

钌基催化剂的碱性电解水析氢性能研究进展

袁文娟¹, 陈 郑^{2*}

(1. 安徽师范大学 皖江学院, 安徽 芜湖 241000; 2. 安徽师范大学 化学与材料科学学院, 安徽 芜湖 241000)

摘要: 碱性电解水作为极具吸引力的制氢技术, 其阴极析氢反应 (HER) 的性能在很大程度上取决于高效的电催化剂。钌 (Ru) 的价格比铂 (Pt) 低, 且具有与 Pt 近似的金属氢键强度, 比 Pt 具有更高的催化水解离能力, 是近年来碱性电解水制氢领域的研究热点之一。该文概述了碱性介质中析氢的基本原理、影响 Ru 基催化剂性能的因素及调控策略; 将 Ru 基催化剂分为金属态 Ru、Ru 相关化合物和单原子 Ru, 对其进行分类阐述与归纳总结; 各类 Ru 基催化剂通过组分和自身电子结构的调节, 已实现明显超越 Pt/C 的碱性析氢活性和稳定性。最后, 对目前 Ru 基催化剂在碱性电解水析氢的基础研究和工业化应用中存在的问题和挑战进行了讨论。未来 Ru 基催化剂需要深入探索的方向是灵活的低温合成策略、更先进的理论计算和标准化的电化学测量, 高性能 Ru 基催化剂的开发将会助力未来阴离子交换膜电解水制氢技术的工业化和商品化。

关键词: 钌; 电催化剂; 析氢反应; 电解水; 纳米粒子; 单原子

中图分类号: TQ426; TQ116.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 03-0508-13

Research progress of hydrogen evolution reaction performance of ruthenium-based catalysts in alkaline water electrolysis

YUAN Wenjuan¹, CHEN Zheng^{2*}

(1. Wanjiang College, Anhui Normal University, Wuhu 241000, Anhui, China; 2. School of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000, Anhui, China)

Abstract: Alkaline water electrolysis, a highly attractive hydrogen production technology, largely depends on the performance of efficient electrocatalysts for cathodic hydrogen evolution reaction. Catalyst Ru, having a lower price, similar metal hydrogen bond strength, and a stronger water dissociation ability in comparison to Pt, has become one of the research hotspots in the fields of hydrogen production from alkaline water electrolysis. Herein, the basic principle of hydrogen evolution in alkaline media and the factors affecting the performance of Ru-based catalysts as well as the regulation strategies were reviewed. Ru-based catalysts were then summarized from in terms of metallic Ru, Ru related compounds and single atom Ru, with various Ru-based catalysts achieving significantly higher alkaline hydrogen evolution activity and stability than Pt/C through adjustment on the composition and electronic structure. Finally, the existing problems and challenges in the basic research and industrial application of Ru-based electrocatalysts in alkaline water electrolysis for hydrogen evolution were discussed. It was pointed out that the future direction of Ru-based catalyst exploration should focus on flexible low temperature synthesis strategies, more advanced theoretical calculations and standardized electrochemical measurements. The development of high-performance Ru-based catalysts will help the industrialization and commercialization of hydrogen production technology by anion exchange membrane electrolysis in the future.

Key words: ruthenium; electrocatalysts; hydrogen evolution reaction; electrocatalytic water splitting; nanoparticles; single atom

收稿日期: 2024-03-01; 定用日期: 2024-04-01; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240176

基金项目: 安徽省科研编制计划项目 (2022AH052901)

作者简介: 袁文娟 (1989—), 女, 讲师, E-mail: 942920344@qq.com。联系人: 陈 郑 (1991—), 男, 副教授, E-mail: chenzh07@mail.ahnu.edu.cn。

能源是人类社会赖以生存和发展的重要基础, 随着社会的高速发展, 传统化石燃料的大量消耗导致能源危机和环境污染问题, 因此, 迫切需要寻找可持续发展的绿色能源^[1-3]。H₂ 具有燃烧热值高、产物纯净无污染、资源丰富等特点, 是不可再生能源的最佳替代品^[4-6]。根据市场份额, 目前生产 H₂ 的工业方法依次为煤气化、蒸汽甲烷重整和电解水^[7-8]。前 2 种方法是目前状态下制氢的主要方式, 但均存在转化率低、对环境污染严重等缺点^[9]。耦合可再生能源(如太阳能或风能)产生的电力系统实施电解水制氢, 是开发清洁氢能最有效的能源途径之一^[10-11]。然而, 电解水制氢需要强的催化材料来促进动力学速度很慢的水解离, 从而提高反应速率。碱性电解具有操作易实现、设备费用低和寿命长的特点, 是目前工业上应用最多的技术^[12]。因此, 未来研究的重点是制备高效碱性电解水制氢催化剂, 以降低反应能耗、提高经济效益。

贵金属铂(Pt)和铱(Ir)具有优异的性能, 但昂贵的价格和稀缺性限制了其大规模应用^[13-14]。根据典型的 Sabatier 原理, Pt 具有最适宜的金属氢键强度, 因而表现出最佳的析氢反应(HER)性能^[15]。然而, 单凭这一原理却无法解释其在碱性介质中的 HER 活性要比在酸性介质中差 2~3 个数量级的现象。LI 等^[16]研究发现, 在碱性介质中活性 H 的产生需要克服 1 个额外的水解离能垒, 而水解离的能垒是限制 Pt 基催化剂在碱性条件下的 HER 反应速率的关键因素。碱性液体电解槽技术由于其各部件的整体成本较低, 已被商业化应用^[17]。因此, 亟需开发碱性介质中高 HER 性能且成本低廉的金属催化剂。钌(Ru)价格仅约为 Pt 的 1/3, 其水解离能力及对羟基的化学吸附能力均较强, 许多 Ru 基催化剂在碱性介质下表现出比 Pt 更好的性能^[18-19]。因此, Ru 基 HER 催化剂已得到广泛研究, 并有望取代 Pt 基 HER 催化剂。

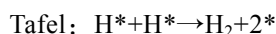
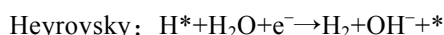
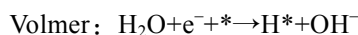
虽然 Ru 基 HER 催化剂显示出巨大的潜力, 但其研究和工业应用仍处于起步阶段, Ru 基催化剂的 HER 性能仍有不少改进的空间和巨大的潜力。近年来, 已有一些关于 Ru 基 HER 催化剂的综述^[20-25], 但对碱性介质中 Ru 基 HER 催化剂性能优化的认识还需更深入, 需更加深入理解 HER 的机理和金属特性来指导开发更先进的 Ru 基催化剂。因此, 有必要总结目前 Ru 基 HER 催化剂的研究成果, 寻找进一步提高 Ru 基催化剂 HER 性能的有效途径。

本文拟综述近年来 Ru 基催化剂在碱性介质中析氢性能的研究进展。简要介绍 HER 的基本原理, 阐述影响 Ru 基催化剂性能的因素及调控策略。将 Ru 基催化剂分为金属态 Ru、Ru 相关化合物和 Ru

单原子(Ru SAs)进行归纳。最后, 对目前存在的问题和挑战进行讨论, 以期为未来的 Ru 基催化剂的设计和制备提供参考。

1 碱性介质中 HER 的机理

HER 发生在电解池中的阴极处。通常, 反应过程包括 Volmer、Heyrovsky、Tafel 3 个基本步骤^[26-27]。在碱性介质中 HER 的机理如下所示:



其中, H* 为电化学吸附的 H 原子, * 为活性位点。通过计算 Tafel 斜率, HER 的析氢机理可分为 Volmer-Heyrovsky 或 Volmer-Tafel 路径。在碱性条件下, 获得 H* 需要额外的能量先解离水分子, 从而导致碱性 HER 的动力学速率较慢。在碱性介质中, 由于水解离的能垒高, 反应速率通常比在酸性介质中要慢 2~3 个数量级^[28]。然而, 催化剂和反应装置的稳定性和腐蚀问题是酸性介质下无法回避的主要挑战, 因此, 改善碱性介质中的水解动力学已成为当前研究的主要方向。

2 影响 Ru 基催化剂性能的因素及调控策略

根据以上机理, 尽管 HER 只产生 H₂, 但其涉及多个反应步骤, 包括吸附-活化-解吸过程。在碱性介质中, 除了 H* 结合形成 H₂ 的步骤外, 水的吸附、活化、裂解和—OH 的传输等过程, 都会显著影响 Ru 基催化剂电催化 HER 的性能。优化这些反应中间体与 Ru 表面之间的结合能, 是 Ru 基催化剂调控和性能改善的根本。优化方法包括改变催化剂的组成、结构或表面性质, 为中间体创造更有利的吸附位点^[24]。控制中间体的表面覆盖率及最大限度地减少竞争反应(如解吸或过氧化), 是提升 Ru 基催化剂 HER 性能的关键。

2.1 Ru 基催化剂 H 吸附自由能 (ΔG_{H^*}) 的调控

H* 的形成和脱附过程决定了 HER 的机理和速率, H* 在催化剂表面的吸附和脱附能力可利用密度泛函理论(DFT)计算 H* 的 ΔG_{H^*} 来评估^[29]。如图 1 所示, Pt 位于氢吸附自由能火山图的中心, 具有最佳的 M—H 结合能(M 代表金属), 因而在酸性电解质中具有无可比拟的析氢性能。根据实验结果和 DFT 计算, Ru 的 M—H 键略弱于 Pt, 金属态 Ru 的酸性 HER 性能还有待进一步提高^[30-31]。Pt 的外电子构型为 [Xe] 4f¹⁴5d⁹6s¹, Ru 的外电子构型为 [Kr] 4d⁷5s¹。Pt 最外层有 2 个未成对的电子, 而 Ru 有 4 个未成对电子。因此, Ru 在费米能级 (E_f) 以上的空轨道

的态密度比 Pt 大, 导致在催化过程中对反应中间体的吸附更强。面心立方晶格 (*fcc*) Pt(111)和密排六方晶格 (*hcp*) Ru(0001)表面的 *d* 带中心 (分别为 Pt 和 Ru 最稳定的面) 进一步证实了这些假设。Pt 的 *d* 带中心约为 -2.25 eV, Ru 为 -1.41 eV^[32], 验证了 Ru 对中间体的吸附比 Pt 更强。为了使 Ru 表现出类 Pt 的 H 吸附特性, 将电子注入 Ru 的空轨道是可行的, 从而削弱 Ru—H 键并促进 H*的解离^[33]。基于上述结论, 可采用合金化、构建异质结、掺杂、与载体结合等多种策略来控制 H 的吸附自由能, 提高 HER 性能^[23]。

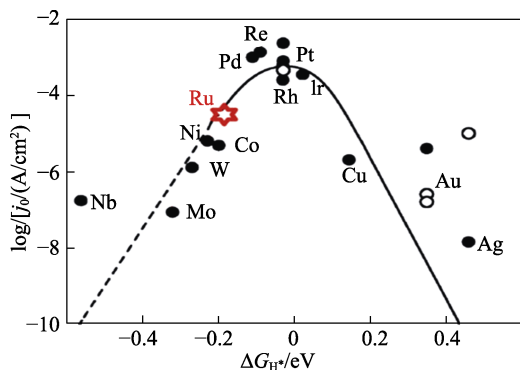


图 1 不同金属催化剂在 HER 中的 ΔG_{H^*} 火山图^[30-31]

Fig. 1 Volcano plot of ΔG_{H^*} of different metal catalysts in HER^[30-31]

2.2 Ru 对水吸附和活化的调控

在典型的电催化 HER 催化剂中, 水分子解离的能垒通常高于 H 解吸的能垒, 是中性/碱性 HER 中的速率限制步骤。一般来说, 当水分子强烈吸附在活性位点上时, 它们更有可能断裂。这是因为, 水分子与活性位点之间的强电子相互作用, 削弱了水分子 H—O 键内的电子相互作用, 从而增加了水解离的可能性^[34]。通常, 水在过渡金属催化剂表面上的吸附构型涉及水分子中的 O 原子与金属位点的结合。吸附主要通过 O 原子上的孤对电子与金属中的空轨道的配位发生。此外, 催化剂中可用于水配位的空轨道的丰度和类型与水的吸附和解离直接相关。这些信息为 HER 催化剂中水吸附—活化位点的合理设计提供了基础。若要改善水的吸附和解离性能, 在催化剂表面引入过渡金属是有效的策略, 许多材料在中性/碱性 HER 中显示出前景^[35]。

2.3 Ru 对于—OH 物种吸附和覆盖率的调控

大多数 HER 催化剂主要是根据其与水 and H*物种的内在相互作用来设计的, 而—OH 物种的吸附和解吸过程通常被忽略。Ru 具有良好的水离解能力, 而产生的—OH 物种吸附也非常强。活性位点与—OH 物种之间强的结合能抑制了—OH 物种的转移, 并限制了其整体的 HER 活性^[36]。因此, 设计适宜的 HER 催化剂以减轻活性位点与—OH 物种之间的强烈吸附是至关重要的。—OH 物种吸附和脱附

过程涉及碱性 HER 的 Volmer 和 Heyrovsky 步骤, 可以由具有不同氧亲和力的过渡金属来调节。因此, 通过设计具有多功能组分 (金属 Ru 和过渡金属氧化物) 的复合 Ru 基电催化剂, 调节催化剂与同时参与碱性 HER 的所有相关吸附质 (水、H*和—OH 物种) 之间的相互作用, 可以协同改善反应动力学, 以实现高效的碱性 HER^[37]。

为克服缓慢的碱性 HER 动力学, 高效的 Ru 基 HER 催化剂应根据以下原则进行设计: 低的水解离能和适当的 H 结合能及—OH 结合能, 单组分电催化剂很难同时满足这些固有的功能要求, 由不同功能组分组成的复合电催化剂可同时调节水离解动力学、H*和—OH 物种的吸附和解吸能力, 有利于碱性 HER 过程。

3 在碱性介质中 Ru 基电催化剂的研究进展

与 Pt 相比, Ru 具有相对较低的成本和类似的固有催化性能, 已成为电催化析氢的研究热点。Ru 基催化剂可分为不同的类别, 包括金属态 Ru、Ru 相关化合物和 Ru SAs。

3.1 金属态 Ru

3.1.1 Ru 纳米粒子 (Ru NPs)

在碳、碳基复合材料、金属、半金属材料等载体上锚定的 Ru NPs 具有优异的性能^[38-41]。控制载体的形貌、尺寸、组成和电子结构, 可设计和制备出更先进的催化剂。理想的载体通常具备以下特性: 较大的比表面积以暴露更多的活性中心^[19,42], 金属与载体之间的强相互作用以均匀分散 Ru NPs^[43], 良好的导电性以加速电子传输^[44], 以及在电解液中的优异抗腐蚀性。

在碳或碳基复合材料上锚定的 Ru NPs 由于可调节的形貌和良好的导电性而备受关注^[43-44]。LI 等^[43]通过机械化学辅助合成法制备出 Ru NPs 均匀锚定在羧酸功能化石墨烯纳米片上的催化剂 (Ru@GnP), 是将市售的大量石墨在干冰存在下球磨成边缘羧酸化的石墨烯纳米片 (CGnP), CGnP 作为载体具有大的比表面积和良好的导电性, 边缘丰富的羧酸基团有利于锚定超小尺寸 (~ 2 nm) 的 Ru NPs。该催化剂在 10 mA/cm² 时的过电位为 22 mV, Tafel 斜率为 28 mV/dec, 析氢性能优越。WU 等^[45]通过缺陷工程和应力工程的共同调控, 开发出高效的 Ru 基催化剂 (V-S-Ru/C, V 代表缺陷, S 代表应力), 通过一步高温热解聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 保护的 Ru 配合物, 形成了 Ru NPs 与扭曲石墨化碳的异质结复合催化剂。通过 SEM、TEM、HRTEM、球差高角环形暗场扫描透射电镜图像 (AC-HAADF-STEM) 和 XRD 表征发现, 得到的超细 Ru NPs 粒径均匀

(~ 2.5 nm), 并含有一些空位或未占据的位点。扭曲石墨化碳层通过对 Ru NPs 施加压应力, 导致 Ru NPs 部分晶格畸变。DFT 研究显示, Ru/C 异质结的 d 带中心随着压应力和空位的增加而上升, 如图 2 所示。V-S-Ru/C 在碱性介质中具有优异的 HER 活性, 10 mA/cm^2 时的过电位为 21 mV , 在 100 mV 过电位下的质量活性是商业 Pt/C 催化剂的 35.6 倍。

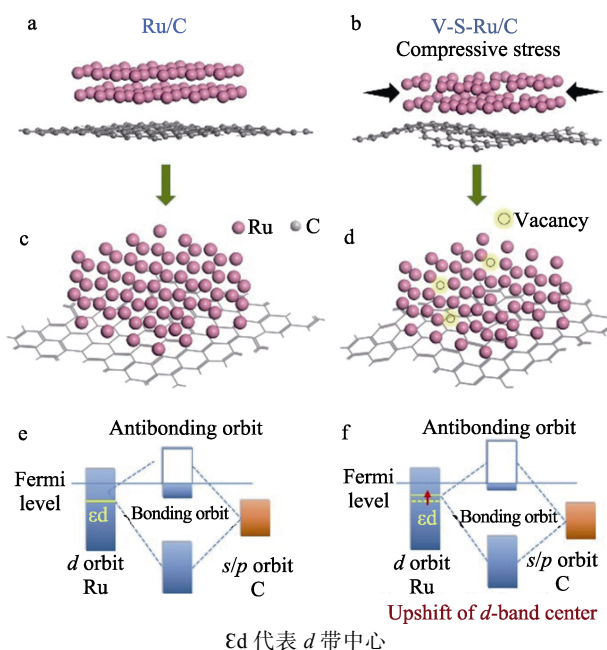


图 2 不同 Ru 基催化剂的模型图和 d 带中心偏移示意图^[45]
Fig. 2 Model diagrams of different Ru-based catalysts and the illustration of d band center shift^[45]

为使比表面积最大化, 从而暴露出更多的活性位点, 设计和制备了基于碳纳米管、碳纳米线和纳米多孔碳等大比表面积的碳材料作为载体的催化剂。如 WU 等^[41]采用 L-3,4-二羟基苯丙氨酸(L-dopa)自聚合氧化反应和不同高温退火相结合的方法, 制备了碳纳米管负载不同尺寸的 Ru NPs 催化剂(cnts@NC-Ru)。电化学测试结果表明, 700°C 高温退火制备的 cnts@NC-Ru 催化剂性能良好。DFT 计算结果表明, 小尺寸 Ru NPs 具有丰富的活性位点, 并且水在小尺寸 Ru NPs(110)晶面的解离比其他晶面容易, 同时, 小尺寸 Ru NPs(111)晶面有利于 HER 的 Tafel 步骤。Ru NPs 上(110)和(111)晶面之间的协同作用有助于实现 HER 性能。金属有机骨架(MOF)衍生物作为典型的碳载体, 具有大的比表面积和可调孔隙率, 已用于制备 Ru NPs 基催化剂^[19,46-47]。QIU 等^[19]开发了双金属 MOF(CuRu-MOF)模板, 合成了高暴露的超细 Ru NPs 锚定在分层多孔碳网络上的催化剂(Ru-HPC)。MOF 衍生的 Ru-HPC 催化剂具有 Ru NPs 粒径小、比表面积大($461.77 \text{ m}^2/\text{g}$)、孔隙度丰富和活性位点密度高等优势, 在碱性条件下表现出优异的析氢性能, 25 mA/cm^2 时的过电位

仅为 22.7 mV 。PENG 等^[42]以 SiO_2 球为牺牲模板, 设计与制备了新型的包裹在碳壳中的 Ru NPs 电催化剂(HCRNs)。HCRNs 中具有较大比表面积($288 \text{ m}^2/\text{g}$)的空心碳球支架, 可防止 Ru NPs 聚集, 而且具有良好的结构稳定性和电化学稳定性。

在碳载体中引入杂原子(N、P、S 和 B)^[48-51]可以修饰配位 Ru 原子的环境, 进一步改变其电子结构, 从而提高 Ru 物种的性能。对于氮掺杂碳(NC)材料, N 原子的来源通常来自“外源性 N”和“包含性 N”。“外源性 N”主要是在制备过程中通过在碳源中引入额外的含 N 前驱体来形成 NC 材料。例如: MAHMOOD 等^[52]报道了六氨基苯(HAB)和环己六酮(HKH)在 *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中反应形成 C_2N 骨架, 再以 RuCl_3 作为 Ru 前驱体, 经过缩聚反应后, 由 NaBH_4 还原得到 Ru NPs[平均直径约(1.6 ± 0.5) nm], 粒子均匀分散于 C_2N 层间($\text{Ru}@C_2\text{N}$)。Ru@ C_2N 催化剂具有较高的转化频率、较小的过电位以及优异的稳定性。通过外推 Tafel 图, 得到 Ru@ C_2N 的交换电流密度为 1.9 mA/cm^2 , 其甚至高于 Pt/C (1.5 mA/cm^2), 表明其具有优异的本征电催化活性。通过 DFT 计算, 进一步研究了 Ru@ C_2N 具有优异 HER 性能的原因。当 Ru_{55} (Ru NPs 在 C_2N 上的模型, 55 为 Ru 原子数)稳定在 C_2N 的空穴中时, 对水的强吸引力会增加 Ru NPs 对水的捕获率, 更容易将水解离成 H^* 和 $-\text{OH}$, 提供更快的质子供应, 这有助于克服强 $-\text{OH}$ 结合导致的 Volmer 反应效率损失。

然而, “外源性 N”不可避免会在碳载体中分布不均匀, 甚至有时会阻塞金属中心的活性位点^[43]或破坏碳骨架的共轭结构, 导致催化活性降低。因此, 采用含有 C 和 N 元素的前驱体, 即“包含性 N”, 如掺氮的氧化石墨烯(GO)^[48,53-54]、掺氮的碳量子点(CQDs)^[38,44,55]和其他含氮的碳材料^[56]来改善 Ru NPs 的分散性。JU 等^[56]报道了在三嗪环掺杂碳(triNC)上均匀负载 Ru NPs 的催化剂(Ru/triNC), 该催化剂的合成是以四氰喹诺二甲烷(TCNQ)为原料, 同时作为碳氮源, 采用离子热策略获得了 triNC 载体, 再通过浸渍和热还原把 Ru NPs 负载到 triNC 载体上, 如图 3 所示。由于三嗪环在碳基体中的掺杂改变了碳载体的费米能级位置和功函数, 使 triNC 成为比 NC 和纯 C 更好的电子受体。电子从 Ru 到碳载体的转移减弱了活性 H 的吸附强度, 从而加速了活性 H 的脱附过程。DFT 计算证明, 该催化剂中 Ru 表面具有适中的 H 吸附能和较强的水解离能力, 因此在碱性介质中展现出较好的 HER 活性, 10 mA/cm^2 时的过电位仅为 2 mV , Tafel 斜率为 32.1 mV/dec 。

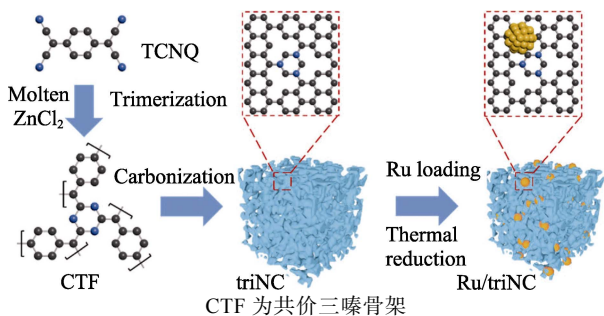


图 3 Ru/triNC 合成示意图, 黑色、蓝色和橙色球体分别代表 C、N 和 Ru 原子^[56]

Fig. 3 Schematic illustration of synthesis of Ru/triNC, black, blue, and orange spheres represent C, N, and Ru atoms, respectively^[56]

此外, LI 等^[55]报道了以银杏叶为原料同时作为碳氮源, 利用水热法制备出掺杂氮的 CQDs, 再经过水热与热解相结合的方法, 制备出廉价高效的 CQDs 负载 Ru NPs 催化剂 (Ru@CQDs), 如图 4 所示。由于 CQDs 和 Ru 界面处存在电荷转移现象, 电子从 Ru NPs 转移到 CQDs, 导致 CQDs 的电子富集和 Ru 的空穴富集, 富集空穴的 Ru 成为高活性的催化中心。理论计算表明, Ru 和 N 掺杂的 CQDs 之间的电子转移作用增强了水分子的吸附和解离, 从而极大地增强了 Ru NPs 的 HER 活性。CQDs 负载 Ru NPs 的独特纳米结构不仅避免了 Ru NPs 的聚集, 而且保证了催化剂在长期运行中的耐久性。在 10000 次循环伏安 (CV) 循环后, 480 °C 制备的 Ru@CQDs 480 催化剂在 10 mA/cm² 时的过电位仅增加了 4 mV。

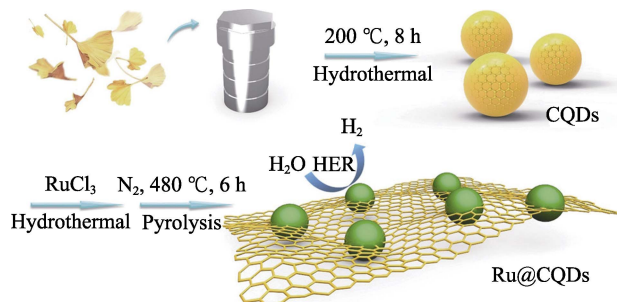


图 4 Ru@CQDs480 电催化剂的合成示意图^[55]

Fig. 4 Schematic illustration of synthesis of Ru@CQDs480 electrocatalyst^[55]

Ru NPs 和金属/半金属载体之间的强电子相互作用也用来提高 Ru NPs 的 HER 固有活性^[40,57-58]。ZHANG 等^[40]先将 W₁₈O₄₉ 纳米线 (NW)、尿素和 RuCl₃ 混合均匀, 形成粉末混合物; 接着, 将粉末混合物加热至 500 °C 并保温 10 min, 随后在 800 °C 下退火 6 h, 得到了超细 Ru NPs 锚定在氮氧化钨 (WNO) 纳米线的表面, 并包覆氮掺杂碳材料的一种电缆状的复合催化剂 (Ru/WNO@C), 研究发现, 在高温热解过程中, 尿素在 W₁₈O₄₉ 纳米线表面聚合并原位形成氮掺杂碳层, 同时其热解释放出 NH₃, 使 W₁₈O₄₉ 纳米线发生部分氮化反应; 此外, 尿素不

仅提供氮源和碳源, 还可防止 WNO 纳米线的团聚。一维 WNO 纳米线提供了丰富的锚定位点, 从而形成高度分散的 Ru NPs, 最大限度地提高了复合催化剂的质量活性。并且外源性氮掺杂碳层可以提高催化剂的电导率和催化稳定性, 还能促进 H⁺ 的传质过程。进一步研究表明, Ru 和 WNO 的界面附近电荷密度增加, 表明 Ru 和 WNO 之间具有很强的电子转移作用, 这种界面附近的电子富集对促进电子转移起重要作用, 并进一步降低了水分子解离的势垒。此外, CeO₂^[58] 和 Ag^[57] 等也可作为 Ru NPs 的载体, 用于制备先进的 HER 电催化剂。

3.1.2 Ru 的合金

研究证明, Ru 与其他元素的合金化可以增加活性位点的密度, 形成杂原子键以优化表面化学组成和电子结构, 从而促使电荷重新分配, 提高催化剂的 HER 性能。以下将介绍 Ru 基合金催化剂在 HER 中的应用进展。

3.1.2.1 Ru 与贵金属的合金

金属 Ru 对水分子具有良好的吸附能力, 但对 H 的吸附太强, 导致其碱性 HER 催化性能较差。通过在金属基体中溶质 Ru 和基质之间的相互作用, 可改变它们的电子结构, 从而获得对中间产物合适的吸附能, 进而获得良好的催化性能。例如: CHEN 等^[59]利用脉冲激光液相烧蚀术 (PLAL) 合成了 RuAu 合金。电化学测试表明, RuAu-0.2 (0.2 代表合成该催化剂时使用的 HAuCl₄ 浓度为 0.2 mmol/L) 合金具有很高的稳定性和优异的催化活性, 单位活性位点的催化活性是 Pt/C 催化剂的 3 倍。实验数据和理论计算表明, RuAu-0.2 合金通过接力催化加速碱性介质中的 HER, 即 Ru 原子捕获并解离水分子, Au 原子吸收质子并促进 H₂ 的形成, 从而实现了 RuAu-0.2 合金在碱性介质中 HER 的超低过电位, 10 mA/cm² 时的过电位仅为 24 mV。

HUANG 等^[60]采用快速微波辅助乙二醇还原法, 制备了 N 掺杂多孔碳十二面体包裹的 RuPd 合金纳米颗粒 (Ru_xPd_{1-x}@NPC)。通过改变 Ru 与 Pd 的比例, 得到的 Ru_{0.7}Pd_{0.3}@NPC 在碱性条件下表现出最好的 HER 活性。Ru_xPd_{1-x}@NPC 的分级多孔结构和大的比表面积有利于促进电子传输和传质, 并提供丰富的电催化活性位点。XPS 结果表明, 合金化后 Ru 和 Pd 的电子结构发生了变化。合金化策略可通过有效的电子相互作用来调节 Ru 基催化剂的电子结构, 从而调节 HER 的活性。同时, N 掺杂的多孔碳不仅用作锚定活性贵金属纳米颗粒的载体, 还改变了纳米颗粒的配位环境, 从而加速了活性金属的析氢。

3.1.2.2 Ru 与非贵金属的合金

Ru 和非贵金属之间构建合金, 特别是 3d 或 4d

过渡金属, 如 Ni^[61], Co^[62], Cu^[63]和 Mo^[64], 不仅可以降低催化剂的成本, 还可以保持与 Pt 相当甚至优于 Pt 的良好电催化性能。优异的催化活性源于合金化过程中活性金属中心电子结构的优化, 从而调节对 H* 的吸附能以提高电催化活性。LIU 等^[65]以廉价、低毒的氮掺杂的 CQDs 为碳氮源, 通过水热与煅烧过程, 制备出高效稳定的 Ru—M (M=Ni、Mn、Cu) 双金属纳米颗粒和 CQDs 杂化物复合材料催化剂 (RuM/CQDs), 用于全 pH 下电解水产氢。RuNi/CQDs 在所有 pH 下均表现出优异的 HER 性能。理论计算表明, 过渡金属 (Ni 等) 掺杂会适当削弱 Ru 原子表面附近的氢吸附能, 并促进电子转移, 从而提高 HER 性能。RuNi/CQDs 优异的稳定性源于载体与金属 (RuNi) 之间的协同作用, Ru 的 d 轨道与 CQDs 的表面官能团之间的强配位相互作用成功地锚定了 RuNi NPs, 有利于将 RuNi NPs 限制在 CQDs 周围, 并阻止其聚集和迁移, 从而有效地提高了 RuNi NPs 在电催化过程中的稳定性。

将金属 Ru 纳米颗粒包括 Ru 基纳米合金分散到碳材料中, 可提高导电性, 同时增强电子转移。氮

掺杂碳不仅是负载超小型 Ru 基纳米颗粒的有益选择, 还可以保护其在电化学操作过程中免受流失和聚集。此外, 由于应变和配体效应, 将 Ru 与其他金属, 特别是低成本和地球中丰产的过渡金属合金化, 是调整 Ru 电子结构, 从而实现 Ru—H 结合能调控的另一种有效方法。

3.2 Ru 基化合物

除金属 Ru 基催化剂外, 氧化钌 (RuO₂)、磷化钌、硫化钌、硒化钌等相关 Ru 基化合物也具有优异的 HER 性能和高耐久性, 这引起了人们极大的研究兴趣^[66-69]。化合物的形成可以通过修饰金属 Ru 的电子结构来削弱 Ru—H 键, 进而达到提高催化活性的目的。本节将综述氧化钌、磷化钌、硫化钌和硒化钌相关的一些重要研究成果。

3.2.1 RuO₂

RuO₂ 在 HER 中的应用和研究不如其在析氧反应 (OER) 中的多。LIU 等^[66]通过简单的湿化学法制备了在泡沫镍 (NF) 上垂直排列的由 RuO₂ 和 NiO 强耦合的纳米颗粒所组成的复合多孔纳米片阵列催化剂 RuO₂/NiO/NF, 如图 5 所示。

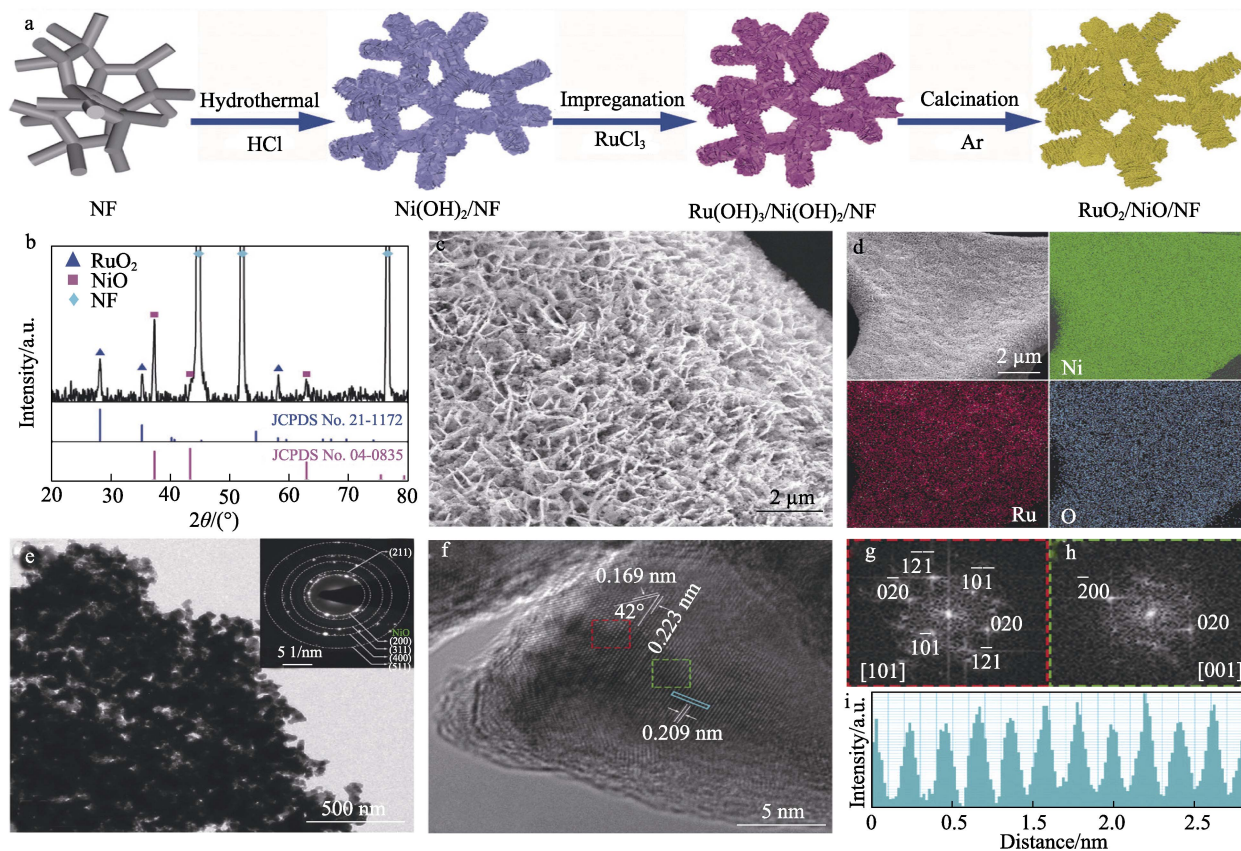


图 5 分层 RuO₂/NiO/NF 的制备工艺示意图 (a)、XRD 谱图 (b)、SEM 图 (c) 及 Ni、Ru、O 在 RuO₂/NiO/NF 上的元素映射图 (d)、TEM 图 (插入图显示相应的选区电子衍射) (e); RuO₂/NiO 的 HRTEM 图 (f)、快速傅里叶变换 (FFT) 图案 (g、h), 图 5f 中所选区域对应的晶格间距 (i)^[66]

Fig. 5 Schematic illustration for the fabrication process of hierarchical RuO₂/NiO/NF (a), XRD pattern (b), SEM image (c), and element mapping of Ni, Ru, O on RuO₂/NiO/NF (d), TEM image (inset in panel showing the corresponding selected area electron diffraction) (e); HRTEM image of RuO₂/NiO (f), fast Fourier transform (FFT) patterns (g, h), lattice spacing corresponding to the selected areas in figure 5f (i)^[66]

$\text{RuO}_2/\text{NiO}/\text{NF}$ 由于具有高导电性的三维 NF 基底、 RuO_2 以及 NF 与 RuO_2/NiO 纳米片阵列之间的强相互作用而具有良好的导电性。互连的 RuO_2/NiO 纳米颗粒构建的纳米片阵列不但有利于暴露丰富的活性位点, 并且这种多孔垂直排列的纳米片阵列也可以使电解质完全渗透到活性位点, 并促进生成气泡的释放, 促进传质, 进而改善反应动力学。NiO 与 RuO_2 的偶联通过双功能相互作用增强了碱性 HER 活性, 其中 NiO 促进水分子的解离, 而附近 RuO_2 衍生的 Ru 促进 H 的吸附和重组为 H_2 分子。

3.2.2 磷化钌

磷化钌中 Ru 原子的电子被电负性高的 P 原子吸引, 形成带负电的 P 原子可以作为质子载体, 进而促进 HER 过程中 H_2 的释放。由于强金属—氢键诱导效应, 磷化钌可以防止吸附的 H 原子覆盖活性位点。为进一步降低 Ru 含量而节约制备成本, 同时在较宽的 pH 范围内保持较高的 HER 活性, 可结合磷化钌与低成本的过渡金属材料来开发先进的 HER 催化剂。JIANG 等^[67]以 Ru 和钨盐为前驱体, 通过简单的水热反应, 在 Ar 气氛下热解, 合成了分散在 N、P 共掺杂碳 (NPC) 衬底上的 Ru_2P 和 WO_3 纳米颗粒的复合材料 ($\text{Ru}_2\text{P}/\text{WO}_3@\text{NPC}$)。实验结果结合 DFT 计算表明, $\text{Ru}_2\text{P}/\text{WO}_3@\text{NPC}$ 中的电子密度重新分布是通过 NPC 向 $\text{Ru}_2\text{P}/\text{WO}_3$ 和 Ru_2P 向 WO_3 的电子转移实现的。NPC 作为 $\text{Ru}_2\text{P}/\text{WO}_3$ 的载体, 不仅可以防止纳米粒子的团聚, 而且为 $\text{Ru}_2\text{P}/\text{WO}_3$ 提供了电子, 有利于促进水的解离。 $\text{Ru}_2\text{P}/\text{WO}_3$ 的异质结构使 WO_3 富电子和 Ru_2P 缺电子, 其中, W 活性位点促进了水的解离, Ru 活性位点促进了 H 的脱附。因此, $\text{Ru}_2\text{P}/\text{WO}_3$ 异质结构与 NPC 衬底之间的协同作用使催化剂具有出色的活性和优异的耐久性, $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时的过电位为 15 mV , 在 5000 次 CV 循环后, 仅增加了约 2 mV 。

3.2.3 Ru 的硫化化合物

与磷化物类似, 硫化物和硒化物可以用来优化电子结构, 从而提高 Ru 基催化剂对 HER 的本征催化活性。YU 等^[68]采用溶剂热硫化和热退火相结合的策略制备了球形 RuS_2 在硫掺杂还原氧化石墨烯 (rGO) 上的杂化材料 ($\text{s-RuS}_2/\text{S-rGO}$)。高 HER 性能主要归功于 RuS_2 , DFT 计算也表明, RuS_2 和 Pt 之间具有相似的水解离能力和 ΔG_{H^*} 。此外, 与 GO 的原位杂化不但有助于增强电子传导, 增加比表面积, 还使得 RuS_2 和硫掺杂石墨烯基体之间产生强耦合相互作用, 更进一步地提高了 HER 活性。WANG 等^[69]以 TiO_2 纳米管阵列 (TNA) 为载体, 通过简单的水热反应在 TNA 上沉积出 $\text{Ru}_{0.33}\text{Se}$ 纳米粒子, 最终得到 $\text{Ru}_{0.33}\text{Se}@\text{TNA}$ 复合催化剂, 如图 6 所示。

由于 TNA 具有较大的比表面积和特定的电荷传输通道, 所以 $\text{Ru}_{0.33}\text{Se}$ 纳米粒子负载在其上可以有效抑制纳米粒子间的团聚, 从而暴露出更多的活性位点、降低电荷传输阻力, 提高了材料的电催化活性。因此, $\text{Ru}_{0.33}\text{Se}@\text{TNA}$ 作为析氢电极, 在碱性介质中表现出优异的电催化活性和稳定性, $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时的过电位为 57 mV , 在 1000 次 CV 循环后的极化曲线与原始曲线几乎相同。

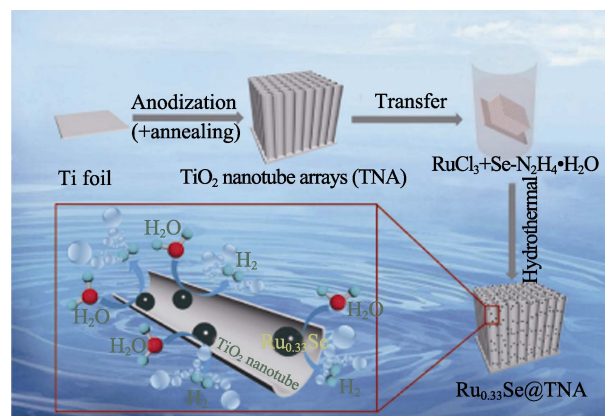


图 6 $\text{Ru}_{0.33}\text{Se}@\text{TNA}$ 杂化催化剂合成工艺示意图^[69]
Fig. 6 Schematic illustration of synthetic process of $\text{Ru}_{0.33}\text{Se}@\text{TNA}$ hybrid catalyst^[69]

Ru 的进一步氧化、磷化和硫化等处理将产生比金属催化剂具有更高稳定性的优异电催化剂。而 RuO_2 相对较差的导电性是进一步提高其性能的一大障碍。除了与碳材料相结合外, 其他从本质上提高 Ru 氧化物导电性的策略也是非常可取的。至于磷化钌和钌的硫化化合物, 需要更详细和系统的研究来阐明其催化趋势的一般原理及其潜在原因。

3.3 Ru SAs

与金属纳米粒子相比, 单原子 (SACs) 催化剂具有最大的原子利用效率、不饱和的分离活性位点^[18,70-71], 是近年来研究的热点。Ru SAs 作为活性中心原子分布在各种载体材料中, 表现出优异的 HER 性能^[71-73]。近年来, 已报道了多种用于锚定 Ru SAs 的载体, 如过渡金属硫化化合物 (TMCs)^[71,74-75]、过渡金属磷化物 (TMPs)^[76-78]、碳材料^[79-83]、过渡金属基层状金属氢氧化物 (LMHs)^[84-85]、二维过渡金属碳氮化物 (MXenes)^[86-87]、MOF^[88]等。根据上述载体的不同类别, 下面将总结用于 HER 的 Ru SAs 催化剂的最新进展。

Ru SAs 位点与载体之间的协同作用有利于 HER 性能的提高。因此, 成本低、易于合成且具有高内在催化活性的 TMCs 是很有前途的载体^[89]。作为典型的 TMCs 材料之一, MoS_2 负载 Ru SAs 的材料得到了广泛的研究。JIANG 等^[75]通过化学气相沉积和化学蚀刻法合成了具有三维双连续纳米孔结构

和纳米管状韧带的纳米多孔 MoS_2 (np- MoS_2), 然后, 在 MoS_2 的基面上引入孤立的 Ru 原子, 并形成硫空位, 通过自发还原合成纳米多孔 MoS_2 基 Ru SAs 催化剂 (Ru/np- MoS_2)。通过理论分析、电化学实验和原位技术发现, 应变效应放大了单原子 Ru 位点与硫空位之间的协同效应, 增强了硫空位中 OH^- 和水的积累。同时, Ru/np- MoS_2 的弯曲应变能有效地调节 Ru SAs 物种的电子结构, 从而更有效地催化水的解离和促进 H—H 的偶联。因此, Ru/np- MoS_2 在碱性介质中具有较好的 HER 活性。

TMPs 是近年来出现的具有代表性的低成本 HER 电催化剂, 其作为 Ru SAs 的载体也引起了广泛的关注。HE 等^[78]通过环氧丙烷介导的碱化沉淀法制备富镍空位的氢氧化镍 [V-Ni(OH)₂], 再通过简单的浸渍法, 用 V-Ni(OH)₂ 中的 Ni 空位来锚定 Ru^{3+} , 后续再通过磷化处理, 获得含高载量 Ru SAs 的 Ni_5P_4 纳米颗粒催化剂 (Ni_5P_4 -Ru)。光谱分析结合 DFT 计算表明, 引入的 Ru SAs 位点会引起局域结构的极化, 使 Ru SAs 位点具有更高的电子密度, 优化了水分子的解离过程。局域结构极化通过优化 ΔG_{H^*} , 进一步实现有利的 H 吸附过程, 从而促进 HER。上述研究表明, 适当的结构调节和活性位点整合设计将有利于获得高效电催化剂。

由于碳材料成本低、导电性好、耐腐蚀性能好, 因此被广泛用作 Ru SAs 的载体。碳材料的电子结构可以很容易地通过掺杂杂原子 (N、P、S、B 等) 来调节。因此, Ru SAs 通常与这些杂原子结合而稳定在碳材料上。如 YU 等^[83]用模板法以硼酸作为载体前体合成酚醛树脂球, 然后在 900 °C 氩气中直接热解得到硼掺杂碳球 (BMCS), 再通过光活化在常温常压下合成了一种高稳定性的 Ru SAs 电催化剂 (Ru-N/BC)。含 N 配体和 B 掺杂碳载体的共同作用稳定了碳基体内紧挨着 B/N 共掺杂对的 Ru—N 中心的活性 Ru 原子。由于相邻的 B/N 共掺杂对的影响, Ru 原子表现出明显的正电荷重新分布, Ru—N—B—C 中心表现出具有类似离子特征的稳定结构, DFT 计算显示, 在 Ru 位点上 $\Delta G_{\text{H}^*} \approx 0$, 如图 7 所示, 水分子解离速率较快, 这些都是 Ru-N/BC 在碱性电解质中表现出优异的 HER 活性和稳定性的原因。

具有丰富的羟基负电荷的 LMHs 由于对负载的单原子的限制效应以及表面羟基与单原子之间的强相互作用, 在碱性 HER 中显示出作为 Ru SAs 载体的巨大潜力。CHEN 等^[85]以泡沫镍为衬底, 采用一步水热法设计并精确合成了 Ru 原子负载的氢氧化镍超薄纳米带催化剂 (R-NiRu), 其中, Ru 原子负载的质量分数高达 7.7%。

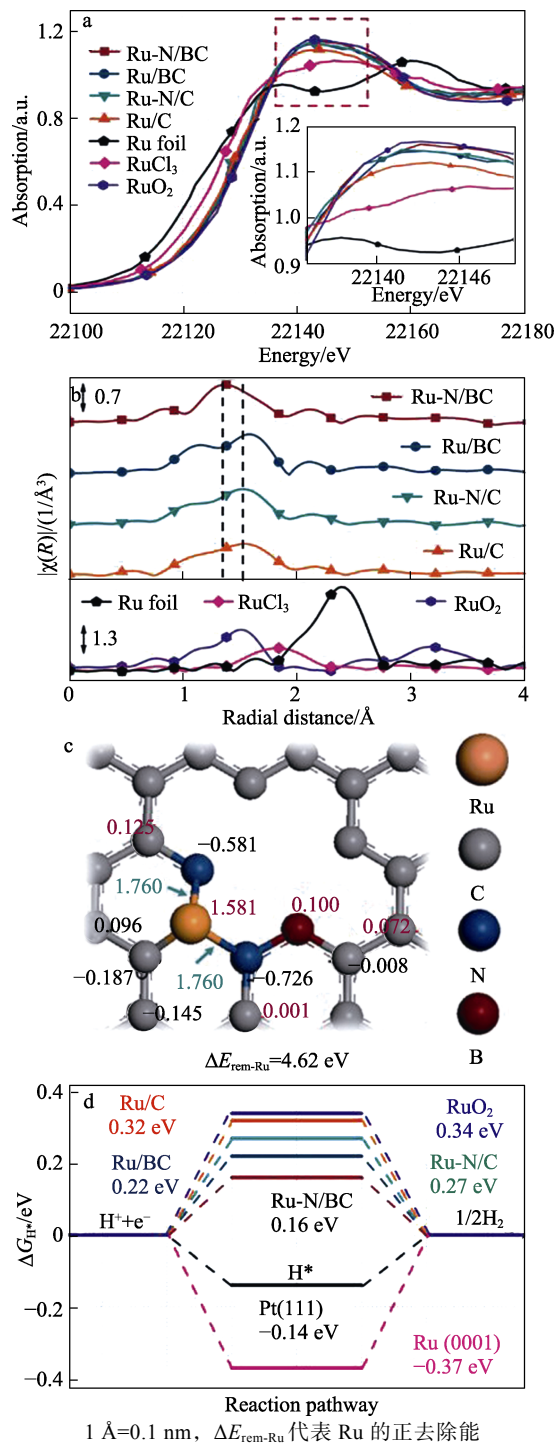


图 7 不同 Ru 催化剂的归一化 K 边 X 射线吸收近边结构 (XANES) (a) 和傅里叶变换扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 光谱 (b); 模拟活性位点的 Mulliken 电荷分布、键长和 $\Delta E_{\text{rem-Ru}}$ (c); 计算出的 ΔG_{H^*} (d)^[83]

Fig. 7 Normalized Ru K-edge XANES (a) and Fourier transform EXAFS spectra (b) of different Ru catalysts; Mulliken charge distribution, bond length and $\Delta E_{\text{rem-Ru}}$ of simulated active site in Ru-N/BC (c); Calculated ΔG_{H^*} (d)^[83]

得益于 Ru 原子与氢氧化镍纳米带的协同作用, R-NiRu 在 10 mA/cm² 时的过电位为 16 mV, Tafel

斜率为 40 mV/dec, 优于商用 Pt/C 催化剂 (10 mA/cm² 时的过电位为 17 mV, Tafel 斜率为 43 mV/dec)。EXAFS 和 DFT 计算表明, Ru 原子锚定在 Ni(OH)₂ 上并与—OH 成键。这种组合可显著降低 Volmer 和 Heyrovsky 步骤的动能势垒, 从而提高 HER 性能, R-NiRu 在 5000 次 CV 循环后仍保持优异的稳定性。

MXene 具有优异的导电性、催化活性基面、亲水性表面功能基 (如—O、—OH 和—F) 和独特可调节的层状结构, 这些特性使其成为合适的 Ru SAs 载体材料。ZOU 等^[87]通过湿化学浸渍法将 Ru SAs 锚定在 Ti₃C₂T_x 上 (Ru_{SA}@Ti₃C₂T_x), 所得催化剂在安培级电流密度下表现出卓越的 HER 性能, 该催化剂可分别在低过电位 425.7 和 464.6 mV 下达到 1.0 和 1.5 A/cm² 的高电流密度。实验证实了 Ru SAs 通过 Ru—O 键成功锚定在 Ti₃C₂T_x 上。由于水中的 O 与 Ru 位点的强相互作用, 在 Ru_{SA}@Ti₃C₂T_x 中的 Ru 位点对水的吸附更强, 增强了水的吸附和解离, 对 Volmer 过程非常有利, 从而促进了 H₂ 的生成, 使该催化剂具有优异的 HER 电催化活性。

由于 MOF 具有广泛的可调节性、多孔的结构和较大的比表面积等特点, 也可用作锚定 Ru SAs 的载体。SUN 等^[88]采用水热法制备了泡沫镍支撑的原始 MOF 纳米片阵列, 随后采用离子交换法取代部分 Ni 原子, 合成了在泡沫镍上生长的 Ni-BDC (其中, BDC 代表苯二甲酸根) 负载 Ru SAs 催化剂 (NiRu_{0.13}-BDC)。通过 XPS 进一步研究 NiRu_{0.13}-BDC 的化学组成和电子结构, 不仅证明了 Ru 的成功掺杂, 还表明 Ni 与 Ru 之间存在较强的电子相互作用。经过 10 h 的 HER 稳定性测试, 发现 NiRu_{0.13}-BDC 的晶体结构和化学环境变化较小, 表明 MOF 具有良好的稳定性。通过 DFT 计算发现, 在 MOF 中构建 Ru SAs 可以调节 Ni 和 Ru 的电子态以及 Ni 的 *d* 带中心, Ru 周围有明显的电荷积累, Ni 周围有明显的电荷消耗, Ni 的 *d* 带中心向较低能量转移, 从而使催化剂中 Ru 位点对水的吸附较强, Ni 位点的 $\Delta G_{H^*} \approx 0$, 因此, 有助于提高 HER 性能。此外, 过渡金属碳化物 Mo₂C^[90] 和具有富氧空位的 g-C₃N₄-C-TiO₂ 纳米球^[91] 等可作为 Ru SAs 的载体, 用于制备先进的电催化剂。

在复杂反应中, 一种位点很难实现多个基本步骤。分子的吸附、活化和解吸等许多基本步骤都依赖于多金属位点。在碱性介质中, 通常认为电催化 HER 涉及水解离产生被吸附的 H 和随后的 H₂ 分子解吸。效果好的催化剂既要克服水的解离屏障, 又要具有适当的 H₂ 吸附/解吸屏障。纯 Ru NPs 或 Ru SAs 位点都可促进水的解离, 提高 HER 活性。这 2

个物种可能在 HER 中发挥各自的作用。

HU 等^[92]利用铁/氮双掺杂的纳米碳基底来调控金属 Ru 的分布和存在状态, 获得了 Ru、Fe 单原子和 Ru NPs 复合的电催化剂 (Ru/Fe-N-C), 用于碱性介质中 HER 催化剂。研究发现, Fe、N 共掺杂基底有利于 Ru 颗粒分散为 Ru SAs 和更小尺寸的纳米粒子。将实验结果与理论计算结合, 明确了该复合催化剂在碱性条件下的析氢活性中心, Ru 和 Fe 单原子可以加快水分解动力学, 同时, 较小的 Ru NPs 有利于中间产物 H 的耦合, 从而协同提高碱性析氢性能。

WANG 等^[93]通过三聚氰胺-甲醛树脂的配位热解策略, 开发了一种由 Ru SAs 和 Ru NPs 锚定在氮掺杂碳 (Ru_{1+NPs}/N-C) 上组成的高效催化材料。Ru_{1+NPs}/N-C 催化材料表现出优异的 HER 活性, 具有较小的过电位、较低的 Tafel 斜率、较高的质量活性和转化频率, 以及在酸性和碱性介质中优异的稳定性。此外, Ru_{1+NPs}/N-C 在天然海水和人工模拟海水中表现出与商业 Pt/C 相当的析氢性能和更高的法拉第效率。理论计算表明, Ru—N₄ 位点和 Ru NPs 之间的强烈协同效应改变了电子结构, 从而加速了 HER 动力学。Ru NPs 可以有效地实现水的解离生成吸附 H, 也可以促进单原子 Ru—N₄ 位点将吸附 H 结合成 H₂ 并解吸, 如图 8 所示。

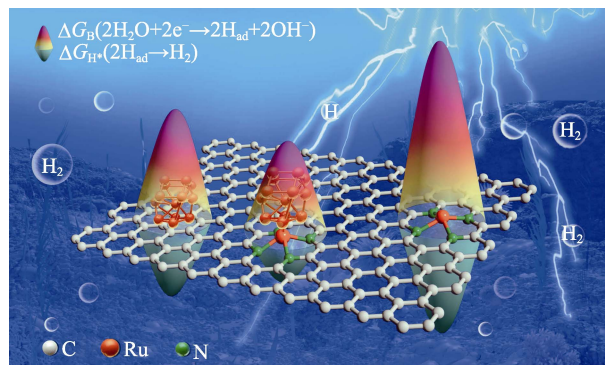


图 8 Ru SAs 和 Ru 纳米粒子的协同效应促进宽 pH 范围的电催化析氢及海水水解^[93]

Fig. 8 Synergistic effects of Ru SAs and Ru nanoparticles promote wide pH range electrocatalytic hydrogen evolution and seawater hydrolysis^[93]

尽管 Ru SAs 位点的碱性 HER 性能不够优异, 但是引入的 Ru SAs 位点可以调节其他组分, 如 Ru 纳米颗粒的电子态和 *d* 带中心, 从而加速电子转移和增强对水的吸附, 通过协同效应促进 Volmer 步骤和 H—H 偶联步骤, 以增强 HER 性能。

典型的 Ru 基催化剂的最新研究进展见表 1。

表 1 1.0 mol/L KOH 中不同 Ru 基催化剂的 HER 性能
Table 1 HER properties of Ru-based catalysts at 1.0 mol/L KOH

催化剂	η_{10}/mV	Tafel 斜率/(mV/dec)	参考文献
Ru@GnP	22	28	[43]
V-S-Ru/C	21	31.08	[45]
cnts@NC-Ru	21	34.93	[41]
HCRNs	32	50	[42]
Ru@C ₂ N	17	38	[52]
Ru/triNC	2	32.1	[56]
Ru@CQDs	10	47	[55]
Ru/WNO@C	2	33	[40]
RuAu-0.2	24	37	[59]
Ru _{0.7} Pd _{0.3} @NPC	20	51	[60]
RuNi/CQDs	13	40	[65]
RuO ₂ /NiO/NF	22	31.7	[66]
Ru ₂ P/WO ₃ @NPC	15	18	[67]
s-RuS ₂ /S-rGO	25	29	[68]
Ru _{0.33} Se@TNA	57	50	[69]
Ru/np-MoS ₂	30	31	[75]
Ni ₅ P ₄ -Ru	54	52	[78]
Ru-N/BC	51	44	[83]
R-NiRu	16	40	[85]
Ru _{SA} @Ti ₃ C ₂ T _x	40.3	90	[87]
NiRu _{0.13} -BDC	34	32	[88]
Ru/Fe-N-C	9	28	[92]
Ru _{1+NPs} /N-C	39	27.6	[93]

注: η_{10} 为 10 mA/cm² 时的过电位。

4 结束语与展望

本文围绕 Ru 基催化剂的碱性电解水析氢性能, 讨论了碱性介质中 HER 的机理和影响 Ru 基催化剂 HER 性能的因素, 概述了 Ru 基 HER 催化剂的研究进展, 并将其分类进行了归纳总结。目前, 已经取得了丰硕的成果, 但在以下几个方面还需要进一步的探索。

(1) 灵活的低温合成策略。前驱体在高温下的热解被广泛用于制备 Ru 基析氢催化剂, 特别是 Ru NPs、合金和 Ru 的磷化物。在高温下, 尽管采用导电性好、比表面积大的先进材料作为载体, 金属 Ru 还是极易聚集。因此, 探索低温和可扩展的合成方法, 如湿化学还原和电取代反应, 可防止 Ru 的聚集, 从而暴露更多的活性位点。另外, 催化剂在安培级大电流密度下将面临严峻的稳定性问题, 比如催化剂的脱落, 构建在工业电解水制氢应用要求下具有长周期稳定性的 Ru 基催化电极, 对于其工业应用至关重要, 如采用在导电基底上的原位制备策略构建一体化结构来提升催化剂活性物种与载体的

化学键结合。

(2) 更详细和先进的理论计算。在碱性电解液中, 本征催化活性不仅与 ΔG_{H^*} 有关, 还受水的吸附、解离和—OH 吸附强度的影响。因此, 为了更好地理解 HER 机理, 指导先进催化剂的设计, 有必要沿着反应路径进行理论计算。所以, 开发更详细和先进的理论计算, 将是未来高性能 Ru 基催化剂搜索、筛选和预测的研究方向。

(3) 标准化的电化学测量。为了准确、公平地评价催化剂在不同实验室中的性能, 标准化的电化学测量必须包括合理的三电极配置、电极几何面积、质量负载、归一化活性和 TOF 计算方法。对于 Ru 基粉末催化剂, 使用旋转圆盘电极作为工作电极, 有助于获得更准确的结果。更重要的是, 为获得具有较好应用前景的实验结果, 应扩大实验规模, 以缩小实验研究与工业应用数据之间的差距。建议在实际设备操作下, 如安培级大电流密度下进行电化学测量。

(4) 推进 Ru 基催化剂在 HER 中的工业化应用。目前, 碱性电解槽基本实现国产化, 生产成本低、生产规模大、商业化成熟, 是性价比最高的电解水制氢路线。阴离子交换膜 (AEM) 电解槽系统还处于研发阶段, 设备功率在千瓦级及以下, 文献报道的相关研究进展多集中在催化剂开发和膜设计上^[94-95]。各国 AEM 电解技术均处于同一梯次, 未形成明显代差。未来高性能 Ru 基催化剂的成熟制备工艺将会助力 AEM 电解技术的工业化和商品化。

目前, Ru 基催化剂的研究基本还停留在实验室阶段, 许多催化剂的制备方法非常复杂繁琐, 而工业应用要求以最小的投入获得最大的实际成果, 因此, 迫切需要开发简单、经济的方法合成有效的 Ru 基催化剂, 使其进入实际生产和应用, 而且, 适用 Ru 基催化剂电解水制氢的方式、装置和应用场景也没有明确。碱性膜电解水技术仍然处于研发阶段, 随着 AEM 的开发和商业化, Ru 基催化剂将会在该领域显示出其性能和成本的优势。AEM 与 Ru 基催化剂的组合所带来的一系列基础研究与应用研究的问题还有待进一步的探索。

随着材料科学的发展和表征技术的进步, 电解水制氢将得到很大的发展。金属 Ru 作为 Pt 的一种很有前景的替代品, 有望在 HER 电催化剂的大规模设计中得到广泛应用。本文有助于对 Ru 基催化剂的认识和合理设计。

参考文献:

- [1] KUDO A, MISEKI Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(1): 253-278.
- [2] FABER M S, JIN S. Earth-abundant inorganic electrocatalysts and

- their nanostructures for energy conversion applications[J]. *Energy Environmental Science*, 2014, 7(11): 3519-3542.
- [3] YUAN H, MIN Y X, XU L. Prediction of dual-doped integrated CsPbBr₃-CsPbCl₃ perovskite heterostructure for practical photocatalytic water splitting with a new descriptor[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(2): 822-828.
- [4] FEI H L, DONG J C, ARELLANO-JIMÉNEZ M J, *et al.* Atomic cobalt on nitrogen-doped graphene for hydrogen generation[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 8668.
- [5] DAWOOD F, ANDA M, SHAFIULLAH G. Hydrogen production for energy: An overview[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(7): 3847-3869.
- [6] SHARMA S, BASU S, SHETTI N P, *et al.* Waste-to-energy nexus for circular economy and environmental protection: Recent trends in hydrogen energy[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 713: 136633.
- [7] TURNER J A. Sustainable hydrogen production[J]. *Science*, 2004, 305(5686): 972-974.
- [8] CHU S, MAJUMDAR A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future[J]. *Nature*, 2012, 488(7411): 294-303.
- [9] ZHENG Y, JIAO Y, QIAO S Z. Engineering of carbon-based electrocatalysts for emerging energy conversion: From fundamentality to functionality[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(36): 5372-5378.
- [10] FU H C, VARADHAN P, TSAI M L, *et al.* Improved performance and stability of photoelectrochemical water-splitting Si system using a bifacial design to decouple light harvesting and electrocatalysis[J]. *Nano Energy*, 2020, 70: 104478.
- [11] MA Y Y, GUO Z W, DONG X L, *et al.* Organic proton-buffer electrode to separate hydrogen and oxygen evolution in acid water electrolysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(14): 4622-4626.
- [12] CHEN B (陈彬), XIE H P (谢和平), LIU T (刘涛), *et al.* Principles and progress of advanced hydrogen production technologies in the context of carbon neutrality[J]. *Advanced Engineering Sciences (工程科学与技术)*, 2022, 54(1): 106-116.
- [13] MA Y Y, WU C X, FENG X J, *et al.* Highly efficient hydrogen evolution from seawater by a low-cost and stable CoMoP@C electrocatalyst superior to Pt/C[J]. *Energy Environmental Science*, 2017, 10(3): 788-798.
- [14] XUE D P, CHENG J Q, YUAN P F, *et al.* Boron-tethering and regulative electronic states around iridium species for hydrogen evolution[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(21): 2113191.
- [15] BAE S Y, MAHMOOD J, JEON I Y, *et al.* Recent advances in ruthenium-based electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction[J]. *Nanoscale Horizons*, 2020, 5(1): 43-56.
- [16] LI T Y, ZHANG X Y, CHEN Y L, *et al.* Boosting the water dissociation kinetics *via* charge redistribution of ruthenium decorated on S, N-codoped carbon[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(31): 16967-16973.
- [17] YU H M (俞红梅), SHAO Z G (邵志刚), HOU M (侯明), *et al.* Hydrogen production by water electrolysis: Progress and suggestions[J]. *Engineering Sciences (中国工程科学)*, 2021, 23(2): 146-152.
- [18] RAMALINGAM V, VARADHAN P, FU H C, *et al.* Heteroatom-mediated interactions between ruthenium single atoms and an MXene support for efficient hydrogen evolution[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(48): 1903841.
- [19] QIU T J, LIANG Z B, GUO W H, *et al.* Highly exposed ruthenium-based electrocatalysts from bimetallic metal-organic frameworks for overall water splitting[J]. *Nano Energy*, 2019, 58: 1-10.
- [20] MA J W (马靖文), WANG J (王军), LI X (李响). Research progress on ruthenium-based catalysts for hydrogen evolution from alkaline water electrolysis[J]. *Inorganic Chemicals Industry (无机盐工业)*, 2022, 54(4): 69-73.
- [21] ANANTHARAJ S. Ru-tweaking of non-precious materials: The tale of a strategy that ensures both cost and energy efficiency in electrocatalytic water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(11): 6710-6731.
- [22] YU J, HE Q J, YANG G M, *et al.* Recent advances and prospective in ruthenium-based materials for electrochemical water splitting[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(11): 9973-10011.
- [23] LUO W J, WANG Y J, CHENG C W. Ru-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: Recent research advances and perspectives[J]. *Materials Today Physics*, 2020, 15: 100274.
- [24] LI Y W, FENG L G. Recent advances and perspectives in Ru hybrid electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction[J]. *Energy Fuels*, 2023, 37(12): 8079-8098.
- [25] YANG Y J, YU Y H, LI J, *et al.* Engineering ruthenium-based electrocatalysts for effective hydrogen evolution reaction[J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13: 1-20.
- [26] ELIAZ N, GILEADI E. *Physical electrochemistry: Fundamentals, techniques, and applications*[M]. 2th ed. British: Wiley-VCH, 2019: 83-96.
- [27] LIU P (刘璞), CHENG J Q (程家麒), GU J J (顾佳俊). Heterostructure catalysts for electrochemical hydrogen evolution in alkaline electrolytes[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(10): 1945-1956, 1976.
- [28] MAHMOOD N, YAO Y D, ZHANG J W, *et al.* Electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline electrolytes: Mechanisms, challenges, and prospective solutions[J]. *Advanced Science*, 2018, 5(2): 1700464.
- [29] JARAMILLO T F, JØRGENSEN K P, BONDE J, *et al.* Identification of active edge sites for electrochemical H₂ evolution from MoS₂ nanocatalysts[J]. *Science*, 2007, 317(5834): 100-102.
- [30] HOSTER H E. Anodic hydrogen oxidation at bare and Pt-modified Ru (0001) in flowing electrolyte-theory *versus* experiment[J]. *MRS Online Proceedings Library*, 2011, 1388(1): 10.
- [31] SKÚLASON E, TRIPKOVIC V, BJÖRKETUN M E, *et al.* Modeling the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reactions on the basis of density functional theory calculations[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(42): 18182-18197.
- [32] LI L L, TIAN F Y, QIU L Y, *et al.* Recent progress on ruthenium-based electrocatalysts towards the hydrogen evolution reaction[J]. *Catalysts*, 2023, 13(12): 1497.
- [33] SUN X Z, GAO X Y, CHEN J, *et al.* Ultrasmall Ru nanoparticles highly dispersed on sulfur-doped graphene for HER with high electrocatalytic performance[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2020, 12(43): 48591-48597.
- [34] WANG K, ZHOU J H, SUN M Z, *et al.* Cu-doped heterointerfaced Ru/RuSe₂ nanosheets with optimized H and H₂O adsorption boost hydrogen evolution catalysis[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(23): 2300980.
- [35] LI L G, BU L Z, HUANG B L, *et al.* Compensating electronic effect enables fast site-to-site electron transfer over ultrathin RuMn nanosheet branches toward highly electroactive and stable water splitting[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(51): e2105308.
- [36] ZHU J, HU L S, ZHAO P X, *et al.* Recent advances in electrocatalytic hydrogen evolution using nanoparticles[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 120(2): 851-918.
- [37] WANG J, WEI Z Z, MAO S J, *et al.* Highly uniform Ru nanoparticles over N-doped carbon: pH and temperature-universal hydrogen release from water reduction[J]. *Energy Environmental Science*, 2018, 11(4): 800-806.
- [38] LIU Y, YANG Y P, PENG Z K, *et al.* Self-crosslinking carbon dots loaded ruthenium dots as an efficient and super-stable hydrogen production electrocatalyst at all pH values[J]. *Nano Energy*, 2019, 65: 104023.
- [39] SU P P, PEI W, WANG X W, *et al.* Exceptional electrochemical HER performance with enhanced electron transfer between Ru nanoparticles

- and single atoms dispersed on a carbon substrate[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 133(29): 16180-16186.
- [40] ZHANG L N, LANG Z L, WANG Y H, *et al.* Cable-like Ru/WNO@C nanowires for simultaneous high-efficiency hydrogen evolution and low-energy consumption chlor-alkali electrolysis[J]. *Energy Environmental Science*, 2019, 12(8): 2569-2580.
- [41] WU Q K, YANG X B, YANG J, *et al.* Size effect of ruthenium nanoparticles on water cracking properties with different crystal planes for boosting electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2023, 644: 238-245.
- [42] PENG Z K, WANG H Y, ZHOU L L, *et al.* Hollow carbon shells enhanced by confined ruthenium as cost-efficient and superior catalysts for the alkaline hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(12): 6676-6685.
- [43] LI F, HAN G F, NOH H J, *et al.* Mechanochemically assisted synthesis of a Ru catalyst for hydrogen evolution with performance superior to Pt in both acidic and alkaline media[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(44): 1803676.
- [44] LI W D, WEI Z H, WANG B Y, *et al.* Carbon quantum dots enhanced the activity for the hydrogen evolution reaction in ruthenium-based electrocatalysts[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2020, 4(1): 277-284.
- [45] WU Q K, YANG W J, WANG X D, *et al.* Inherent vacancy of compressive Ru nanoparticles accelerate electro-catalytic hydrogen energy conversion[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 335: 122896.
- [46] GAO H W, ZANG J B, LIU X X, *et al.* Ruthenium and cobalt bimetal encapsulated in nitrogen-doped carbon material derived of ZIF-67 as enhanced hydrogen evolution electrocatalyst[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 494: 101-110.
- [47] YUAN S, PU Z H, ZHOU H, *et al.* A universal synthesis strategy for single atom dispersed cobalt/metal clusters heterostructure boosting hydrogen evolution catalysis at all pH values[J]. *Nano Energy*, 2019, 59: 472-480.
- [48] PENG Y, PAN W Z, WANG N, *et al.* Ruthenium ion-complexed graphitic carbon nitride nanosheets supported on reduced graphene oxide as high-performance catalysts for electrochemical hydrogen evolution[J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(1): 130-136.
- [49] CHEN X L, ZHENG J, ZHONG X, *et al.* Tuning the confinement space of N-carbon shell-coated ruthenium nanoparticles: Highly efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction[J]. *Catalysis Science Technology*, 2017, 7(21): 4964-4970.
- [50] YE S H, LUO F Y, XU T T, *et al.* Boosting the alkaline hydrogen evolution of Ru nanoclusters anchored on B/N-doped graphene by accelerating water dissociation[J]. *Nano Energy*, 2020, 68: 104301.
- [51] SHERVEDANI R K, AMINI A. Sulfur-doped graphene as a catalyst support: Influences of carbon black and ruthenium nanoparticles on the hydrogen evolution reaction performance[J]. *Carbon*, 2015, 93: 762-773.
- [52] MAHMOOD J, LI F, JUNG S M, *et al.* An efficient and pH-universal ruthenium-based catalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(5): 441-446.
- [53] YE R Q, LIU Y Y, PENG Z W, *et al.* High performance electrocatalytic reaction of hydrogen and oxygen on ruthenium nanoclusters[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2017, 9(4): 3785-3791.
- [54] ZHANG J, HAO J H, MA Q L, *et al.* Polyvinylpyrrolidone stabilized-Ru nanoclusters loaded onto reduced graphene oxide as high active catalyst for hydrogen evolution[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2017, 19: 1-10.
- [55] LI W D, LIU Y, WU M, *et al.* Carbon-quantum-dots-loaded ruthenium nanoparticles as an efficient electrocatalyst for hydrogen production in alkaline media[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(31): 1800676.
- [56] JU Q J, MA R G, PEI Y, *et al.* Ruthenium triazine composite: A good match for increasing hydrogen evolution activity through contact electrification[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(21): 2000067.
- [57] LI S L, MA R G, PEI Y, *et al.* Geometric structure and electronic polarization synergistically boost hydrogen evolution kinetics in alkaline medium[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(9): 3436-3442.
- [58] DEMIR E, AKBAYRAK S, ÖNAL A M, *et al.* Nanoceria-supported ruthenium (0) nanoparticles: Highly active and stable catalysts for hydrogen evolution from water[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2018, 10(7): 6299-6308.
- [59] CHEN C H, WU D Y, LI Z, *et al.* Ruthenium-based single-atom alloy with high electrocatalytic activity for hydrogen evolution[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(20): 1803913.
- [60] HUANG J L, DU C C, DAI Q, *et al.* Facile and rapid synthesis of ultrafine Ru-Pd alloy anchored in N-doped porous carbon for superior HER electrocatalysis in both alkaline and acidic media[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 917: 165447.
- [61] LIU G G, ZHOU W, CHEN B, *et al.* Synthesis of RuNi alloy nanostructures composed of multilayered nanosheets for highly efficient electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Nano Energy*, 2019, 66: 104173.
- [62] WANG H Y, GAO C Y, LI R, *et al.* Ruthenium-cobalt nanoalloy embedded within hollow carbon spheres as a bifunctionally robust catalyst for hydrogen generation from water splitting and ammonia borane hydrolysis[J]. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 2019, 7(23): 18744-18752.
- [63] ZHAO J K, PAN T, SUN J K, *et al.* Cu-Ru nanoalloys on carbon black for efficient production of hydrogen in neutral and alkaline conditions[J]. *Materials Letters*, 2020, 262: 127041.
- [64] ZHANG Z, LI P, WANG Q, *et al.* Mo modulation effect on the hydrogen binding energy of hexagonal-close-packed Ru for hydrogen evolution[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(6): 2780-2786.
- [65] LIU Y, LI X, ZHANG Q H, *et al.* A general route to prepare low-ruthenium-content bimetallic electrocatalysts for pH-universal hydrogen evolution reaction by using carbon quantum dots[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(4): 1718-1726.
- [66] LIU J L, ZHENG Y, JIAO Y, *et al.* NiO as a bifunctional promoter for RuO₂ toward superior overall water splitting[J]. *Small*, 2018, 14(16): 1704073.
- [67] JIANG X L, JANG H, LIU S G, *et al.* The heterostructure of Ru₂P/WO₃/NPC synergistically promotes H₂O dissociation for improved hydrogen evolution[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 133(8): 4156-4162.
- [68] YU J, GUO Y N, MIAO S S, *et al.* Spherical ruthenium disulfide-sulfur-doped graphene composite as an efficient hydrogen evolution electrocatalyst[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2018, 10(40): 34098-34107.
- [69] WANG K F, CHEN Q, HU Y Y, *et al.* Crystalline Ru_{0.33}Se nanoparticles-decorated TiO₂ nanotube arrays for enhanced hydrogen evolution reaction[J]. *Small*, 2018, 14(37): 1802132.
- [70] CAO Y Y, GAO Y J, ZHOU H, *et al.* Highly efficient ammonia synthesis electrocatalyst: Single Ru atom on naturally nanoporous carbon materials[J]. *Advanced Theory Simulations*, 2018, 1(5): 1800018.
- [71] ZHANG J M, XU X P, YANG L, *et al.* Single-atom Ru doping induced phase transition of MoS₂ and S vacancy for hydrogen evolution reaction[J]. *Small Methods*, 2019, 3(12): 1900653.
- [72] YANG J, CHEN B X, LIU X K, *et al.* Efficient and robust hydrogen evolution: Phosphorus nitride imide nanotubes as supports for anchoring single ruthenium sites[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 130(30): 9639-9644.
- [73] TIWARI J N, HARZANDI A M, HA M, *et al.* High-performance hydrogen evolution by Ru single atoms and nitrated-Ru nanoparticles implanted on N-doped graphitic sheet[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(26): 1900931.
- [74] WANG D W, LI Q, HAN C, *et al.* Single-atom ruthenium based

- catalyst for enhanced hydrogen evolution[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 249: 91-97.
- [75] JIANG K, LUO M, LIU Z X, *et al.* Rational strain engineering of single-atom ruthenium on nanoporous MoS₂ for highly efficient hydrogen evolution[J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 1687.
- [76] SONG H Q, WU M, TANG Z Y, *et al.* Single atom ruthenium-doped CoP/CDs nanosheets *via* splicing of carbon-dots for robust hydrogen production[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(13): 7234-7244.
- [77] LIU J, LIU Y, LIU N Y, *et al.* Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting *via* a two-electron pathway[J]. Science, 2015, 347(6225): 970-974.
- [78] HE Q, TIAN D, JIANG H L, *et al.* Achieving efficient alkaline hydrogen evolution reaction over a Ni₃P₄ catalyst incorporating single-atomic Ru sites[J]. Advanced Materials, 2020, 32(11): 1906972.
- [79] CAO D, WANG J Y, XU H X, *et al.* Construction of dual-site atomically dispersed electrocatalysts with Ru-C₅ single atoms and Ru-O₄ nanoclusters for accelerated alkali hydrogen evolution[J]. Small, 2021, 17(31): e2101163.
- [80] LU B Z, GUO L, WU F, *et al.* Ruthenium atomically dispersed in carbon outperforms platinum toward hydrogen evolution in alkaline media[J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 631.
- [81] BAI L, DUAN Z Y, WEN X D, *et al.* Highly dispersed ruthenium-based multifunctional electrocatalyst[J]. ACS Catalysis, 2019, 9(11): 9897-9904.
- [82] ZHANG H B, ZHOU W, LU X F, *et al.* Implanting isolated Ru atoms into edge-rich carbon matrix for efficient electrocatalytic hydrogen evolution[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(23): 2000882.
- [83] YU Y H, YANG S X, DOU M L, *et al.* Photochemically activated atomic ruthenium supported on boron-doped carbon as a robust electrocatalyst for hydrogen evolution[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(32): 16669-16675.
- [84] ZHAI P L, XIA M Y, WU Y Z, *et al.* Engineering single-atomic ruthenium catalytic sites on defective nickel-iron layered double hydroxide for overall water splitting[J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 4587.
- [85] CHEN X Y, WAN J W, WANG J, *et al.* Atomically dispersed ruthenium on nickel hydroxide ultrathin nanoribbons for highly efficient hydrogen evolution reaction in alkaline media[J]. Advanced Materials, 2021, 33(44): 2104764.
- [86] LIU H G, HU Z, LIU Q L, *et al.* Single-atom Ru anchored in nitrogen-doped MXene (Ti₃C₂T_x) as an efficient catalyst for the hydrogen evolution reaction at all pH values[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(46): 24710-24717.
- [87] ZOU Y, KAZEMI S A, SHI G, *et al.* Ruthenium single-atom modulated Ti₃C₂T_x MXene for efficient alkaline electrocatalytic hydrogen production[J]. EcoMat, 2023, 5(1): e12274.
- [88] SUN Y M, XUE Z Q, LIU Q L, *et al.* Modulating electronic structure of metal-organic frameworks by introducing atomically dispersed Ru for efficient hydrogen evolution[J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 1369.
- [89] CHEN L R (陈丽茹), TAO T X (陶庭先), LU X H (卢晓韩), *et al.* Synthesis of CoS₂/AOCF composites by coordination loading method and its electrocatalytic hydrogen evolution performance[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(5): 1014-1022.
- [90] YU J Y, WANG A Z, YU W Q, *et al.* Tailoring the ruthenium reactive sites on N doped molybdenum carbide nanosheets *via* the anti-Ostwald ripening as efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in alkaline media[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 277: 119236.
- [91] LI Z L, YANG Y, WANG S X, *et al.* High-density ruthenium single atoms anchored on oxygen-vacancy-rich g-C₃N₄-C-TiO₂ heterostructural nanosphere for efficient electrocatalytic hydrogen evolution reaction[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2021, 13(39): 46608-46619.
- [92] HU C, SONG E H, WANG M Y, *et al.* Partial-single-atom, partial-nanoparticle composites enhance water dissociation for hydrogen evolution[J]. Advanced Science, 2021, 8(2): 2001881.
- [93] WANG S R, WANG M M, LIU Z, *et al.* Synergetic function of the single-atom Ru-N₄ site and Ru nanoparticles for hydrogen production in a wide pH range and seawater electrolysis[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2022, 14(13): 15250-15258.
- [94] LI C Q, BAEK J B. The promise of hydrogen production from alkaline anion exchange membrane electrolyzers[J]. Nano Energy, 2021, 87: 106162.
- [95] MILLER H A, BOUZEK K, HNAT J, *et al.* Green hydrogen from anion exchange membrane water electrolysis: A review of recent developments in critical materials and operating conditions[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2020, 4(5): 2114-2133.
- (上接第 491 页)
- [96] ZWANE B N, ORIMOLADE B O, KOIKI B A, *et al.* Combined electro-fenton and anodic oxidation processes at a sub-stoichiometric titanium oxide (Ti₄O₇) ceramic electrode for the degradation of tetracycline in water[J]. Water, 2021, 13(19): 2772.
- [97] MAGUREANU M, MANDACHE N B, PARVULESCU V I. Degradation of pharmaceutical compounds in water by non-thermal plasma treatment[J]. Water Research, 2015, 81: 124-136.
- [98] OUZAR A, KIM I K. Tetracycline degradation by nonthermal plasma: Removal efficiency, degradation pathway, and toxicity evaluation[J]. Water Science and Technology, 2022, 86(11): 2794-2807.
- [99] WANG B W (王保伟), WANG C (王超), XU Y (徐艳), *et al.* Degradation of tetracycline hydrochloride using dielectric barrier discharge plasma reactor[J]. CIESC Journal (化工学报), 2018, 69(4): 1687-1694.
- [100] FANG L, LIU X Y, GAO Y X, *et al.* Succulent-like light-driven micromotor for dynamic fluorescence detection and photocatalytic degradation of tetracycline[J]. Science China Materials, 2024, 67(1): 179-187.
- [101] ZHENG Z Y, TIAN S, FENG Y X, *et al.* Recent advances of photocatalytic coupling technologies for wastewater treatment[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2023, 54: 88-136.
- [102] WANG J H (王佳豪), TIAN T (田湑), LI J C (李家成), *et al.* Research progress on removal of antibiotic resistant bacteria and genes in water by photochemical AOPs[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(5): 889-897.
- [103] ZHANG Q, CUI M H, CHEN L, *et al.* A critical review of bioelectrochemical system in the degradation of hydrophobic emerging contaminants[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(12): 6846-6858.
- [104] WANG J L, ZHUAN R, ZHU L B. The occurrence, distribution and degradation of antibiotics by ionizing radiation: An overview[J]. Science of the Total Environment, 2019, 646: 1385-1397.
- [105] MASOMBOON N, RATANATAMSKUL C, LU M C. Mineralization of 2,6-dimethylaniline by photoelectro-Fenton process[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 384(1/2): 128-135.
- [106] HASSAN M, OLVERA-VARGAS H, ZHU X, *et al.* Microbial electro-Fenton: An emerging and energy-efficient platform for environmental remediation[J]. Journal of Power Sources, 2019, 424: 220-244.