移进一步增强了电子活性。这种电子转移是 M-S 结的关键特征之一, 它促进了质子的吸附和转移, 从而显著提高了 HER 活

性。图 3(h)显示, Mo-2H MoS_2 和 Mo-1T MoS_2 的 ΔG_{H^*} 分别为 0.387 和 0.243 eV, 优于纯 Mo 、2H MoS_2 和 1T MoS_2 , 表明 M-S 结有效促进了电子重新分配, 增强了 S 位点的电子/ H^+ 转移能力, 从而提升了 HER 性能。在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液、 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS(磷酸盐缓冲溶液)和 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中, Mo-MoS_2 分别仅需 91、128 和 138 mV 的过电位即可达到 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度, 接近商业 Pt/C 催化剂。

2.3 金属/硒化物半导体 M-S 结催化剂

硒原子的 3d 轨道能级与其 3s、3p 轨道更为接近, 可参与和金属原子的成键, 因此相比于硫化物, 硒化物表现出更好的金属性和导电性, 这有利于电催化过程中的电子转移, 从而提高析氢性能^[46]。但是 MoSe_2 与 MoS_2 一样, 基面位点也是惰性的, 活性位点主要集中在边缘, 导致其整体活性位点数量相对较少^[47]。

Yang 等^[48]采用一种简单的原位水热刻蚀方法,

在 Na_2SeO_3 溶液中刻蚀钼(Mo)网, 制备了 $\text{Mo}@\text{(2H-1T)-MoSe}_2$ 单体电极。通过调节 Na_2SeO_3 的浓度、反应温度和时间, 实现了对 MoSe_2 相和形貌的调控。图 4(a)的电荷密度分布显示, 电子从 MoSe_2 流向金属 Mo。图 4(b)的静电势和功函数结果表明, $\text{Mo}(110)$ 表面的功函数为 4.70 eV, 而 $\text{MoSe}_2(001)$ 表面的功函数为 3.37 eV。因此, 当 MoSe_2 与 Mo 接触时, 电子就从 MoSe_2 流向 Mo, 导致 Mo 表面积累大量负电荷, 而 MoSe_2 表面形成富含正电荷的空间电荷区, 从而在 Mo 与 (2H-1T)-MoSe_2 的接触界面形成了 M-S 结(图 4(c))。这种结构不仅加速了 H-OH 键断裂, 还有助于在 Mo 中心吸附氢原子中间体(H_{ad}), 从而提高 HER 性能。并且, 2H 和 1T 相 MoSe_2 纳米片的压电-柔电耦合效应进一步增强了电极的电化学性能。这些协同效应使 $\text{Mo}@\text{(2H-1T)-MoSe}_2$ 在天然海水中表现出优异的 HER 性能, 在 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

电流密度下, 过电位仅为 470 mV, 虽然高于商业 Pt/C 催化剂(317 mV), 但远低于 Mo 网(838 mV)和 Mo-MoSe_2 (858 mV)(图 4(d))。其 Tafel 斜率为 $196 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 虽然高于 Pt/C($85 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$), 但低于 Mo-MoSe_2 ($250 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)和 Mo 网($262 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$) (图 4(e))。此外, $\text{Mo}@\text{(2H-1T)-MoSe}_2$ 在海水中表现出良好的稳定性和耐久性(图 4(f))。

Song 等^[49]通过一步溶剂热法成功合成了具有 M-S 结效应的 $\text{Co/Co}_{0.85}\text{Se}$ 微球。 $\text{Co/Co}_{0.85}\text{Se}$ 界面内建电场促进电荷从 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ 向金属 Co 传输, 使得电子能够快速到达反应界面, 从而加速了 HER 动力学。因此, $\text{Co/Co}_{0.85}\text{Se-3}$ 在碱性条件($1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$)下展现出较低过电位(107 mV)和 Tafel 斜率($140 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)。本课题组^[50]通过溶胶-凝胶法和热还原法, 在碳纳米管(CNT)表面构筑了金属钴(Co)与半导体 MoSe_2 的 M-S 结, 得到 $\text{Co/MoSe}_2@\text{CNT}$

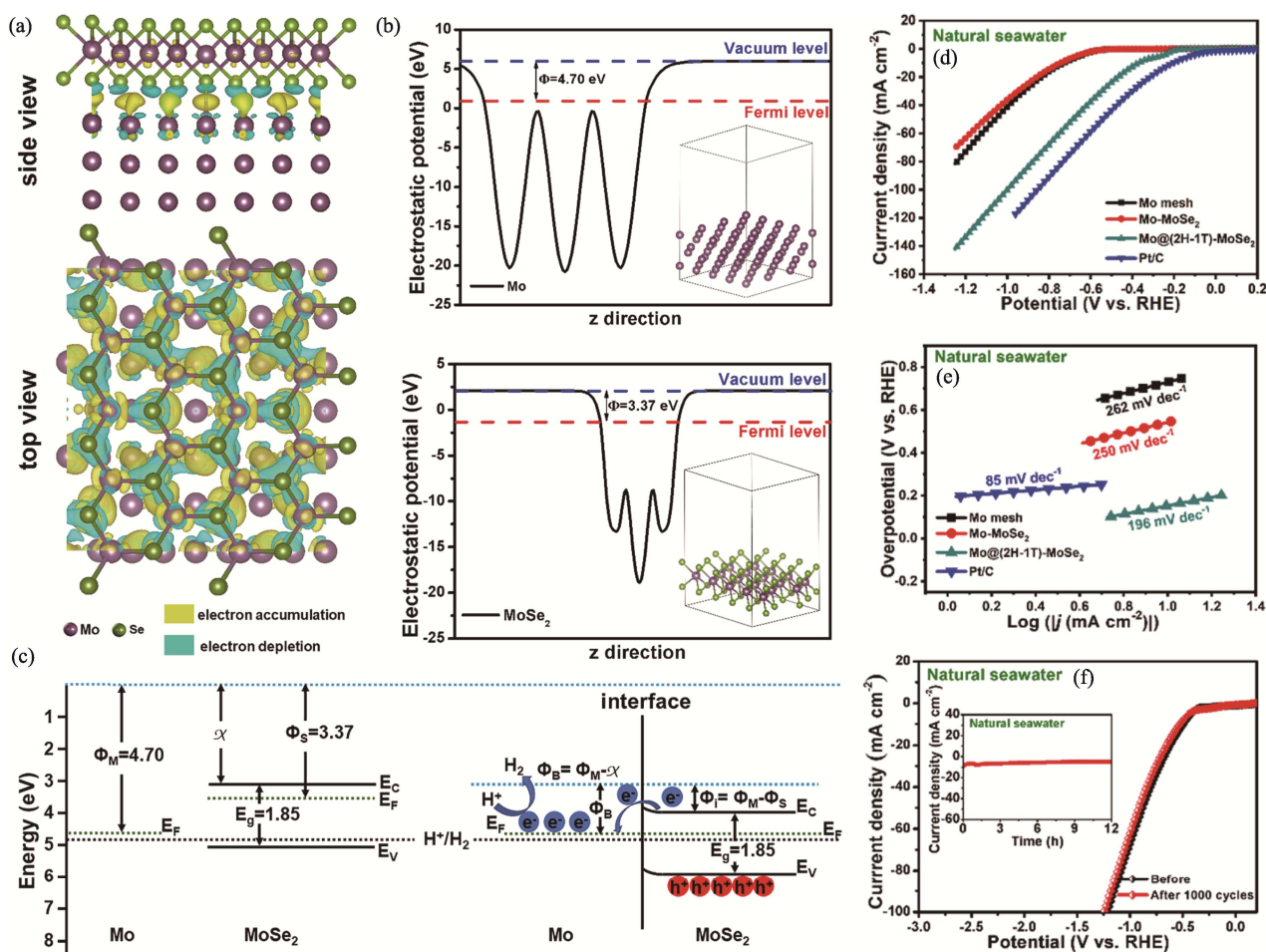


图 4 $\text{Mo}@\text{(2H-1T)-MoSe}_2$ M-S 结催化剂的理论计算、能带结构与析氢性能^[48]

Fig. 4 Theoretical calculations, band structure and hydrogen evolution performance of $\text{Mo}@\text{(2H-1T)-MoSe}_2$ M-S junction catalyst^[48]

- (a) Charge density distribution at interface of the $\text{Mo}@\text{(2H-1T)-MoSe}_2$ heterostructure; (b) Electrostatic potential calculations of Mo metal (top) and MoSe_2 (bottom); (c) Energy levels of the two components in $\text{Mo}@\text{(2H-1T)-MoSe}_2$ before and after contact; (d) LSV curves and (e) corresponding Tafel slopes for the electrodes Mo mesh, Mo-MoSe₂, $\text{Mo}@\text{(2H-1T)-MoSe}_2$ and Pt/C in natural seawater; (f) LSV curves for $\text{Mo}@\text{(2H-1T)-MoSe}_2$ before and after 1000 CV cycles

催化剂。在 Co/MoSe₂ M-S 结中, 电子从 MoSe₂ 流向 Co, 促进界面处电荷重新分布并形成内建电场。内建电场不仅优化了氢原子吸附的自由能, 还提升了 HER 中电荷的传输效率。得益于此, Co/MoSe₂@CNT 展现出优异的析氢性能。在 10 mA·cm⁻² 电流密度下, 过电位仅为 185 mV, Tafel 斜率为 69 mV·dec⁻¹。

2.4 金属/磷化物半导体 M-S 结催化剂

在众多 TMCs 中, 过渡金属磷化物因其独特的物理化学特性而备受关注。其丰富的晶体结构、过渡金属与磷原子之间多变的配位比例以及可调控的表面化学状态, 使其在非贵金属催化剂材料研究领域具有显著优势^[51-52]。

Liu 等^[53]采用顺序空间限制-热解法制备了 1D/3D 双碳支撑的 M-S 型 Co-Co₂P 异质结催化剂(Co-Co₂P@CNT//CM)(图 5(a))。HRTEM 照片(图 5(b))展示了该异质结的多相结构, 其中三种不同的晶格条纹分别对应于 Co(0.205 nm)、Co₂P(0.22 nm)和碳(0.34 nm)的晶体结构。选区电子衍射(SAED)图像(图 5(c))进一步揭示了其多晶性质。图 5(d)中, Co 和 Co₂P 的功函数分别为 4.73 和 4.80 eV, 满足 M-S 结的形成条件。电子从 Co 流向 Co₂P, 导致界面处电荷重新分布并形成内建电场(图 5(e))。如图 5(f)所示,

Co-Co₂P 的 ΔG_{H^*} 为 -0.38 eV, 更接近零, 表明其与 H 的相互作用最为理想, 具有最佳活性。相比之下, Co 的 ΔG_{H^*} 为 1.20 eV, 与 H 的相互作用较弱, 活性较低; 而 Co₂P 的 ΔG_{H^*} 为 -0.79 eV, 与 H 的相互作用过强, 这可能导致 H₂ 脱附困难, 降低 HER 效率。此外, Co-Co₂P 异质结的 ΔE_{H_2O} (H₂O 吸附自由能)最低(图 5(g)), 对水分子的吸附能力最强, 有利于水的解离和 H₂ 的生成, 而 Co 和 Co₂P 的 ΔE_{H_2O} 相对较高, 对水分子的吸附能力较弱, HER 性能较差。

Wang 等^[54]通过水热法和磷化处理制备了 M-S 型 Ru/Ru, Fe-CoP 异质结纳米线阵列催化剂。Ru 功函数为 4.75 eV, Ru 和 Fe 掺杂的 CoP 功函数为 4.07 eV。接触时, 电子从 Ru, Fe-CoP 流向 Ru, 形成内建电场, 导致 Ru, Fe-CoP 的价带和导带向上弯曲, Ru 的费米能级降低。Ru 和 Fe 共掺杂增大了 CoP 和 Ru 区域的功函数差, 增强了内建电场, 加速了界面电子转移, 促进了亲电/亲核区域的形成。DFT 计算结果表明, 这种不对称的电荷分布有效调节了氢吸附自由能以及氧中间体形成能, 从而显著提升了 HER 活性。Xue 等^[55]通过逐步磷化 Co 纳米颗粒制备了 Janus(两面神)结构的 Co/CoP, 以提升其析氢性能。得益于 Co/CoP 的 M-S 结效应, 界面处的

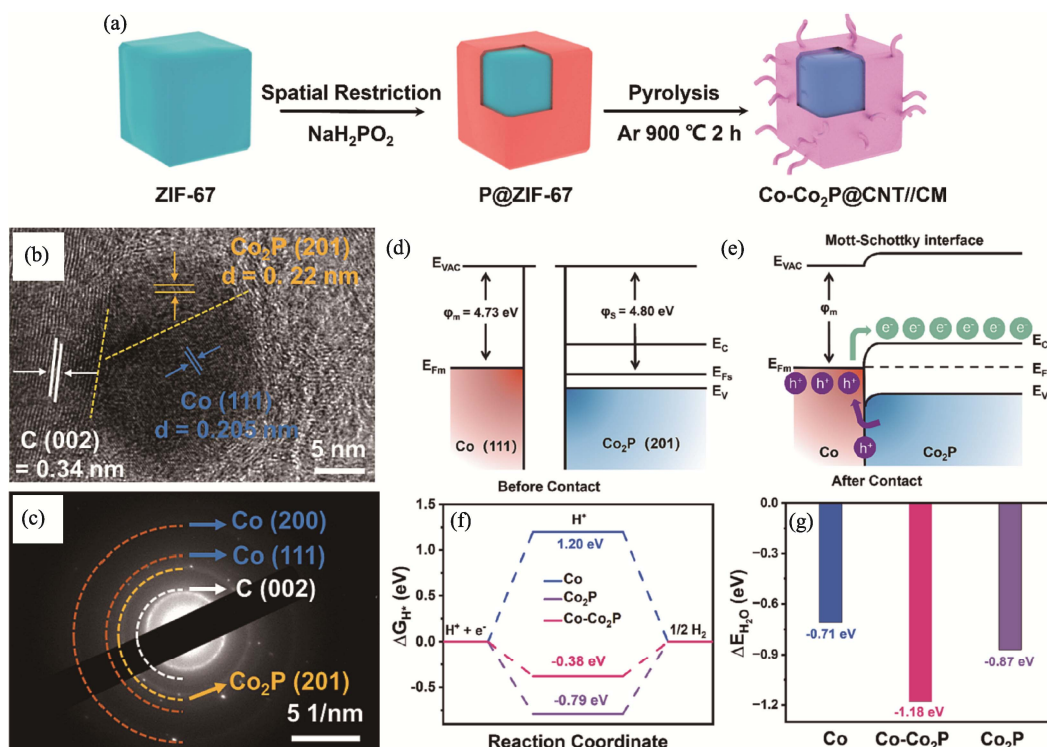


图 5 M-S 型 Co-Co₂P@CNT//CM 异质结的制备、结构、能带与自由能^[53]

Fig. 5 Preparation, structure, band alignment and free energy of M-S type Co-Co₂P@CNT//CM heterojunction^[53]

(a) Schematic diagram of synthesis process for M-S type Co-Co₂P@CNT//CM heterojunction; (b) HRTEM and (c) SAED images of Co-Co₂P@CNT//CM; (d, e) Energy diagrams for Co and Co₂P before and after Schottky contact; (f) Calculated ΔG_{H^*} and (g) ΔE_{H_2O} of Co, Co₂P and Co-Co₂P

电子重新分布显著增强了其在酸性、碱性和中性电解质中的 HER 活性,并极大地延长了其作为高效且稳定电极材料在水分解装置中的应用寿命。Yan 等^[56]利用两种异质组分之间显著的功函数差,在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 基底上构建了 NiCoP-Co 的 M-S 结纳米阵列 (NiCoP-Co/MXene)。实验与 DFT 计算结果表明电子从 Co 转移到 NiCoP,优化了氢和氧中间体的吸附,从而提高了 HER 活性。

2.5 金属/氮化物半导体 M-S 结催化剂

过渡金属氮化物的晶体结构与相应金属单质相似,具有优良的导电性,对离子和电子的传输阻碍较小。此外,引入氮原子改变了材料的电子结构,从而赋予了它们较高的催化活性^[57-58]。

Zhou 等^[59]将水热法和氮化处理结合,制备了以镍泡沫(NF)为支撑的 Ni/ W_5N_4 M-S 结纳米微球催化剂。图 6(a~f)为 Ni/ W_5N_4 M-S 结催化剂的理论计算结果,揭示了异质结的电子结构和电荷分布特征。 W_5N_4 中的 N 原子从 Ni 原子处获得电子,即电

子从 Ni 转移到了 W_5N_4 。这种电荷转移是 M-S 结形成的核心机制,导致了界面处的电荷重新分布。图 6(e)显示, Ni(111)和 W_5N_4 (100)的功函数分别为 5.12 和 5.70 eV,而异质结的功函数介于二者之间,为 5.54 eV。由此可知,接触界面处的电子会从功函数小的 Ni 流向功函数大的 W_5N_4 ,直至费米能级平衡。图 6(f)展示了 Ni 和 W_5N_4 形成 M-S 结后的能带图,清晰反映了二者之间的能带对齐及内建电场的形成。图 6(g)中, Ni/ W_5N_4 /NF 催化剂在 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下仅需 25 mV 的过电位,这一性能不仅优于所有对比样品,甚至优于商业 Pt/C 催化剂(32 mV)。

由于 Co-NC(4.61 eV)与 W_2N (4.21 eV)之间存在显著的功函数差,电子会自发地从 W_2N 转移到 Co-NC,从而形成 M-S 结(图 6(h))^[60]。这种界面电荷重新分布不仅可以增加催化剂的活性位点数量,还能通过形成的内建电场优化电子传输路径。基于这一机理, Hong 等^[60]采用如图 6(i)所示的三步法制

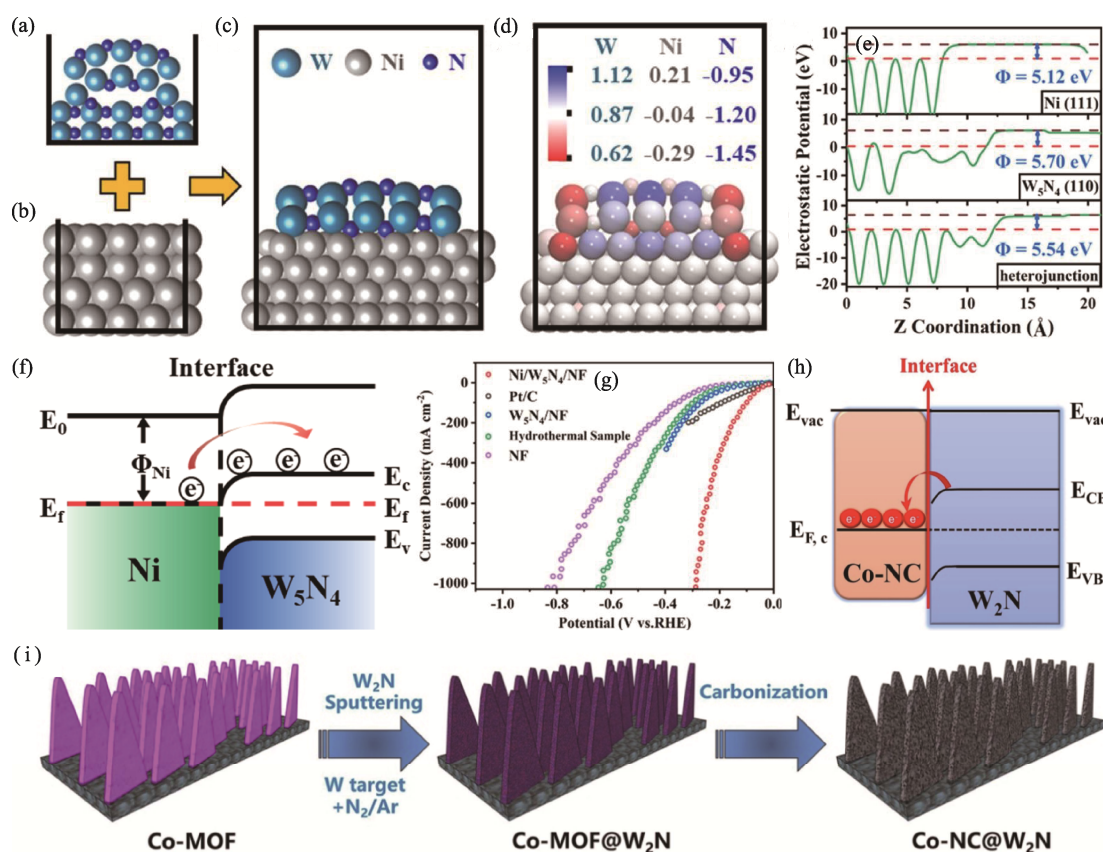


图 6 Ni/ W_5N_4 与 Co-NC@ W_2N M-S 结催化剂的结构模型、能带结构与制备示意图^[59-60]

Fig. 6 Structural models, band structures and preparation schematic diagrams of Ni/ W_5N_4 and Co-NC@ W_2N M-S junction catalysts^[59-60]

(a-c) Calculated geometries of (a) W_5N_4 (100), (b) Ni (111) and (c) M-S heterojunction^[59]; (d) Structure diagram of atomic Bader charge coloring for the M-S heterojunction^[59]; (e) Electrostatic potential for the corresponding geometries^[59]; (f) Energy band diagram of metallic Ni and W_5N_4 with M-S interface after Schottky contact^[59]; (g) HER polarization curves of the series of catalysts^[59]; (h) Schematic illustration of Co-NC@ W_2N M-S junction after contacting^[60]; (i) Schematic diagram of synthesis process for Co-NC@ W_2N ^[60]

备了具有核壳结构的 $\text{Co-NC@W}_2\text{N}$ 催化剂。得益于这种独特的结构设计, 该催化剂表现出优异的 HER 性能, 在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 中仅需 55 mV 过电位, 电流密度即可达到 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 其性能显著优于单一的 W_2N 、 Co-NC 以及商业 Pt/C 催化剂。Rui 等^[61] 采用水热法和 NH_3 还原法制备了 V 和 Fe 共掺杂的 $\text{Ni/Ni}_3\text{N}(\text{VFe@Ni/Ni}_3\text{N})$ M-S 结催化剂, 在 V 和 Fe 共掺杂效应以及 $\text{Ni/Ni}_3\text{N}$ M-S 结效应的协同作用下, $\text{VFe@Ni/Ni}_3\text{N}$ 在 10 和 $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下分别实现了 47 和 180 mV 的低过电位($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH), 优于其他对比样品, 接近商业 Pt/C 催化剂的性能。可以看出, 构建 M-S 结是实现高效电子转移和卓越催化性能的关键。

2.6 合金以及具有金属性质的化合物/半导体 M-S 结催化剂

除了上述单一金属可以与 TMCs 半导体构建 M-S 结以外, 多元合金以及一些具有金属性质的化合物同样可以与 TMCs 形成 M-S 结催化剂 (图 7)^[62-69]。

2.6.1 合金/TMCs M-S 结催化剂

合金材料组成元素多样, 可以通过调节成分比例来优化电子结构和表面性质, 从而提高催化性

能。例如, 在二元合金 FeNi_3 与 NiFe_2O_4 构建的 $\text{FeNi}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ M-S 结中^[62], FeNi_3 合金的高导电性为反应提供了快速的电子通道, 而 NiFe_2O_4 半导体则作为活性位点参与 HER。这种组合不仅优化了电子转移效率, 还通过界面相互作用, 增强了催化剂的整体稳定性。类似地, 在三元合金 FeCoNi 与 MnWO_4 构建的 $\text{FeCoNi}/\text{MnWO}_4$ M-S 结中^[63], FeCoNi 具有更复杂的电子结构和更丰富的活性位点, 能够与 MnWO_4 半导体形成良好的界面接触。这种 M-S 结不仅利用了 FeCoNi 合金的高导电性和电子缓冲能力, 还借助 MnWO_4 半导体中光生载流子的参与, 显著提升了析氢效率。

2.6.2 金属性质的化合物/TMCs M-S 结催化剂

一些具有金属性质的化合物, 如硫化物(Ni_3S_2 与 NiS)、硒化物(NiSe_2)、氮化物(Co_4N)等, 也能与 TMCs 构建 M-S 结催化剂。这些化合物通常拥有独特的电子结构和丰富的表面活性位点, 能够显著提升催化性能。在 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ M-S 结中^[64], Ni_3S_2 作为一种具有金属性质的硫化物, 能够快速转移电子, 显著提升电子传输效率; 而 Fe_3O_4 半导体则提供了丰富的活性位点, 优化了氢的吸附和解吸过程, 显著提高了反应效率。 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MoS}_2$ M-S 结^[65]利用 MoS_2 的高活性位点和 Ni_3S_2 的电子传输能力, 显著降

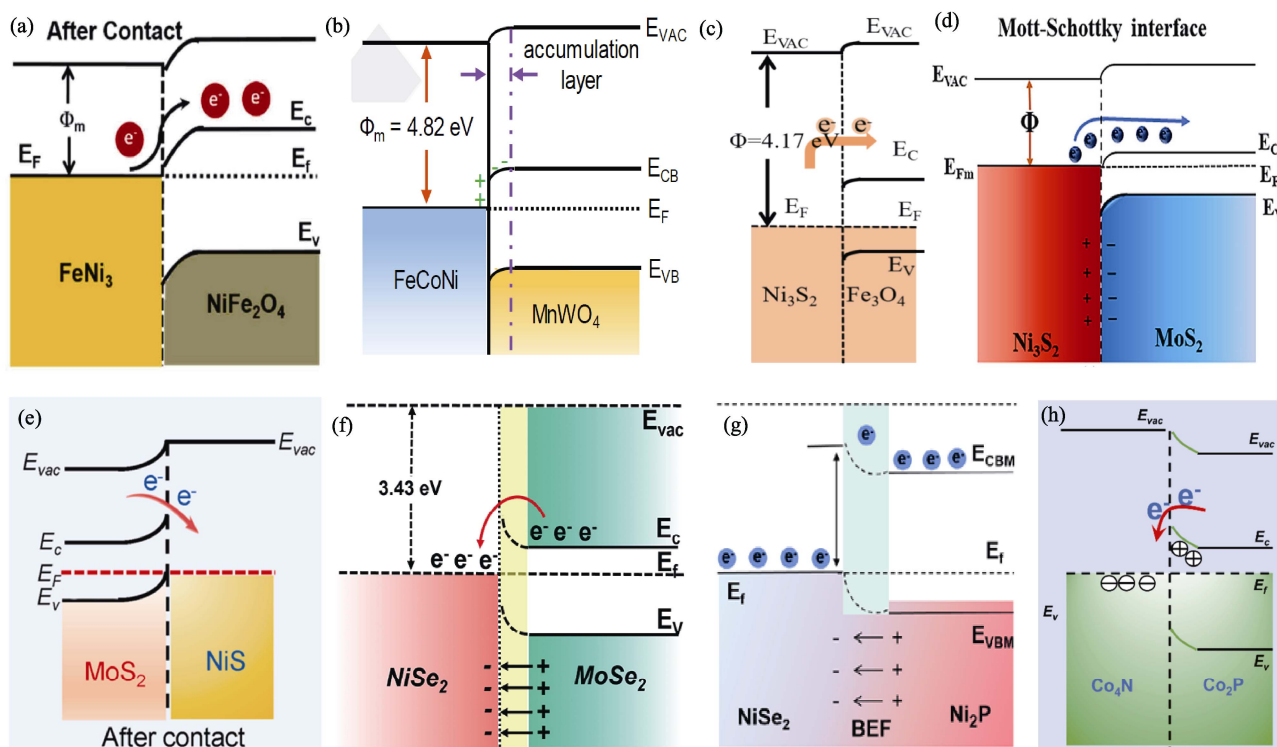


图 7 金属性质的化合物与 TMCs 半导体形成的 M-S 结^[62-69]

Fig. 7 M-S junction formed between metallic compounds and TMCs semiconductors^[62-69]
(a) $\text{FeNi}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ^[62]; (b) $\text{FeCoNi}/\text{MnWO}_4$ ^[63]; (c) $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ^[64]; (d) $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MoS}_2$ ^[65]; (e) NiS/MoS_2 ^[66];
(f) $\text{NiSe}_2/\text{MoSe}_2$ ^[67]; (g) $\text{NiSe}_2/\text{Ni}_2\text{P}$ ^[68]; (h) $\text{Co}_4\text{N}/\text{Co}_2\text{P}$ ^[69]

低了 HER 的过电位。在 NiS/MoS₂ M-S 结^[66]和 NiSe₂/MoSe₂ M-S 结^[67]中, NiS 和 NiSe₂ 作为电子受体, 调节了 MoS₂ 和 MoSe₂ 的表面电子密度, 从而优化了 ΔG_{H^*} 。类似还有 NiSe₂/Ni₂P^[68]和 Co₄N/Co₂P^[69]等 M-S 结催化剂。

这些合金以及具有金属性质的化合物凭借独特的电子结构和物理化学性质, 与 TMCs 半导体构建的 M-S 结催化剂在 HER 中同样表现出优异的性能, 显著优于单一 TMCs 催化剂。这种多样化的材料组合为设计高效、稳定的 M-S 结催化剂提供了更加广阔的研究空间。

3 M-S 结的电子转移及其对析氢性能的增强作用

在 M-S 结催化剂中, 一部分电子从半导体流向金属, 另外一部分电子则从金属流向半导体(表 1)。例如, 在 Ni-V₂O₃ M-S 结中, 电子由金属 Ni 转移至

氧化物半导体 V₂O₃; 而在 Mo@(2H-1T)-MoSe₂ M-S 结中, 电子由半导体 MoSe₂ 流向金属 Mo。对于 Mo-MoS₂ M-S 结, MoS₂ 作为电子受体; 而在 NiS/MoS₂ M-S 结中, MoS₂ 则作为电子给体。尽管电子转移方向不同, 但无论是 Mo-MoS₂ 还是 NiS/MoS₂ M-S 结催化剂, 其析氢性能均优于单独的 MoS₂, 形成的 M-S 结均能显著提升催化活性。这可以归因于以下几个关键因素。

首先, 金属与半导体的功函数差导致电子转移, 直至费米能级达到平衡。这一过程在界面处形成空间电荷区和内建电场。在第 I 类 M-S 结中, 电子从半导体流向金属, 内建电场指向金属; 而在第 II 类 M-S 结中, 电子从金属流向半导体, 内建电场指向半导体。无论电子流向如何, 内建电场均能促进电荷分离, 抑制电子-空穴复合, 加速电子向催化剂表面迁移, 从而增强 H⁺ 的吸附与还原效率($H^+ + e^- \rightarrow H^*$)。

其次, 金属的高导电性使其成为高效的电子缓冲层。当电子从半导体流向金属(如 MoSe₂→Mo)时, 金属快速积累并释放电子, 避免半导体活性位点因

表 1 M-S 结催化剂中电子传输方向汇总

Table 1 Summary of the direction of electron transfer in M-S junction catalysts

No.	Mott-Schottky catalyst	Metal	Semiconductor	Electron transfer	Ref.
1	V ₂ O ₃ /Ni	Ni	V ₂ O ₃	Metal to semiconductor	[37]
2	Ni@NiO	Ni	NiO	Metal to semiconductor	[38]
3	Co/a-WO _x	Co	a-WO _x	Metal to semiconductor	[39]
4	Ni/NiFeO	Ni	NiFeO	Metal to semiconductor	[40]
5	Au/MoS ₂	Au	MoS ₂	Metal to semiconductor	[44]
6	Mo-MoS ₂	Mo	MoS ₂	Metal to semiconductor	[45]
7	Co-Co ₂ P	Co	Co ₂ P	Metal to semiconductor	[53]
8	NiCoP-Co	Co	NiCoP	Metal to semiconductor	[56]
9	Ni/W ₅ N ₄	Ni	W ₅ N ₄	Metal to semiconductor	[59]
10	Ni/Ni ₃ N	Ni	Ni ₃ N	Metal to semiconductor	[61]
11	FeNi ₃ /NiFe ₂ O ₄	FeNi ₃	NiFe ₂ O ₄	Metal to semiconductor	[62]
12	FeCoNi/MnWO ₄	FeCoNi	MnWO ₄	Metal to semiconductor	[63]
13	Ni ₃ S ₂ /Fe ₃ O ₄	Ni ₃ S ₂	Fe ₃ O ₄	Metal to semiconductor	[64]
14	Ni ₃ S ₂ /MoS ₂	Ni ₃ S ₂	MoS ₂	Metal to semiconductor	[65]
15	Ru-WO _{2.72}	Ru	WO _{2.72}	Semiconductor to metal	[41]
16	Mo@(2H-1T)-MoSe ₂	Mo	MoSe ₂	Semiconductor to metal	[48]
17	Co/Co _{0.85} Se	Co	Co _{0.85} Se	Semiconductor to metal	[49]
18	Co/MoSe ₂	Co	MoSe ₂	Semiconductor to metal	[50]
19	Ru/Ru, Fe-CoP	Ru	Ru, Fe-CoP	Semiconductor to metal	[54]
20	Co/CoP	Co	CoP	Semiconductor to metal	[55]
21	Co-NC@W ₂ N	Co	W ₂ N	Semiconductor to metal	[60]
22	NiS/MoS ₂	NiS	MoS ₂	Semiconductor to metal	[66]
23	NiSe ₂ /MoSe ₂	NiSe ₂	MoSe ₂	Semiconductor to metal	[67]
24	NiSe ₂ /Ni ₂ P	NiSe ₂	Ni ₂ P	Semiconductor to metal	[68]
25	Co ₄ N/Co ₂ P	Co ₄ N	Co ₂ P	Semiconductor to metal	[69]

电子堆积而失活;当电子从金属流向半导体(如 $\text{Ni} \rightarrow \text{V}_2\text{O}_3$)时,金属持续供给电子,提高半导体表面电子浓度。这种动态平衡确保了反应过程中电荷的快速补充,降低了HER的活化能垒。

再次,在HER中,氢的吸附和解吸是关键步骤。M-S结催化剂通过界面电荷转移,可以调节催化剂表面的电子密度,从而优化氢的吸附和解吸过程。当电子从金属流向半导体时,半导体表面的电子密度增加,使得氢更容易吸附到活性位点上;而当电子从半导体流向金属时,半导体表面的电子密度降低,使得氢的吸附和解吸过程更加平衡。这种优化有助于降低反应的活化能,提高析氢效率。

最后,金属与半导体之间的协同作用丰富了活性位点,并提供了多条反应路径。这种协同作用可以提高催化剂的整体性能,使得HER可以通过多种路径进行。这种多路径机制可以提高反应速率和选择性,从而显著提升析氢性能。

综上,M-S结催化剂的HER性能增强与电子转移方向存在“非依赖性”,这本质上是界面电荷重排、内建电场形成以及金属-半导体协同作用导致的结果。无论电子流向如何,只要界面能有效调控电子结构、优化 ΔG_{H^*} 并促进电荷分离,即可显著提升催化活性。这一机制为设计高效复合催化剂提供了普适性策略。

4 结论与展望

目前,关于TMCs M-S结催化剂的研究已取得显著进展,但其析氢性能距离实际应用仍有一定差距,且在M-S结研究中仍存在诸多亟待解决的问题。

首先,在当前所报道的M-S结催化剂中,界面的势垒高度为金属与半导体功函数之差,该值是固定不变的。这就导致目前尚缺乏系统的研究与明确的结论,以阐明势垒高度变化如何影响HER,以及遵循何种规律来调控反应过程。这不仅限制了对M-S结析氢机制的深入理解,也在一定程度上阻碍了催化剂性能的进一步优化。

其次,从已有研究来看,无论TMCs作为电子给体还是电子受体,M-S结催化剂的析氢活性均有所增强。然而,TMCs在两类M-S结催化剂中的角色是不同的,其表面电子结构也存在显著差异,因此其析氢行为必然有所不同。但由于两类M-S结催化剂中,TMCs通常是与两种不同的金属构建,这就使得在HER中,难以直接对比研究TMCs分别作为

电子给体与受体时的析氢行为。

再者,对于同一种TMCs,若要构建两类M-S结,目前的普遍做法是与两种金属结合。如果通过杂质掺杂、控制化学组分或改变环境气氛等策略来改变TMCs半导体的导电类型与费米能级位置,从而与同种金属构建出两种类型的M-S结,那么将有助于更好地对比研究TMCs在两类M-S结催化剂中的析氢行为,为M-S结催化剂设计提供更明确的指导。

最后,催化剂的实际应用问题亟待解决。目前研究多集中于实验室规模,而其实际生产还面临诸多挑战。例如,放大催化剂的制备规模会造成颗粒团聚,导致活性位点减少;在工业环境下,催化剂易受电解液杂质、电流密度变化等因素影响而失活。电极放大后,电流密度分布不均,局部电流密度过高或过低均会影响性能;电极与电解液的相互作用更加复杂,杂质易富集导致极化增大。器件放大后,系统集成与兼容性问题突出,电源、电解液循环等系统需匹配。同时,安全性与可靠性要求高,需具备防爆、防腐蚀等性能。因此,催化剂、电极和器件放大后均会面临诸多挑战,需要通过多学科交叉研究和技术创新来解决。

综上所述,TMCs电解水制氢是一个极具前景的研究课题。未来的研究需要继续深入探索TMCs的M-S结效应及其对HER的调控机制,进一步优化催化剂的设计策略,以提升其性能和稳定性,从而满足工业化生产的需求。

参考文献:

- [1] XU Y, WANG C, HUANG Y, *et al.* Recent advances in electrocatalysts for neutral and large-current-density water electrolysis. *Nano Energy*, 2021, **80**: 105545.
- [2] XU Z, WU Z S. Scalable production of high-performance electrocatalysts for electrochemical water splitting at large current densities. *eScience*, 2025, **5(4)**: 100334.
- [3] 李宇明, 徐砚文, 刘红宇, 等. 镍基磷化物的合成及其在电解水制氢中的应用. *化工学报*, 2024, **75(12)**: 4385.
- [4] 陈心悦, 陈彬剑, 毛煜东, 等. 碱性电解水析氢催化剂的研究进展及展望. *化工进展*, 2025, **44(11)**: 6334.
- [5] HU C, LV C, ZENG N, *et al.* Recent advances in Ni-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Energy Technology*, 2023, **11(1)**: 2201048.
- [6] HE H, MAI J H, HU K S, *et al.* Recent advances in electrocatalysts for efficient hydrogen evolution reaction. *Rare Metals*, 2025, **44**: 2208.
- [7] 王红霞, 徐婉怡, 张早校. 可再生电力电解制绿色氢能的发展现状与建议. *化工进展*, 2022, **41(S1)**: 118.
- [8] 张正, 宋凌璐. 电解水制氢技术: 进展、挑战与未来展望. *工程科学学报*, 2025, **47(2)**: 282.
- [9] DOU S, WANG X, WANG S Y, *et al.* Rational design of transition metal-based materials for highly efficient electrocatalysis. *Small Methods*, 2019, **3(1)**: 1800211.

- [10] 张博轩, 崔金星, 李智芳, 等. 非贵金属析氢电催化剂的结构调控研究进展. *化学通报*, 2023, **86(7)**: 784.
- [11] DO H H, TRAN N T, VAN TRAN V. Recent advancements and perspectives in MoO₂-based heterostructures for electrochemical hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, **105**: 234.
- [12] XIONG W, YIN H, WU T, *et al.* Challenges and opportunities of transition metal oxides as electrocatalysts. *Chemistry-A European Journal*, 2023, **29(5)**: e202202872.
- [13] ZHU Y L, LIN Q, ZHONG Y J, *et al.* Metal oxide-based materials as an emerging family of hydrogen evolution electrocatalysts. *Energy & Environmental Science*, 2020, **13**: 3361.
- [14] SHIRAZ H G, CRISPIN X, BERGGREN M. Transition metal sulfides for electrochemical hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46(47)**: 24060.
- [15] GUO Y, PARK T, YI J W, *et al.* Nanoarchitectonics for transition-metal-sulfide-based electrocatalysts for water splitting. *Advanced Materials*, 2019, **31(17)**: 1807134.
- [16] 万凯, 向志朋, 刘文博, 等. 过渡金属硫化物电解水析氢/析氧反应电催化剂研究进展. *科学通报*, 2022, **67(19)**: 2126.
- [17] WANG Z Y, LIU S L, DUAN W, *et al.* Transition metal selenides as catalysts for electrochemical water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, **60**: 1414.
- [18] LI Y, WANG C, ABDUKAYUM A, *et al.* Advances in green hydrogen generation based on MoSe₂ hybrid catalysts. *Electrochimica Acta*, 2024, **503**: 144891.
- [19] 白苗苗, 刘江英, 韩婕, 等. 硒化镍基电催化水裂解催化剂的研究进展. *功能材料*, 2023, **54(11)**: 11050.
- [20] DU M, LI D, LIU S F, *et al.* Transition metal phosphides: a wonder catalyst for electrocatalytic hydrogen production. *Chinese Chemical Letters*, 2023, **34(9)**: 108156.
- [21] DENG R, GUO M, WANG C, *et al.* Recent advances in cobalt phosphide-based materials for electrocatalytic water splitting: from catalytic mechanism and synthesis method to optimization design. *Nano Materials Science*, 2024, **6(2)**: 139.
- [22] ZHANG W Y, GUO R H, YUE Q X, *et al.* High-entropy phosphide bifunctional catalyst: preparation and performance of efficient water splitting. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39(11)**: 1265.
- [23] PENG X, PI C, ZHANG X, *et al.* Recent progress of transition metal nitrides for efficient electrocatalytic water splitting. *Sustainable Energy & Fuels*, 2019, **3(2)**: 366.
- [24] 蒋博龙, 崔艳艳, 史顺杰, 等. 双金属氮化物 NiMoN 析氢催化剂制备及其电解海水析氢性能的研究. *化学学报*, 2022, **80(10)**: 1394.
- [25] JIANG J, QIU Y, DONG H, *et al.* Enhancing hydrogen evolution by heterointerface engineering of Ni/MoN catalysts. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, **686**: 681.
- [26] XU C, HONG Y, LI Z, *et al.* Transition metal-based heterojunctions for alkaline electrocatalytic water splitting. *Coordination Chemistry Reviews*, 2025, **523**: 216287.
- [27] LONG X, MENG J, GU J, *et al.* Interfacial engineering of NiFeP/NiFe-LDH heterojunction for efficient overall water splitting. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2022, **41(4)**: 2204046.
- [28] ZHAO G, JIANG Y, DOU S X, *et al.* Interface engineering of heterostructured electrocatalysts towards efficient alkaline hydrogen electrocatalysis. *Science Bulletin*, 2021, **66(1)**: 85.
- [29] REN X P, LI Q, LING F, *et al.* Construction of MoO₂/MoS₂ heterojunction on carbon nanotubes as high-efficiency electrocatalysts for H₂ production. *CrystEngComm*, 2023, **25**: 5238.
- [30] XU D, ZHANG S N, LI X H, *et al.* Design of the synergistic rectifying interfaces in Mott-Schottky catalysts. *Chemical Reviews*, 2023, **123(1)**: 1.
- [31] ZHANG H M, LI R, MUHAMMAD H, *et al.* Recent progress in Mott-Schottky junction electrocatalysts for the pH-universal hydrogen evolution reaction. *Materials Chemistry Frontiers*, 2024, **8(12)**: 2811.
- [32] TONG Y X, LIU W, LI C M, *et al.* A metal/semiconductor contact induced Mott-Schottky junction for enhancing the electrocatalytic activity of water-splitting catalysts. *Sustainable Energy Fuels*, 2023, **7(1)**: 12.
- [33] QIAO D, YUN S, SUN M, *et al.* 1D/3D trepan-like N-modified carbon confined bimetal carbides and metal cobalt: boosting electron transfer via dual Mott-Schottky heterojunctions triggered built-in electric fields for efficient hydrogen evolution and tri-iodide reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, **334**: 122830.
- [34] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 半导体物理学. 北京: 电子工业出版社, 2017.
- [35] 张伶, 陈红梅, 魏子栋. 过渡金属氧化物催化析氧反应研究进展. *化工学报*, 2020, **71(9)**: 3876.
- [36] SAHOO S, WICKRAMATHILAKA K Y, NJERI E, *et al.* A review on transition metal oxides in catalysis. *Frontiers in Chemistry*, 2024, **12**: 1374878.
- [37] CHEN L, WANG H, TIAN W W, *et al.* Enabling internal electric field in heterogeneous nanosheets to significantly accelerate alkaline hydrogen electrocatalysis. *Small*, 2024, **20(18)**: 2307252.
- [38] LI R, PU Z, ZHOU R, *et al.* In situ controllable construction of Ni@NiO Schottky heterojunctions for electrocatalytic hydrogen evolution. *Journal of Materials Chemistry C*, 2024, **12(46)**: 18849.
- [39] CHEN J, ZHENG J, HE W, *et al.* Self-standing hollow porous Co/a-WO_x nanowire with maximum Mott-Schottky effect for boosting alkaline hydrogen evolution reaction. *Nano Research*, 2023, **16(4)**: 4603.
- [40] LIU M, YANG H, ZHOU Z, *et al.* Homologous heterostructures of Ni/NiFeO Mott-Schottky for alkaline water electrolysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, **12**: 22210.
- [41] PENG L, SU L, YU X, *et al.* Electron redistribution of ruthenium-tungsten oxides Mott-Schottky heterojunction for enhanced hydrogen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, **308**: 121229.
- [42] 何倩倩, 王哲, 孟令佳, 等. 基于过渡金属二硫族化合物析氢催化的研究进展. *高等学校化学学报*, 2021, **42(2)**: 523.
- [43] SUN J, MENG X. Modulating the electronic properties of MoS₂ nanosheets for electrochemical hydrogen production: a review. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, **4(11)**: 11413.
- [44] JIANG L, XIA Y X, LI J J, *et al.* Engineering Mott-Schottky heterojunction Au^{δ+}/1T-MoS_{1.76} electrocatalyst for boosting hydrogen evolution reaction. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, **6(6)**: 3255.
- [45] SUN Z, LIN L, YUAN M W, *et al.* Mott-Schottky heterostructure induce the interfacial electron redistribution of MoS₂ for boosting pH-universal hydrogen evolution with Pt-like activity. *Nano Energy*, 2022, **101**: 107563.
- [46] WAZIR M B, DAUD M, SAFEER S, *et al.* Review on 2D molybdenum diselenide (MoSe₂) and its hybrids for green hydrogen (H₂) generation applications. *ACS Omega*, 2022, **7(20)**: 16856.
- [47] YANG C M, LI X, LIANG Y C. Recent advances in molybdenum diselenide-based electrocatalysts: preparation and application in the hydrogen evolution reaction. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2023, **10(19)**: 5517.
- [48] YANG C, ZHOU L, WANG C, *et al.* Large-scale synthetic Mo@2H-1T-MoSe₂ monolithic electrode for efficient hydrogen evolution in all pH scale ranges and seawater. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, **304**: 120993.
- [49] SONG T, ZHANG Z, ZHAO B, *et al.* Boosting catalytic performance of hierarchical Co/Co_{0.85}Se microspheres via Mott-

- Schottky effect toward triiodide reduction and alkaline hydrogen evolution. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **918**: 165608.
- [50] REN X P, HU Q W, LING F, *et al.* Mott-Schottky heterojunction formation between Co and MoSe₂ on carbon nanotubes towards superior hydrogen evolution. *New Carbon Materials*, 2023, **38(6)**: 1059.
- [51] SHI Y M, ZHANG B. Recent advances in transition metal phosphide nanomaterials: synthesis and applications in hydrogen evolution reaction. *Chemical Society Reviews*, 2016, **45(6)**: 1529.
- [52] 杨博, 吕功煊, 马建泰, 等. 过渡金属磷化物在催化反应中的稳定性. *化学进展*, 2024, **36(7)**: 998.
- [53] LIU Z Y, FENG C, YANG S T, *et al.* 1D/3D dual carbon-supported Mott-Schottky-type Co-Co₂P heterojunctions for pH-universal hydrogen evolution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, **657**: 559.
- [54] WANG Z, WANG S. Constructing built-in electric field to accelerate the asymmetric local charge distribution for efficient alkaline overall water/seawater splitting. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, **352**: 124002.
- [55] XUE Z H, SU H, YU Q Y, *et al.* Janus Co/CoP nanoparticles as efficient Mott-Schottky electrocatalysts for overall water splitting in wide pH range. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7(12)**: 1602355.
- [56] YAN L, CHEN Y H, XIE J C, *et al.* Optimizing heterointerface of NiCoP-Co/MXene with regulated charge distribution via built-in electric field for efficient overall water-splitting. *Rare Metals*, 2025, **44(2)**: 1067.
- [57] 秦睿, 王鹏彦, 林灿, 等. 过渡金属氮化物的活性起源、合成方法及电催化应用. *物理化学学报*, 2021, **37(7)**: 41.
- [58] TANG S, ZHANG Z, XIANG J, *et al.* Recent advances in transition metal nitrides for hydrogen electrocatalysis in alkaline media: from catalyst design to application. *Frontiers in Chemistry*, 2022, **10**: 1073175.
- [59] ZHOU Y M, CHU B X, SUN Z J, *et al.* Surface reconstruction and charge distribution enabling Ni/W₅N₄ Mott-Schottky heterojunction bifunctional electrocatalyst for efficient urea-assisted water electrolysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, **323**: 122168.
- [60] HONG Z Z, XU Z L, WU Z T, *et al.* Construction of core-shell Co-NC@W₂N Schottky heterojunctions for high-efficiency hydrogen evolution reaction. *Applied Surface Science*, 2023, **608**: 155159.
- [61] RUI D, LI J, DU X, *et al.* VFe@Ni/Ni₃N Mott-Schottky heterojunction induced electronic modulation for efficient alkaline water splitting. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2023, **947**: 117763.
- [62] SAKILA K, PAL S, ROY P, *et al.* Surface oxygen vacancy engineering of Cr-doped FeNi₃/NiFe₂O₄ Mott-Schottky heterojunction as efficient electrocatalyst for high current density water oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, **977**: 173393.
- [63] JIANG M M, XU J, CHEN Y J, *et al.* High-efficiency photo-assisted large current-density water splitting with Mott-Schottky heterojunctions. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, **64(3)**: e202415492.
- [64] HUANG Z, CHEN L, ZHANG H, *et al.* Manipulating interfacial charge redistribution in Mott-Schottky electrocatalyst for high-performance water-seawater splitting. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **501**: 157628.
- [65] REN Y, WANG C, DUAN W, *et al.* MoS₂/Ni₃S₂ Schottky heterojunction regulating local charge distribution for efficient urea oxidation and hydrogen evolution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, **628**: 446.
- [66] GU C, ZHOU G Y, YANG J, *et al.* NiS/MoS₂ Mott-Schottky heterojunction-induced local charge redistribution for high-efficiency urea-assisted energy-saving hydrogen production. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **443**: 136321.
- [67] YUN S, GAO Z, YANG T, *et al.* Constructing NiSe₂/MoSe₂ Mott-Schottky heterojunctions onto N-doped brain coral-carbon spheres by phase separation strategies for advanced energy conversion applications. *Advanced Functional Materials*, 2023, **34(17)**: 2314226.
- [68] SUN Y, CAO W, GE X, *et al.* Built-in electric field induced interfacial charge distributions of Ni₂P/NiSe₂ heterojunction for urea-assisted hydrogen evolution reaction. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2023, **10**: 6674.
- [69] QIN M, CHEN L, ZHANG H, *et al.* Achieving highly efficient pH-universal hydrogen evolution by Mott-Schottky heterojunction of Co₂P/Co₄N. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **454**: 14023.