

氮掺杂碳载体负载钌纳米颗粒及其电解水析氢性能研究

孟子琪, 冯家迅, 刘亚楠, 刘梦冉, 孙旭镭, 李 波*

河南工业大学化学化工学院, 河南 郑州

收稿日期: 2025年2月25日; 录用日期: 2025年5月15日; 发布日期: 2025年5月26日

摘 要

金属-载体相互作用在调控金属纳米颗粒的电子结构及其稳定金属纳米颗粒方面发挥着关键作用。本研究以具有独特空腔结构的葫芦[6]脒(CB6)为前驱体, 通过水热合成结合高温热解的策略, 成功制备了氮掺杂碳负载钌纳米颗粒催化剂(Ru/CN)。系统研究了合成过程中前驱体不同处理工艺及不同煅烧温度对材料结构和电催化析氢性能的影响。电化学测试结果表明, 所制备的Ru/CN催化剂在碱性电解液中表现出优异的析氢反应性能, 达到 10 mA cm^{-2} 电流密度时仅需12 mV的过电位, 且在 10 mA cm^{-2} 恒定电流密度下连续电解220小时后仍保持优异的催化稳定性, 展现出显著的性能优势。这一发现为设计高效稳定的HER电催化剂提供了新的思路和实验依据。

关键词

金属-载体相互作用, 非金属元素掺杂, 电解水析氢

Research on Ru Nanoparticles Loaded on N-Doping Carbon Support for Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction

Ziqi Meng, Jiaxun Feng, Yanan Liu, Mengran Liu, Xuzhuo Sun, Bo Li*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan

Received: Feb. 25th, 2025; accepted: May 15th, 2025; published: May 26th, 2025

Abstract

Metal-support interaction is vital of modulating electronic structure of metal nanoparticles as well

*通讯作者。

文章引用: 孟子琪, 冯家迅, 刘亚楠, 刘梦冉, 孙旭镭, 李波. 氮掺杂碳载体负载钌纳米颗粒及其电解水析氢性能研究[J]. 物理化学进展, 2025, 14(2): 264-273. DOI: 10.12677/japc.2025.142025

as stabilizing these nanoparticles. In this study, nitrogen-doped carbon-loaded ruthenium nanoparticle catalysts (Ru/CN) were successfully prepared by hydrothermal synthesis combined with high-temperature pyrolysis strategy using cucurbit [6] uril (CB6), which has a unique cavity structure, as a precursor. The effects of different treatment processes of precursors and different calcination temperatures on the structure and electrocatalytic hydrogen reaction performance of the materials during the synthesis were systematically investigated. The electrochemical test results showed that the prepared Ru/CN catalyst exhibited excellent hydrogen reaction performance in alkaline electrolyte, requiring only 12 mV overpotential to reach 10 mA cm⁻² current density, and maintained excellent catalytic stability after 220 h of continuous electrolysis at a constant current density of 10 mA cm⁻², demonstrating significant performance advantages. This finding provides a new idea and experimental basis for the design of efficient and stable HER electrocatalysts.

Keywords

Metal-Support Interactions, Non-Metallic Atoms Doping, Electrocatalytic Hydrogen Evolution

Copyright © 2025 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

氢能作为清洁能源载体，在碳中和背景下备受关注。电催化析氢反应(HER)是水电解制氢的核心过程，其效率高度依赖催化剂性能[1]-[4]。目前，铂(Pt)基材料仍是最高效的 HER 催化剂，但其高昂成本和稀缺性严重制约了大规模应用[5] [6]。钌(Ru)因其适中的氢吸附自由能和较低成本，被视为 Pt 的理想替代品[7]-[9]。然而，Ru 纳米颗粒易团聚和活性位点暴露不足等问题限制了其实际应用[10] [11]。因此，如何通过载体设计与界面调控优化 Ru 的分散性、电子结构及稳定性，成为研究重点。

碳基材料因其高比表面积、优异导电性和化学稳定性，是负载金属催化剂的理想载体[12] [13]。近年来研究发现，非金属元素(如氮)掺杂可显著调控碳载体的电子特性[14]-[16]。N 原子的引入不仅增强载体的导电性，还能通过形成缺陷位点和富电子区域，促进金属纳米颗粒的锚定与分散。此外，N 掺杂碳载体与 Ru 之间的金属-载体相互作用可诱导电荷重新分布，优化 Ru 的 d 带中心位置，进而降低 HER 过程的能垒[17] [18]。例如，N 掺杂位点可作为电子供体，调节 Ru 纳米颗粒的表面电子态，增强其对水分子的吸附与解离能力[19] [20]。

尽管已有研究证实 N 掺杂碳载体对 Ru 催化性能的促进作用，但其内在机制仍需深入探索。此外，传统制备方法中 Ru 纳米颗粒的尺寸控制与载体相互作用强度的平衡仍具挑战。基于此，本研究通过精准调控 N 掺杂碳载体的电子结构，结合 Ru 纳米颗粒的可控负载，系统探究金属-载体相互作用对 HER 活性的影响。通过揭示 N 掺杂诱导的界面电子转移与 Ru 活性位点暴露的关联性，为设计高效、稳定的非贵金属基 HER 催化剂提供新思路。

2. 实验部分

2.1. 试剂和仪器

本研究所使用试剂包括氯化钌(35.0%~42.0% Ru)、氢氧化钾、无水乙醇、异丙醇、浓硫酸、盐酸、Nafion (5 wt%)、丙酮均为分析纯，实验过程中均直接使用，无需纯化。

本研究所使用的仪器为 Bruker 公司 D8 Advance X 射线粉末衍射仪、美国 FEI 公司 Tecnai G2 F20 透

射电子显微镜、美国 Thermo Scientific 公司 Thermo Scientific K-Alpha X 射线光电子能谱、上海辰华仪器有限公司 CHI660E 电化学工作站。

2.2. 催化剂的合成及电催化析氢性能测试

1) Ru/CN 的制备

称取 72 mg CB6, 加入 5 mL 去离子水, 超声分散, 称取 15 mg $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 加入 5 mL 去离子水超声溶解, 将 RuCl_3 溶液滴加至 CB6 分散液中, 随后转移至 50 mL 聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中, 140°C 条件下进行水热反应 6 h。反应结束后, 冷却至室温, 产物经离心分离, 依次用去离子水和无水乙醇各洗涤 3 次, 以去除未反应的杂质。将洗涤后的样品置于真空干燥箱中, 60°C 条件下干燥 12 h。取 60 mg 干燥后的样品置于管式炉中, 进行高温煅烧, 先通 30 min 氮气, 后在氮气气氛下, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 600°C , 保温 2 h, 将得到的产物记为 Ru/CN。

2) Ru/C 的制备

称取 30 mg 炭黑, 加入 5 mL 去离子水超声分散, 将 15 mg $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 5 mL 去离子水中, 将 RuCl_3 溶液滴加至炭黑的分散液中, 140°C 条件下进行水热反应 6 h。待反应结束后, 离心得到沉淀, 并用去离子水、乙醇多次洗涤, 最后在 60°C 下真空干燥 12 h。取干燥后得到的产物置于管式炉内, 通 30 min 氮气, 后在氮气气氛下, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 600°C , 保温 2 h, 冷却至室温后, 将得到的产物记为 Ru/C。

3) 催化剂墨水的制备

称取 3 mg 所制备的催化剂粉末和 3 mg 炭黑, 置于 2 mL 离心管中, 加入 600 μL 异丙醇以及 80 μL 质量分数为 5% 的 Nafion 溶液, 经超声处理后, 制得均匀分散的催化剂墨水。用移液枪移取 28 μL 催化剂墨水(催化剂负载量为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$), 将其均匀滴涂于尺寸为 $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ 的碳纸表面。待其在室温下自然晾干后, 进行电化学性能测试。

3. 结果与讨论

3.1. 催化剂表征

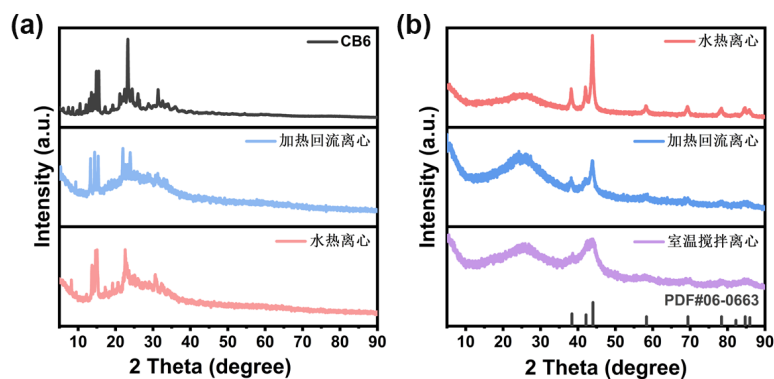


Figure 1. (a) XRD patterns of CB6, Ru/CB6 heated reflux centrifugation, Ru/CB6 hydrothermal centrifugation; (b) XRD patterns of Ru/CN hydrothermal centrifugation, heated reflux centrifugation, room temperature stirring centrifugation

图 1. (a) CB6, Ru/CB6 加热回流离心, Ru/CB6 水热离心的 XRD 谱图; (b) Ru/CN 水热离心, 加热回流离心, 室温搅拌离心的 XRD 谱图

如图 1(a)所示为 CB6、Ru/CB6 加热回流离心、Ru/CB6 水热离心的 X 射线衍射(XRD)图。通过对比分析发现, 三者的衍射峰相似, 表明这三种化合物的结构相似, 并且在 Ru/CB6 水热离心的 XRD 谱图中

未观察到明显的归属于金属 Ru 的衍射峰,可能是由于生成的 Ru NPs 粒径较小所致。为进一步探究不同处理方式对样品结构的影响,我们对 Ru/CB6 进行了煅烧处理。如图 1(b)所示,经水热离心处理的 Ru/CB6 样品在煅烧后呈现出更为明显的金属衍射峰,表明其结晶度更高。具体而言,在 38.4° 、 42.2° 、 44° 处出现的衍射峰分别归属于金属 Ru (PDF#06-0663)的(100)、(002)和(101)晶面,这一结果进一步证实了金属 Ru 的成功负载及其晶体结构的形成。

采用透射电子显微镜(TEM)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对合成的 Ru/CN 催化剂进行形貌表征分析。如图 2(a)所示,TEM 分析结果表明,Ru/CN 催化剂成功保留了前驱体 CB6 的棒状结构特征。HRTEM 图进一步揭示了 Ru NPs 的精细结构(图 2(b)),其晶格间距为 0.205 nm,对应于 Ru (PDF#06-0663)的(101)晶面,与 XRD 结果相一致,进一步证实了 Ru NPs 的成功负载及其晶体结构的形成。

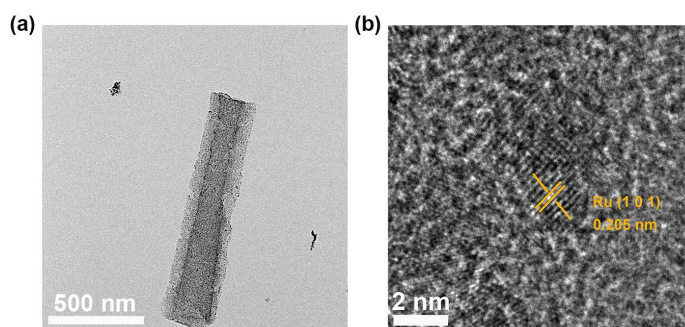


Figure 2. SEM image of Ru/CN hydrothermal centrifugation; (b) HRTEM image of Ru/CN hydrothermal centrifugation

图 2. (a) Ru/CN 水热离心的 SEM 图; (b) Ru/CN 水热离心的 HRTEM 图

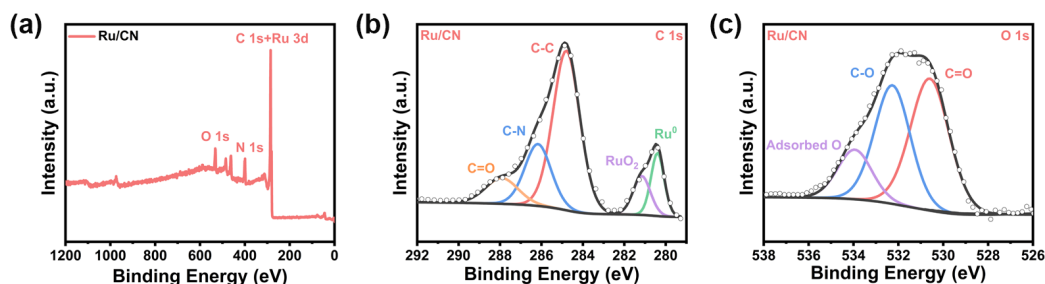


Figure 3. XPS of Ru/CN (a) survey spectrum; (b) C 1s; (c) O 1s

图 3. Ru/CN 的(a) 全谱图; (b) C 1s 谱图; (c) O 1s 谱图

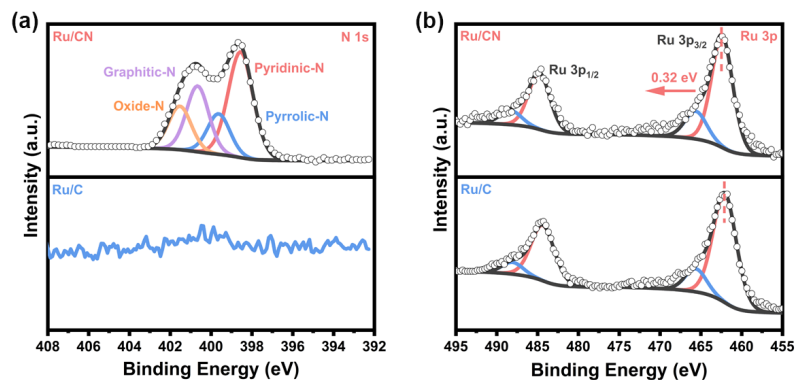


Figure 4. XPS spectra of Ru/CN and Ru/C (a) N 1s; (b) Ru 3p

图 4. Ru/CN 和 Ru/C 的(a) N 1s 谱图; (b) Ru 3p 谱图

利用 X 射线光电子能谱(XPS)对 Ru/CN 和 Ru/C 催化剂表面的元素组成及化学价态进行了系统表征。根据 Ru/CN 的 XPS 全谱图显示(图 3(a)), 在 Ru/CN 催化剂中存在 Ru、C、N 三种元素, 表明 N 元素已成功掺入 Ru/CN 催化剂中。对 Ru/CN 复合材料的 C 1s 谱图进行分峰拟合显示(图 3(b)), Ru/CN 的 C 1s 在 284.8 eV、286.17 eV、287.91 eV、280.4 eV 和 281.16 eV 处可以拟合为五个峰, 分别对应于 C-C、C-N、C=O、Ru⁰ 和 RuO₂, 进一步证明 N 元素成功掺进 C 基底。图 3(c)显示的 O 1s 谱图在 530.6 eV、532.26 eV 和 533.94 eV 处可拟合出三个峰, 分别对应于 C=O、C-O 和 Adsorbed O。N 1s 高分辨图谱分析显示(图 4(a)), 在 398.56 eV、399.63 eV、400.66 eV 和 401.53 eV 处拟合出四个峰, 分别对应于吡啶氮、吡咯氮、石墨氮和氧化氮物种, 而在 Ru/C 电催化剂中, 未检测到 N 信号, 进一步证实了 N 元素在 Ru/CN 中的成功掺入。对 Ru/CN 的 Ru 3p XPS 精细谱进行拟合分析(图 4(b)), 在 462.06 eV 和 484.35 eV 处可拟合出 Ru 3p_{3/2} 和 Ru 3p_{1/2} 结合能处的双峰, 归属于金属态 Ru⁰, 而在 465.62 eV 和 488.06 eV 处拟合出的双峰则归属于 RuO₂。与 Ru/C 相比, Ru/CN 中 Ru 3p 峰的结合能向高能方向偏移约 0.32 eV, 这一现象表明 N 元素的引入增强了金属-载体间的电子相互作用, 导致更多的电子从 Ru 转移至 CN 载体。上述结果表明, 通过将 N 原子引入碳基底, 可以有效增强金属-载体相互作用, 调控 Ru 的电子密度分布, 从而显著提升催化剂的析氢反应(HER)活性。

3.2. N 原子掺杂对催化剂 HER 性能的影响

为系统研究不同处理方式对 Ru/CN 催化剂析氢反应(HER)性能的影响, 采用标准的三电极体系, 在 1 M·KOH 和 0.5 M·H₂SO₄ 条件下对其进行电化学性能测试。如图 5(a)所示, 碱性条件下, 经水热离心处理的 Ru/CN 催化剂表现出最优异的 HER 活性, 其达到 10 mA·cm⁻² 电流密度所需的过电位仅为 12 mV, 显著优于室温搅拌(21 mV)和加热回流(27 mV)。类似地, 在酸性介质中(图 5(b)), 水热离心处理的 Ru/CN 同样展现出最佳的催化活性, 达到 10 mA·cm⁻² 电流密度所需的过电位为 24 mV, 明显低于室温搅拌(68 mV)和加热回流(71 mV)。这些结果表明, 水热离心处理可有效优化 Ru/CN 催化剂的活性位点分布和电子结构, 从而显著提升其在宽 pH 范围内的 HER 催化性能。

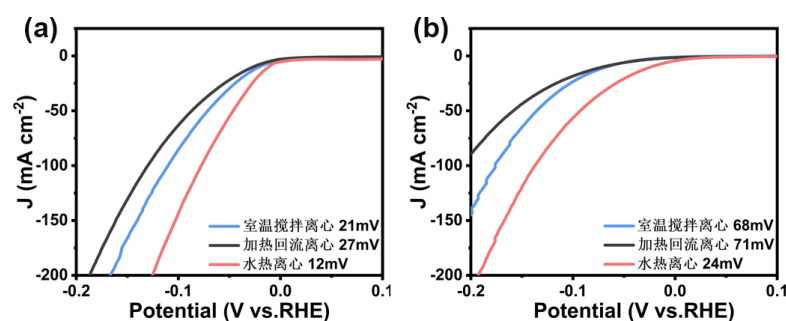


Figure 5. HER performance of Ru/CN under different reaction conditions, (a) 1 M·KOH; (b) 0.5 M·H₂SO₄

图 5. Ru/CN 在不同反应方式下的 HER 性能(a) 1 M·KOH; (b) 0.5 M·H₂SO₄

在 1 M·KOH 和 0.5 M·H₂SO₄ 条件下, 探究了煅烧温度对 Ru/CN HER 性能的影响。如图 6(a)所示, 碱性条件下, 当 Ru/CB6 的退火温度为 600℃时, 催化剂表现出最优异的 HER 活性, 其达到 10 mA·cm⁻² 电流密度所需的过电位为 12 mV, 显著优于 500℃ (35 mV)和 700℃ (38 mV)的样品。在酸性介质中(图 6(b)), 600℃退火处理的 Ru/CB6, 达到 10 mA·cm⁻² 电流密度所需的过电位为 24 mV, 明显低于 500℃ (53 mV)和 700℃ (53 mV)。基于上述实验结果, 我们确定以水热离心处理并结合 600℃煅烧温度制备的 Ru/CB6 作为后续研究的主催化剂。这一优化条件不仅确保了催化剂在宽 pH 范围内的优异 HER 活性,

同时也为后续催化机理研究提供了可靠的实验基础。

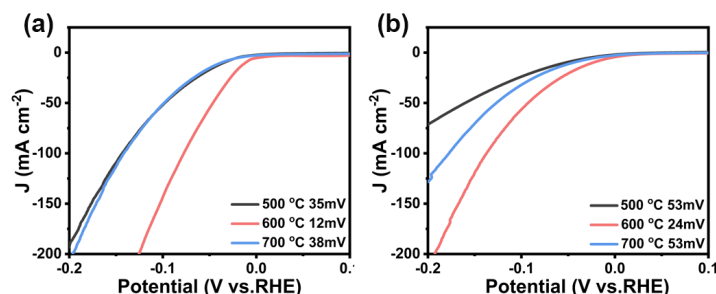


Figure 6. HER performance of Ru/CN under different reaction temperatures, (a) 1 M·KOH; (b) 0.5 M·H₂SO₄

图 6. Ru/CN 在不同反应温度下的 HER 性能(a) 1 M·KOH; (b) 0.5 M·H₂SO₄

1) 碱性条件下的 HER 性能测试

在 N₂ 饱和的 1 M·KOH 电解液中, 采用标准三电极体系对 Ru/CN、Ru/C 以及商业化 Pt/C 催化剂的 HER 性能进行评估。电化学测试结果表明, Ru/CN 催化剂表现出卓越的 HER 活性, 如图 7(a)所示, 其达到 10 mA·cm⁻² 电流密度所需的过电位仅为 12 mV, 显著低于 Ru/C (33 mV) 和商业化 Pt/C (17 mV)。为进一步阐明 HER 反应动力学机制, 通过 Tafel 斜率拟合分析发现(图 7(b)), Ru/CN 的 Tafel 斜率为 49 mV·dec⁻¹, 明显低于 Ru/C (73.39 mV·dec⁻¹) 和商业化 Pt/C (57.72 mV·dec⁻¹)。这一结果表明, Ru/CN 催化剂具有更为优异的 HER 反应动力学特性, 且其反应机制遵循 Volmer-Heyrovsky 路径。

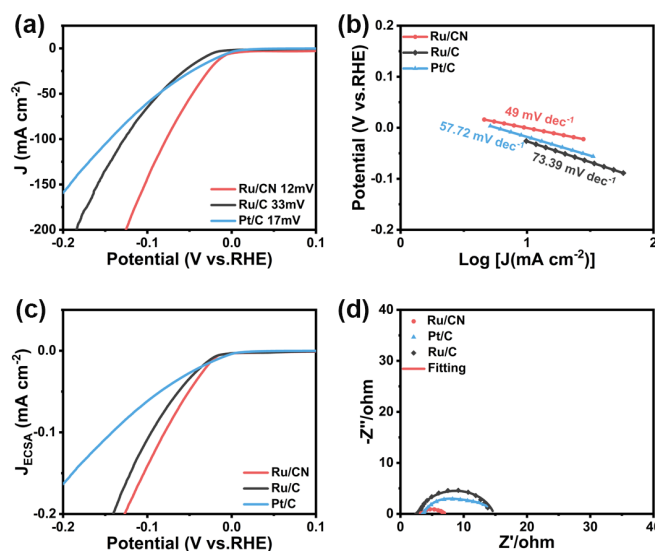


Figure 7. The electrocatalytic HER performance of Ru/CN, Ru/C and Pt/C in alkaline solution. (a) Polarization curves; (b) the corresponding Tafel curves; (c) The ECSA-normalized LSV curves; (d) Electrochemical AC impedance spectra

图 7. Ru/CN、Ru/C 和 Pt/C 在 1 M·KOH 溶液中的电催化 HER 性能, (a) 极化曲线; (b) 塔菲尔斜率; (c) 电化学活性表面积归一化后的极化曲线; (d) 电化学交流阻抗谱

电化学活性表面积(ECSA)是评估催化剂本征活性的关键参数之一。如图 8 所示, 通过在不同扫描速率(10~50 mV·s⁻¹)下测定非法拉第区域的循环伏安曲线并拟合双电层电容(C_{dl}), 发现 Ru/CN 催化剂的 C_{dl} 值为 52 mF·cm⁻², 显著高于 Ru/C (24 mF·cm⁻²) 和商业化 Pt/C (30 mF·cm⁻²)。这一结果表明, Ru/CN 催化剂能够暴露更多的电化学活性位点, 从而提供更高的催化活性。为进一步探究催化剂的本征活性, 对

Ru/CN、Ru/C 以及商业化 Pt/C 的 LSV 曲线进行 ECSA 归一化处理(图 7(c))。归一化后的 LSV 曲线与原始 LSV 曲线呈现出相同的变化趋势,证实 N 掺杂不仅增加了活性位点数量,还显著提升了催化剂的本征活性。此外,通过电化学阻抗谱(EIS)研究了电极表面的电子转移(图 7(d))。结果表明,Ru/CN 催化剂表现出最小的电荷转移阻抗,说明其具有最高的电荷转移效率。这一结果与 C_{dl} 和 LSV 分析结果一致,进一步证实了 Ru/CN 催化剂优异的电催化性能主要归因于其优化的电子结构和增强的电荷转移能力。

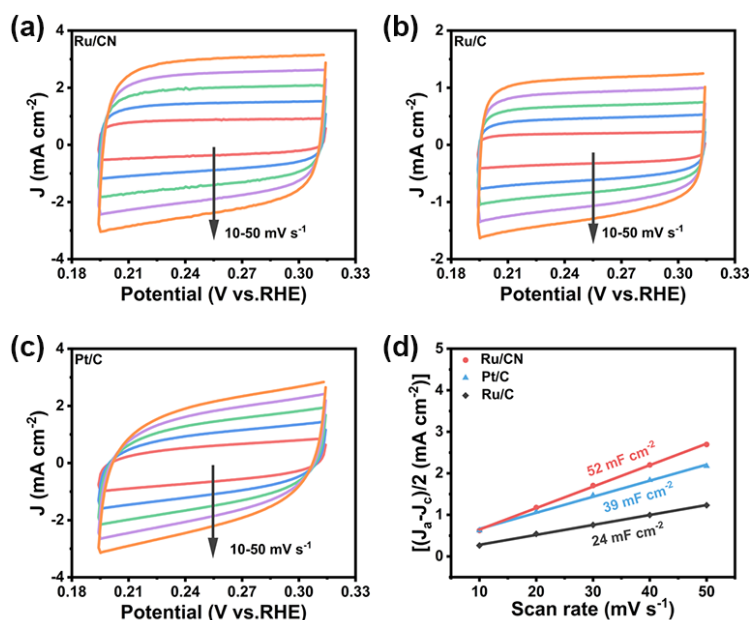


Figure 8. CV curves of Ru/CN, Ru/C and Pt/C (a~c) in 1 M·KOH solution at different scan rates (10~50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$); (d) Bilayer capacitance fitting diagrams
图 8. Ru/CN、Ru/C 和 Pt/C (a~c)在 1 M·KOH 溶液中不同扫描速率下(10~50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)的 CV 曲线; (d)双电层电容拟合图

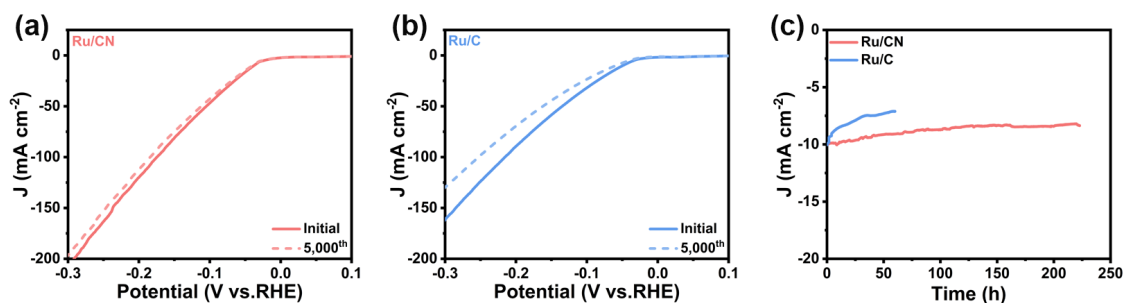


Figure 9. Comparison of polarisation curves of (a) Ru/CN and (b) Ru/C in 1 M·KOH solution before and after 5000 CV cycles, (c) i-t curves of Ru/CN and Ru/C at 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ current density
图 9. 1 M·KOH 溶液中(a) Ru/CN 和(b) Ru/C 在经过 5000 次 CV 循环前后极化曲线对比, (c) Ru/CN 和 Ru/C 在 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下 i-t 曲线

电化学稳定性是评估催化剂性能的关键指标之一。本研究采用加速耐久性测试(ADT)和计时电流法(i-t)对 Ru/CN 和 Ru/C 催化剂的稳定性进行了系统评估。如图 9, CV 测试结果表明,经过 5000 次循环后, Ru/CN 催化剂的极化曲线未出现显著偏移,在 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下过电位仅降低 4 mV;相比之下, Ru/C 催化剂在相同条件下极化曲线发生明显偏移,过电位降低达 10 mV,表明 Ru/CN 具有更优异的

电化学稳定性。进一步通过计时电流法测试发现,在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 恒定电流密度下, Ru/CN 催化剂经过 220 h 电解后, 电流密度仍能维持在初始值的 80%, 而 Ru/C 催化剂在 60 h 后即衰减至初始值的 71%。这种优异的性能可归因于碳氮载体与 Ru NPs 之间的强金属-载体相互作用, 该效应有效抑制了活性组分的聚集和溶解, 从而大幅提升了催化体系的耐久性。

2) 酸性条件下的 HER 性能测试

在 N_2 饱和的 $0.5 \text{ M}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ 电解液中, 采用标准三电极体系, 对 Ru/CN、Ru/C 以及商业化 Pt/C 进行性能评估。如图 10(a~b)所示, Ru/CN 达到 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度所需的过电位为 24 mV, tafel 斜率为 $62 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 优于 Ru/C (η_{10} 为 57 mV, tafel 斜率为 $80 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$), 表现出较为优异的 HER 催化活性。通过对不同扫速($10\sim 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)下的循环伏安曲线进行拟合, 得到 Ru/CN、Ru/C 和商业化 Pt/C 的 C_{dl} 值。如图 10(d)所示, Ru/CN 的 C_{dl} 值为 $37 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$, 优于 Ru/C ($7 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$), 表明 Ru/CN 具有较大的电化学活性表面积。利用电化学阻抗研究了催化剂表面的电子转移(图 10(c)), Ru/CN 的电荷转移效率优于 Ru/C, 表明 Ru/CN 催化剂在酸性介质中优异的 HER 性能主要归因于其较大的电化学活性表面积和高效的电荷转移能力。

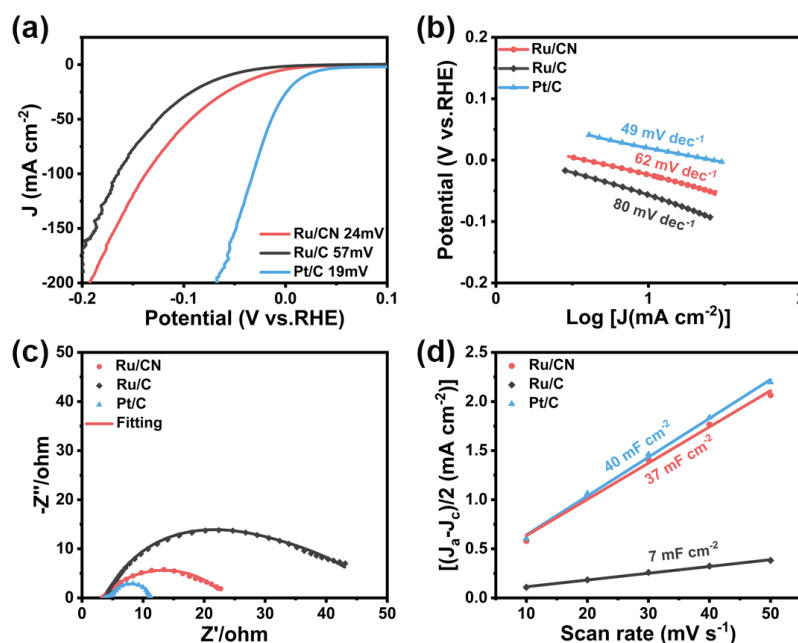


Figure 10. The electrocatalytic HER performance of Ru/CN, Ru/C and Pt/C in acid solution. (a) Polarization curves; (b) The corresponding Tafel curves; (c) Electrochemical AC impedance spectra; (d) Bilinear capacitance fitting diagrams

图 10. Ru/CN、Ru/C 和 Pt/C 在 $0.5 \text{ M}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的电催化 HER 性能, (a) 极化曲线; (b) 塔菲尔斜率; (c) 电化学交流阻抗谱; (d) 双电层电容拟合图

4. 结论

本文以 CB6 和 RuCl_3 通过静电作用相结合, 后经高温煅烧处理得到氮掺杂碳负载 Ru NPs 催化剂。XPS 结果表明, N 元素的引入有效调控了 Ru 的电子结构, 促使 Ru 将更多的电子转移至碳基底, 显著增强了金属-载体间的相互作用, 从而优化了 HER 反应动力学过程。电化学性能测试显示, 该催化剂在酸性和碱性介质中均表现出优异的 HER 活性, 达到 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度所需的过电位分别为 24 mV 和 12 mV。特别是在碱性条件下, 催化剂展现出优异的稳定性: 在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下持续电解 220 小时后, 其电流密度仍能维持在初始值的 80% 左右。这些结果表明, Ru/CN 催化剂兼具优异的电催化活性和

长期稳定性, 为高效 HER 催化剂的设计提供了新的思路。

参考文献

- [1] Tang, R., Yang, Y., Zhou, Y. and Yu, X. (2023) Rational Design of Heterostructured Ru Cluster-Based Catalyst for pH Universal Hydrogen Evolution Reaction and High-performance Zn-H₂O Battery. *Advanced Functional Materials*, **34**, Article ID: 2301925. <https://doi.org/10.1002/adfm.202301925>
- [2] Jadhav, H.S., Bandal, H.A., Ramakrishna, S. and Kim, H. (2022) Critical Review, Recent Updates on Zeolitic Imidazolate Framework-67 (ZIF-67) and Its Derivatives for Electrochemical Water Splitting. *Advanced Materials*, **34**, Article ID: 2107072. <https://doi.org/10.1002/adma.202107072>
- [3] Luo, Y., Zhang, Z., Chhowalla, M. and Liu, B. (2022) Recent Advances in Design of Electrocatalysts for High-Current-density Water Splitting. *Advanced Materials*, **34**, Article ID: 2108133. <https://doi.org/10.1002/adma.202108133>
- [4] Faber, M.S. and Jin, S. (2014) Earth-Abundant Inorganic Electrocatalysts and Their Nanostructures for Energy Conversion Applications. *Energy & Environmental Science*, **7**, 3519-3542. <https://doi.org/10.1039/c4ee01760a>
- [5] Li, Z., Li, X., Ma, H., Ye, C., Yu, H., Nie, L., et al. (2024) Anchoring Ru Clusters to Highly Defective N-Doped Carbon Nanotubes via a Thermal-Shock Strategy for Stable Industrial Hydrogen Evolution. *Nano Research*, **17**, 5261-5269. <https://doi.org/10.1007/s12274-024-6507-7>
- [6] Luo, W., Wang, Y. and Cheng, C. (2020) Ru-Based Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction: Recent Research Advances and Perspectives. *Materials Today Physics*, **15**, Article ID: 100274. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2020.100274>
- [7] Higgins, S. (2010) Regarding Ruthenium. *Nature Chemistry*, **2**, 1100. <https://doi.org/10.1038/nchem.917>
- [8] Mahmood, J., Li, F., Jung, S., Okay, M.S., Ahmad, I., Kim, S., et al. (2017) An Efficient and pH-Universal Ruthenium-Based Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *Nature Nanotechnology*, **12**, 441-446. <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.304>
- [9] Yu, J., He, Q., Yang, G., Zhou, W., Shao, Z. and Ni, M. (2019) Recent Advances and Prospective in Ruthenium-Based Materials for Electrochemical Water Splitting. *ACS Catalysis*, **9**, 9973-10011. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02457>
- [10] Chen, X., Wang, X., Le, J., Li, S., Wang, X., Zhang, Y., et al. (2023) Revealing the Role of Interfacial Water and Key Intermediates at Ruthenium Surfaces in the Alkaline Hydrogen Evolution Reaction. *Nature Communications*, **14**, Article No. 5289. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-41030-1>
- [11] Dong, K., Liang, J., Wang, Y., Zhang, L., Xu, Z., Sun, S., et al. (2022) Conductive Two-Dimensional Magnesium Metal-Organic Frameworks for High-Efficiency O₂ Electroreduction to H₂O₂. *ACS Catalysis*, **12**, 6092-6099. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c00819>
- [12] Li, T., Zhang, X., Chen, Y., Zhong, L., Li, S., Zhang, P., et al. (2021) Boosting the Water Dissociation Kinetics via Charge Redistribution of Ruthenium Decorated on S, N-Codoped Carbon. *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 16967-16973. <https://doi.org/10.1039/d1ta04917h>
- [13] Zhu, Y.P., Guo, C., Zheng, Y. and Qiao, S. (2017) Surface and Interface Engineering of Noble-Metal-Free Electrocatalysts for Efficient Energy Conversion Processes. *Accounts of Chemical Research*, **50**, 915-923. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00635>
- [14] Zhou, W., Jia, J., Lu, J., Yang, L., Hou, D., Li, G., et al. (2016) Recent Developments of Carbon-Based Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *Nano Energy*, **28**, 29-43. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.08.027>
- [15] Sun, X., Wu, B., Chen, J., Li, B., Cao, C., Fan, L., et al. (2023) Self-Assembly Synthesis of Ru Nanoparticles Anchored on B, N Co-Doping Carbon Support for Hydrogen Evolution: Electronic State Induced by the Strong Metal-Support Interactions. *International Journal of Hydrogen Energy*, **48**, 9682-9689. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.143>
- [16] Su, P., Pei, W., Wang, X., Ma, Y., Jiang, Q., Liang, J., et al. (2021) Exceptional Electrochemical HER Performance with Enhanced Electron Transfer between Ru Nanoparticles and Single Atoms Dispersed on a Carbon Substrate. *Angewandte Chemie International Edition*, **60**, 16044-16050. <https://doi.org/10.1002/anie.202103557>
- [17] Liu, Z., Li, B., Feng, Y., Jia, D., Li, C. and Zhou, Y. (2022) N-Doped Sp²/Sp³ Carbon Derived from Carbon Dots to Boost the Performance of Ruthenium for Efficient Hydrogen Evolution Reaction. *Small Methods*, **6**, Article ID: 2200637. <https://doi.org/10.1002/smt.202200637>
- [18] Wang, J., Wei, Z., Mao, S., Li, H. and Wang, Y. (2018) Highly Uniform Ru Nanoparticles over N-Doped Carbon: pH and Temperature-Universal Hydrogen Release from Water Reduction. *Energy & Environmental Science*, **11**, 800-806. <https://doi.org/10.1039/c7ee03345a>
- [19] Zhou, G., Zhang, S., Zhu, Y., Li, J., Sun, K., Pang, H., et al. (2022) Manipulating the Rectifying Contact between Ultrafine Ru Nanoclusters and N-Doped Carbon Nanofibers for High-Efficiency Ph-Universal Electrocatalytic Hydrogen

-
- Evolution. *Small*, **19**, Article ID: 2206781. <https://doi.org/10.1002/sml.202206781>
- [20] Shervedani, R.K. and Amini, A. (2015) Sulfur-Doped Graphene as a Catalyst Support: Influences of Carbon Black and Ruthenium Nanoparticles on the Hydrogen Evolution Reaction Performance. *Carbon*, **93**, 762-773. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.05.088>