

基于不同双掺碳纳米管负载Ru基催化剂的制备及碱性电解水析氢

张 健, 张凯楠, 胡运烨, 李 林, 杨焱沆, 张 驰, 孙旭镭*

河南工业大学化学化工学院, 河南 郑州

收稿日期: 2026年5月15日; 录用日期: 2026年8月6日; 发布日期: 2026年8月17日

摘 要

金属-载体相互作用在调节金属纳米团簇的电子性质并确保其稳定性方面扮演着核心角色。此研究细致地构建了一套基于多种非金属元素(包括氧、氮、硫等)掺杂碳纳米管负载的钌基催化剂体系(标记为Ru/x-CNT), 旨在深入探索金属-载体相互作用与氢气演化反应(HER)效能之间的内在关联。相较于氮掺杂碳纳米管(N-CNT)和硫掺杂碳纳米管(S-CNT), 氧掺杂碳纳米管(O-CNT)负载的钌纳米团簇因其显著的电荷转移特性, 展现出更为强烈的金属-载体相互作用。这一独特的相互作用机制使得O-CNT/钌纳米团簇催化剂在达到10 mA/cm²的电流密度时, 仅需极低的23 mV过电位即可运行, 并且在更高的100 mA/cm²电流密度下仍能维持卓越的稳定性, 从而凸显出其在电催化领域的潜在优势。此研究明确表明, 强化的金属-载体相互作用对于兼备提高析氢反应活性与增强其稳定性的双重目标至关重要。

关键词

金属-载体相互作用, 杂原子掺杂, 钌基催化剂, 电催化析氢

For Applications in Efficient Alkaline Hydrogen Generation, This Study Focuses on Nano-Scale Ruthenium (Ru) Clusters Anchored onto Doped Carbon Nanotubes, Aiming to Investigate in Depth the Effects of Various Heteroatom Dopants on Metal-Support Interactions and Their Regulatory Mechanisms on Catalytic Performance

*通讯作者。

文章引用: 张健, 张凯楠, 胡运烨, 李林, 杨焱沆, 张驰, 孙旭镭. 基于不同双掺碳纳米管负载 Ru 基催化剂的制备及碱性电解水析氢[J]. 物理化学进展, 2026, 15(3): 236-248. DOI: 10.12677/japc.2026.153023

Jian Zhang, Kainan Zhang, Yunye Hu, Lin Li, Yanhang Yang, Chi Zhang, Xuzhuo Sun*

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

Received: May 15, 2026; accepted: August 6, 2026; published: August 17, 2026

Abstract

Metal-support interaction plays a critical role in shaping the electronic structure of metal nanoclusters and contributes significantly to their stabilization. Within this context, it is essential to explore how specific interactions influence the properties and behavior of these nanoclusters at the atomic level. In this study, a series of Ru-based catalysts supported on carbon nanotubes (CNT) doped with various nonmetallic elements—specifically oxygen (O), nitrogen (N), and sulfur (S)—are meticulously designed to explore the intricate relationship between metal-support interactions and hydrogen evolution reaction (HER) activities. By varying the doping elements and their concentrations, we aim to elucidate how these interactions influence catalytic performance, thereby providing insights into optimizing HER efficiency through tailored metal-support interfaces. In comparison to N-CNT and S-CNT, O-CNT-supported Ru nanoparticles (NCs) exhibit significantly enhanced metal-support interactions attributed to the high charge transfer efficiency between Ru and the substrate. This unique characteristic results in an outstanding low overpotential of merely 10 mV at a current density of 10 mA/cm², coupled with exceptional stability under a current density of 100 mA/cm². This observation underscores the importance of oxygen doping in optimizing the electrocatalytic performance of Ru-based materials for applications requiring efficient and durable hydrogen evolution reactions. This research substantiates that strengthened metal-support interactions are advantageous for enhancing both the hydrogen evolution reaction (HER) activity and its durability.

Keywords

Metal-Support Interaction, Heteroatom Doping, Ruthenium-Based Catalysts, Electrocatalytic Hydrogen Evolution

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

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

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



Open Access

1. 引言

电催化水分解技术提供了一种既实用又经济的解决方案，旨在应对由非可再生能源的过度消耗所引发的环境挑战与能源短缺问题。这一方法通过利用催化剂加速水分子分解成氢气和氧气的过程，不仅能够有效转化并储存能量，还能够促进可持续能源的利用，从而在环境保护和能源供应方面发挥着至关重要的作用。这一过程不仅有助于减少对化石燃料的依赖，还能够促进清洁能源的广泛普及，为实现低碳经济目标奠定基础。设计专门针对析氢反应(Hydrogen Evolution Reaction, HER)阴极的催化剂已成为科研领域的核心焦点之一，其重要性在于显著影响着氢气生成的效率与规模[1]。钌(Ru)基催化剂因其相对低廉的成本以及与铂(Pt)相近的氢吸附能(大约 65 kcal/mol)，展现出作为成本高昂的铂基催化剂替代品的巨大潜力，在促进水电解过程方面尤为突出。Ru 元素表现出显著的氢吸附特性，这实际上限制了 H⁺的解吸过程，进而减缓了 HER 反应的动力学进展。开发具备高度活性与稳定性的高性能钌基氢 evolution 反应(Half-Electron Reduction, HER)催化剂，对于推动能源转换与存储技术的发展具有极其重要的意义。针对

此项目,我们将探索非金属元素掺杂碳材料负载金属的应用,特别是通过硼(B)、氮(N)、氧(O)及硫(S)等非金属原子对碳材料的掺杂策略。这一创新方法不仅旨在优化金属与掺杂载体间的金属-载体相互作用,显著增强两者间的电子转移效率,同时通过调整金属的电子结构,实现对其催化性能的精细调控[2]。更重要的是,该策略能够增加金属在载体上的锚定位点数量,促进金属的均匀分散,有效抑制其在高温解构及化学反应过程中的聚集现象,从而全面提升催化剂的整体效能与稳定性。在载体材料中引入氮(N)和磷(P)掺杂,显著优化了其表面特性,并提升了电导率水平,同时对钌纳米颗粒的电子结构进行了精确调控,这一系列效应共同促进了催化剂催化活性的显著增强。双原子掺杂显著降低了钌表面的电荷密度,并减弱了钌-氢键的结合能,这一机制促进了水分子的亲核攻击与氢氧键的裂解,从而极大地提升了氢电还原反应的动力学过程[3]。

基于前述解析,在硼(B)掺杂的基础上,进一步引入一种非金属杂原子(氧(O)、氮(N)或硫(S))与硼形成双掺杂体系,旨在显著强化钌纳米粒子(Ru NPs)与双掺杂载体间的金属-载体相互作用,进而加速 Ru 表面的电荷转移过程,以此显著提升氢 evolution reaction (HER)催化剂的活性表现[4]。深入分析并比较各种双掺杂策略对其催化性能的显著影响,是当前催化领域的重要研究课题之一。通过化学修饰技术,我们制备了三种类型的碳纳米管:带有羧基官能团的羧基碳纳米管(CNT-COOH)、带有氨基官能团的氨基碳纳米管(CNT-NH₂)以及带有磺酸基官能团的磺酸基碳纳米管(CNT-SO₃H),并利用配位化学原理将钌离子(Ru³⁺)与其紧密结合。随后,采用 closo-[B₁₂H₁₂]²⁻作为硼元素的前驱体及还原剂,通过静电吸附机制将 Ru³⁺固定,并实现其原位还原,进而制备出硼修饰的钌纳米颗粒。后经过高温热解工艺,成功合成出了三种具有双原子掺杂特性的催化剂,分别为 Ru/B₂O-CNT、Ru/B₂N-CNT 和 Ru/B₂S-CNT [5]。借助电化学测试手段,深入探讨了引入第二掺杂原子如何显著影响氢 evolution reaction (HER)的催化活性,揭示了其背后的物理化学机制及其对反应动力学的调控效应。特别地,通过应用电化学阻抗谱技术,我们深入探究了双掺杂体系中协同效应对电荷转移速率的影响机制。

2. 材料合成

2.1. Ru/B₂O-CNT 催化剂的制备

准确地称量 60 毫克羧酸功能化的碳纳米管(CNT-COOH)并将其加入到 30 毫升的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中,随后通过超声波处理 30 分钟以确保其充分且均匀地分散。接着,精确称取 30 毫克的氯化钌(III)·x 水合物(RuCl₃·xH₂O),溶解于 2 毫升的 NMP 中,并将此溶液缓慢滴加至前述分散液中。整个过程中,应保持在室温条件下持续搅拌 3 小时,以确保各成分间的均匀混合与反应的充分进行。称取 60 毫克的 Cs₂[closo-B₁₂H₁₂]晶体,并在室温下持续搅拌 12 小时,以确保其充分溶解与均匀分散。继续执行常温下的搅拌操作长达 12 小时。通过离心分离获得沉淀物后,应采用去离子水及无水乙醇对其进行多轮交替洗涤,确保彻底清除杂质。随后,在 60 摄氏度条件下实施真空干燥程序,持续时间应不少于 12 小时,以实现沉淀物的有效脱水与干燥处理。最终,所得产物被置于管式炉内,并在氮气氛围的防护下,以每分钟 10 摄氏度的速度逐步加热至 600 摄氏度,并在此温度下维持保温状态达两小时。待其自然冷却至室温后,方可将其取出,从而成功制备出 Ru/B₂O-CNT 材料。

2.2. Ru/B₂N-CNT 催化剂的制备

准确地取量 60 毫克的碳纳米管接枝氨基(CNT-NH₂)并将其加入到 30 毫升的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中,通过超声波处理 30 分钟以实现其均匀分散,使其形成分散体系。随后,精确称量 30 毫克的氧化钌(III)氯化物·x 水合物(RuCl₃·xH₂O),溶解于 2 毫升的 NMP 中,并将此溶液缓慢滴加至上述分散体系中,于室温条件下充分搅拌 3 小时,确保所有成分均能均匀混合。对于化合物 Cs₂[closo-B₁₂H₁₂],精确称

取 60 毫克后, 应置于容器中并在常温下持续搅拌长达 12 小时, 以确保充分溶解与均匀分散。继续进行常温下的搅拌操作共计 12 小时。通过离心分离出沉淀后, 应采用去离子水及无水乙醇对其进行多轮交替洗涤, 确保彻底清除残留杂质。随后, 在 60 摄氏度条件下实施真空干燥程序, 历时 12 小时, 以确保样品充分脱水且保持其物理性质稳定。最终所得产物需置于管式炉之中, 在氮气氛围的严密防护下, 按照 10℃/分钟的加热速度逐步升温至 600℃, 并在此温度下维持恒温 2 小时。待其自然冷却至室温后, 方可安全取出, 从而成功制备出 Ru/B,N-CNT 复合材料。

2.3. Ru/B,S-CNT 催化剂的制备

准确称量 60 毫克的羧酸功能化的碳纳米管(CNT-SO₃H)并将其置于 30 毫升 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中, 通过超声波处理 30 分钟以实现其均匀分散。随后, 精确称取 30 毫克的氯化钌(III)·x 水合物 (RuCl₃·xH₂O), 溶解于 2 毫升的 NMP 中, 并将其缓缓滴加至前述分散液中。整个体系在室温下充分搅拌 3 小时, 确保所有成分均能均匀混合并形成稳定溶液。称取 60 毫克的 Cs₂[closo-B₁₂H₁₂]并将其在室温条件下持续搅拌 12 小时, 确保充分溶解与均匀分布。通过离心分离获得的沉淀物, 应采用去离子水及无水乙醇交替进行多轮洗涤, 确保彻底去除残留杂质。随后, 需在 60 摄氏度的温度下实施真空干燥程序, 历时 12 小时, 以确保沉淀物达到所需的干燥状态。最终所得产物被安置于管式炉之中, 在氮气的保护性氛围下, 按照 10℃/分钟的加热速率逐步升温至 600℃, 并在此温度下维持恒温 2 小时。待其自然冷却至室温后, 方可安全取出, 从而成功制备出 Ru/B,S-CNT 复合材料。下面是合成流程图的示意图表示。

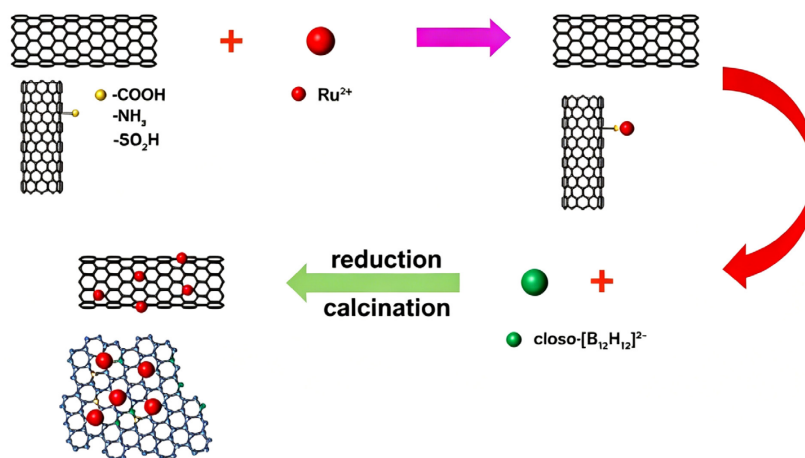


Figure 1. Illustrates the preparation workflow of ruthenium nanomaterials supported on boron-and oxygen (nitrogen, sulfur)-co-doped carbon nanotubes, detailing the synthetic steps and process design corresponding to different doping ratios

图 1. 展示了通过不同 B、O(N,S)双掺杂碳纳米管负载 Ru 纳米颗粒的制备工艺流程图

3. 结果与讨论

参照图 1 所述, 本研究采用[closo-B₁₂H₁₂]²⁻作为还原剂, 同时利用 O、N、S 修饰的碳纳米管作为 B、O(N,S)的前驱体, 以此合成出 Ru/B,O-CNT、Ru/B,N-CNT 以及 Ru/B,S-CNT 三种催化剂。以 Ru/B,O-CNT 为例, 我们探讨了其形成机制: 借助静电相互作用, Ru³⁺离子被固定于碳纳米管表面, 进而生成稳定且有序分布的 Ru³⁺/COO-CNT 复合材料。接下来, 我们将 closo-[B₁₂H₁₂]²⁻分子吸附于 Ru³⁺/COO-CNT 载体上, 并利用 closo-[B₁₂H₁₂]²⁻的还原特性, 成功将 Ru³⁺离子还原为金属 Ru 纳米粒子(NPs)。同时, closo-[B₁₂H₁₂]²⁻这一化合物的部分氧化过程生成了硼的氧化物产物。经过高温热解处理后, 成功制备出了钌纳米颗粒, 其均匀地负载于由硼和氧原子双重掺杂的碳纳米管之上。

3.1. 双掺杂 Ru 基电催化剂的形貌及结构分析

(1) 催化剂形貌分析

通过透射电子显微镜(TEM)以及高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)技术,我们对 Ru/B,O-CNT、Ru/B,N-CNT 以及 Ru/B,S-CNT 的微观形态进行了细致的观察与评估。如图 2(a), 图 2(c), 图 2(e)所呈现,清晰地揭示了三种催化剂——即 Ru/B,O-CNT、Ru/B,N-CNT 与 Ru/B,S-CNT——中的钌纳米粒子(Ru NPs)均呈现出均匀分布于碳纳米管表面的独特特征。借助高分辨透射电子显微镜(图 2(b), 图 2(d), 图 2(f)),我们进一步验证了 Ru/B,O-CNT 内 Ru 纳米颗粒(NPs)的晶格间距精确为 0.214 纳米,这一数值与钌元素的(002)晶面特征相吻合,从而确证了 Ru 纳米颗粒是以纯金属钌的形式存在于材料之中。在 Ru/B,N-CNT 及 Ru/B,S-CNT 中所观察到的 Ru 纳米颗粒(NPs)晶格间距与 Ru/B,O-CNT 中的晶格间距相匹配的现象,暗示着这些 Ru NPs 的生成过程可能涉及了 closo-[B₁₂H₁₂]²⁻基团的原位还原作用[6]。进一步而言,通过对电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)进行详尽分析,我们发现 Ru/B,O-CNT、Ru/B,N-CNT 与 Ru/B,S-CNT 样品中钌元素的浓度分别达到了 1.54 wt%、0.65 wt%以及 1.50 wt%,具体数据如表 1 所示。

Table 1. Shows the elemental mass percentage composition of the three catalysts: Ru/B, O-CNT, Ru/B, N-CNT, and Ru/B, S-CNT
表 1. 展示并对比了 Ru/B,O-CNT、Ru/B,N-CNT 以及 Ru/B,S-CNT 三种材料中各元素的质量百分比组成

Sample	Ru/B O-CNT weight %	Ru/B N-CNT weight %	Ru/B S-CNT weight %
Ru	1.54	0.65	1.50
B	0.17	0.39	0.09
S	0	0	0.14

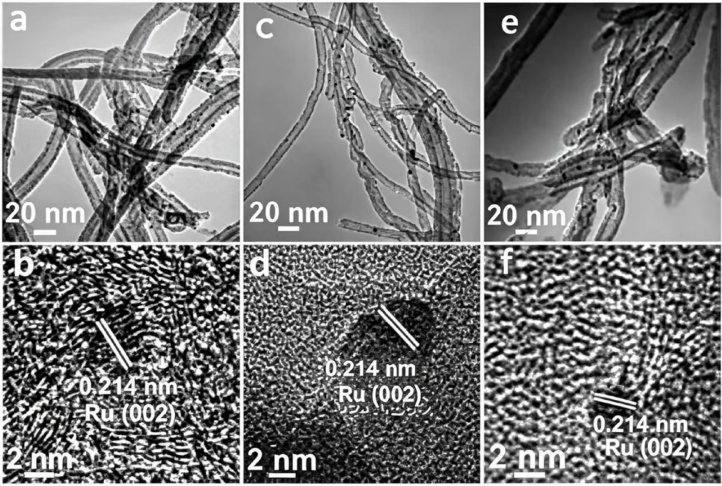


Figure 2. Regarding the morphological characteristics of the three nanomaterials—Ru/B, O-CNT, Ru/B, N-CNT, and Ru/B, S-CNT—this study conducted detailed observation and analysis using transmission electron microscopy (TEM) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). Specifically: (a) Using TEM technology, we comprehensively characterized the microstructure of Ru/B, O-CNT; (b) Furthermore, with the aid of HRTEM, we achieved precise visualization of the nanoscale details of these materials; (c) Similarly, for Ru/B, N-CNT, we employed TEM to thoroughly examine its overall morphology; (d) Through HRTEM, we gained in-depth insights into their fine structural features; (e) For Ru/B, S-CNT, we systematically evaluated its macroscopic morphology using TEM; (f) Combined with HRTEM, we obtained accurate characterization of their micro- and nanoscale properties

图 2. 展示了不同类型的 Ru 基催化剂在碳纳米管(CNT)上的形态特征,具体包括三种不同类型的样品:(a)和(c)分别对应 Ru/B,O-CNT 和 Ru/B,N-CNT 的透射电子显微镜(TEM)图像,揭示了其宏观结构;(b)和(d)则是高分辨率 TEM(HRTEM)图像,进一步解析了这些材料的微观细节;(e)和(f)展现了 Ru/B,S-CNT 的 TEM 和 HRTEM 图像,全面呈现了其独特的形态学特性

(2) XRD 分析

参见图 3(a), 展示了未经高温热解处理的样品、 $\text{Cs}_2[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]$ 以及碳纳米管的 X 射线衍射(XRD)图谱。在 25.8° 和 42.9° 处, 碳纳米管展现出显著的光谱峰, 这些峰分别对应于其(002)和(100)晶面的特征表现[7]。通过将未经过高温热解处理的样品与碳纳米管的 X 射线衍射(XRD)图谱进行比较, 我们揭示了未热解样品在 25.8° 和 42.9° 处呈现出两个显著的衍射峰, 这些峰分别与碳纳米管的(002)和(100)晶面相对应。通过将所得的 XRD 谱图与 $\text{Cs}_2[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]$ 的标准谱图进行细致对比, 未发现任何与 $\text{Cs}_2[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]$ 相匹配的特征峰, 这一现象可能归因于 $\text{Cs}_2[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]$ 吸附量相对较低所致。进一步地, 为了深入探究高温热解过程中, 不同双原子掺杂的碳纳米管负载钌纳米粒子(Ru NPs)催化剂中 Ru NPs 的相态结构变化, 我们对经过高温热解处理的三种不同双原子掺杂催化剂(即 Ru/B,O-CNT、Ru/B,N-CNT 和 Ru/B,S-CNT)进行了 X 射线衍射(XRD)分析。如图 3(b)所示, 三组样品的 X 射线衍射(XRD)图谱清晰地揭示了位于 25.8° 和 42.9° 的两个显著峰, 这些峰分别代表了碳纳米管的(002)和(100)晶面的典型特征。Ru/B,O-CNT 体系未显示出明显的属于金属 Ru 纳米粒子(Ru NPs)的特征谱峰, 这一现象可能归因于 $[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ 离子原位还原生成的 Ru NPs 尺寸极小[8]。与此并行, 针对 Ru/B,N-CNT 及 Ru/B,S-CNT 的 X 射线衍射(XRD)图案分析揭示, 仅能观测到两个特定于碳纳米管的特征峰, 其位置分别对应于 25.8° 和 42.9° , 并未发现任何关联于 Ru 纳米粒子(Ru NPs)的谱峰[9]。基于上述解析, 这明确揭示了 $[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ 通过原位还原所形成的钌纳米粒子(Ru NPs)具有较小的尺寸特性, 并且在高温热解条件下, 双原子掺杂能够实现 Ru NPs 的均匀分布, 从而有效地阻止了 Ru NPs 的聚集现象。

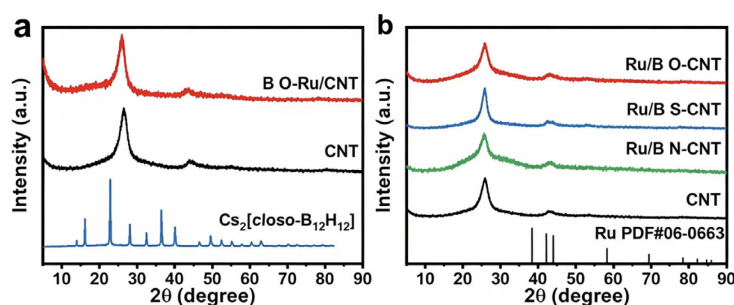


Figure 3. Shows the X-ray diffraction (XRD) spectra of various samples, including: (a) XRD patterns of B, O-Ru/CNT, CNT, and $[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$; (b) XRD spectra of Ru/B, O-CNT, Ru/B, S-CNT, Ru/B, N-CNT, and CNT

图 3. 展示的是两种不同类型的 X 射线衍射(XRD)图谱: (a) 针对 B,O-Ru/CNT、纯碳纳米管以及 $\text{Cs}_2[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ 样品的 XRD 谱图分析; (b) 则详细对比了 Ru/B,O-CNT、Ru/B,S-CNT、Ru/B,N-CNT 以及纯碳纳米管的 XRD 特性

(3) XPS 分析

为了深入探究双原子掺杂方式对催化剂电子结构的差异化影响,我们采用了 X 射线光电子能谱(XPS)技术,对三种特定类型的双原子掺杂催化剂——即 Ru/B,O-CNT、Ru/B,N-CNT 以及 Ru/B,S-CNT 的表面元素组成及其价态进行了详尽分析[9]。参见图 4, Ru/B,O-CNT 的 X 射线光电子能谱(XPS)全谱揭示了 Ru、B、O 及 C 四种元素的存在,这一发现明确证实了硼(B)和氧(O)成功掺杂于该材料之中。Ru、B、O、C 这四种元素在其体系中的原子比例精确地表现为 0.45 at%、0.76 at%、10.14 at%以及 88.65 at%,这四者的总和构成了系统的完整成分描述。对 Ru/B,N-CNT 与 Ru/B,S-CNT 的 X 射线 Photoelectron Spectroscopy (XPS) 全谱分析揭示,除了显著呈现 Ru、B、C 三种元素外,还清晰地观察到了 N 与 S 元素的存在,这充分证实了 B、N 以及 B、S 两种配对元素均成功地实现了掺杂,进而整合进了上述催化剂体系之中。针对 Ru/B,O-CNT、Ru/B,N-CNT 及 Ru/B,S-CNT 的 C1s 谱图,实施了细致的分峰拟合分析。如图 5(a), 图 5(b)所示,对于 Ru/B,O-CNT 样品的 C1s 谱图分析揭示了四个显著的特征峰:位于 283.3 eV 的 C-B 键、

284.8 eV 的 C-C 键、285.9 eV 的 C-O 键以及 287.1 eV 的 C=O 键, 这四项证据共同证实了硼(B)和氧(O)成功地被掺杂进了碳纳米管的基质结构之中。与此并行, 针对 Ru/B,N-CNT 的 C 1s 谱图(见图 5(c), 图 5(d)), 通过精细解析, 我们能够识别出四个关键谱峰: C-B (283.6 eV)、C-C (284.8 eV)、C-N (286.1 eV) 以及 C=O (287.3 eV)。这一系列的谱峰分析强有力地证实了硼(B)和氮(N)已成功掺杂进碳纳米管的骨架结构之中。Ru/B,S-CNT 的碳纳米管骨架中, S 2p 谱图(图 5(e), 图 5(f))的解析揭示了三个显著的谱峰: 位于 163.8 eV 的 S 2p_{3/2}、164.9 eV 的 S 2p_{1/2} 以及 168.1 eV 的 -C-SO-C-, 这些峰位的出现明确指示硫(S)元素成功地掺杂进入了碳纳米管的结构之中[10]。进一步而言, 针对三个催化剂体系中的第二个掺杂元素, 我们进行了详细的 X 射线光电子能谱(XPS)拟合分析, 旨在深入理解其化学状态与活性特性之间的关联。

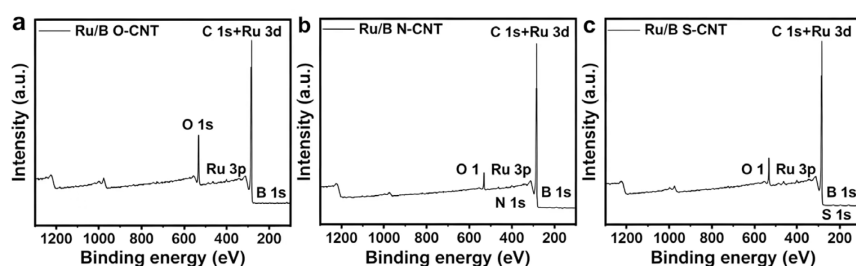


Figure 4. Presents the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) data, specifically including: (a) ruthenium-based oxygen-carbon nanotubes (Ru/B, O-CNT); (b) ruthenium-based nitrogen-carbon nanotubes (Ru/B, N-CNT); (c) ruthenium-based sulfur-carbon nanotubes (Ru/B, S-CNT)

图 4. 展示了催化剂的 X 射线光电子能谱(XPS)全谱分析结果, 分别对应于三种不同类型的碳纳米管(CNT)负载钌(Ru)催化剂: (a) Ru/B,O-CNT; (b) Ru/B,N-CNT; (c) Ru/B,S-CNT

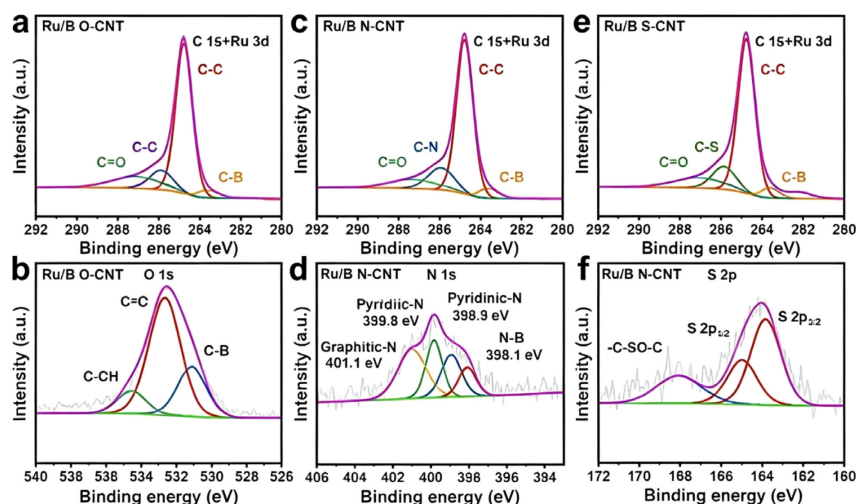


Figure 5. Presents the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis results for various types of Ru-based catalysts: (a) and (b) show the C 1s and O 1s energy level spectra of Ru/B and O-CNT samples, respectively; (c) and (d) depict the C 1s and N 1s energy level spectra of Ru/B and N-CNT samples; while (e) and (f) display the C 1s and S 2p energy level spectra of Ru/B and S-CNT samples. These spectra provide insights into the chemical states and distribution characteristics of individual elements on the catalyst surface

图 5. 展示了三种不同类型的催化剂的 X 射线光电子能谱(XPS)分析结果, 具体如下: (a)和(b)分别呈现了 Ru/B,O-CNT 样品的 C 1s 和 O 1s 能级的 XPS 谱图; (c)和(d)展示了 Ru/B,N-CNT 样品的 C 1s 和 N 1s 能级的 XPS 谱图; (e)和(f)则对应于 Ru/B,S-CNT 样品的 C 1s 和 S 2p 能级的 XPS 谱图

对比分析了三种采用不同双掺杂策略的催化剂——Ru/B,O-CNT、Ru/B,N-CNT 以及 Ru/B,S-CNT 的 B 1s 能级谱图, 旨在深入探究各元素掺杂对催化剂活性位点的影响及其电子结构的细微差异。参见图 5

所示,通过精细谱分析,Ru/B,O-CNT样品的B 1s谱被成功解析为三个特征谱峰:B-O键(位于192.7 eV)、B-C键(位于190.2 eV),以及B-B键(位于187.0 eV)。这一结果明确指示,硼元素主要以B-C-O的化学形态嵌入到碳纳米管的骨架结构之中。Ru/B,N-CNT的B 1s谱图揭示了三个显著的谱峰,对应于B-O(193.2 eV)、B-N(192.3 eV)及B-C(190.8 eV)的结合能,这强烈暗示硼元素主要以B-C-N的化学形态存在于该材料的结构中。针对Ru/B,S-CNT体系的B 1s谱分析揭示了三个关键的结合能峰值:B-O(193.1 eV)、B-S(192.2 eV)和B-C(191.4 eV),这些结果共同表明硼元素主要以B-C-S的化学形态存在于该材料之中[11]。

3.2. 碱性环境中双掺杂钉基电催化剂的电化学性能与变化机制解析

通过运用传统的三电极系统并置于1摩尔/升氢氧化钾溶液环境中,我们评估了不同双掺杂方法——即Ru/B,O-CNT、Ru/B,N-CNT、Ru/B,S-CNT以及Pt/C——在电催化水分解过程中氢气演化反应(HER)的效能差异。基于图6(a),图6(c)的展示,可以观察到Ru/B,O-CNT材料在实现10 mA/cm²电流密度时所需的过电位仅为23毫伏(η_{10}),显著低于其他参照材料。电催化析氢反应的性能显著优于Pt/C(25毫伏)、Ru/B,N-CNT(51毫伏)以及Ru/B,S-CNT(32毫伏),这一发现凸显了新材料在氢能源应用领域的潜在优势[12]。Tafel斜率作为评估氢 evolution reaction (HER)动力学效率的关键参数之一,其数值大小直接反映了该反应的动力学特性。参见图6(b),图6(f),Ru/B,O-CNT展现出显著的电化学性能,其Tafel斜率为33 mV/dec,相较于Pt/C(44 mV/dec)、Ru/B,N-CNT(59 mV/dec)及Ru/B,S-CNT(56 mV/dec)均表现出更为优异的效率,这表明Ru/B,O-CNT在催化应用中具有更高的活性和更低的能量损耗。表明B、O双掺杂的催化剂(Ru/B,O-CNT)展现出卓越的氢电还原反应动力学特性,这一现象遵循Volmer-Tafel反应机理,其中Tafel步骤被视为整个催化过程中的限速步骤。与此并行,Ru/B,N-CNT与Ru/B,S-CNT的Tafel斜率揭示了它们遵循Volmer-Heyrovsky反应机制的现象,其中Heyrovsky步骤被确认为控制反应速率的关键环节[13]。描述B、O双掺杂策略如何显著促进水分子的分解过程,加速其从水的解离向氢气脱附的转变,进而揭示出这一优化路径在提升催化效率方面的关键作用。电化学活性表面积是衡量催化剂固有活性的关键指标之一。对Ru/B,O-CNT、Ru/B,N-CNT和Ru/B,S-CNT的电化学活性表面积归一化后的极化曲线进行详细分析。如图7(a),图7(b)所示,经过电化学活性表面积归一化的Ru/B,O-CNT、Ru/B,N-CNT和Ru/B,S-CNT的极化曲线呈现出与原始极化曲线相似的趋势,这表明归一化处理并未显著改变这些材料的电化学性能特征。如图7(c),图7(d)所示,B、O双掺杂显著促进了Ru表面电子密度的调控,进而提升了催化剂的固有活性[14]。

Zeta电位作为衡量催化剂表面物理化学性质的重要指标之一,其数值直接反映了粒子间的斥力大小,进而影响分散体系的稳定性与选择性催化性能。依据图6(d)的展示,在1摩尔当量氢氧化钾(KOH)电解质溶液环境中,Ru/B,O-CNT展现出的Zeta电位值仅为-0.005毫伏(mV),显著低于Ru/B,N-CNT(-0.15 mV)、Ru/B,S-CNT(-0.033 mV)以及Pt/C(-0.015 mV)的相应数值。这一现象归因于B、O元素的协同掺杂效应,该效应通过减小Ru基底的电子密度,有效调制了OH^{*}的结合能,减少了OH^{*}在Ru活性位点上的吸附强度,进而加速了水分子的分解过程,显著提升了HER反应的动力学性能[15]。为了深化对催化剂内在催化活性的理解,我们采取了一种创新方法,即在一系列温度条件下测定Ru/B,O-CNT、Ru/B,N-CNT及Ru/B,S-CNT这三种催化剂的极化曲线,以此来精确评估氢演化反应(HER)过程中的活化能。半对数图表揭示了交换电流密度(log j_0)与温度倒数(1/T)之间的线性关联,这一发现促使我们应用阿伦尼乌斯方程来精确计算氢电极还原反应的活化能。Ru/B,O-CNT的活化能显著低于其他催化剂,仅8.04 kJ/mol,相较于Pt/C的16.43 kJ/mol、Ru/B,N-CNT的20.29 kJ/mol以及Ru/B,S-CNT的16.65 kJ/mol,展现出更为优异的催化性能(见图6(e))。确认Ru/B,O-CNT展现出最低的氢电极还原反应能垒,这一特性归因于硼氧双掺杂显著降低了钉基催化剂的电子密度,进而减弱了钉-氢键的结合强度,并强化了金属与载体之间的相互作用力,加速了塔菲尔步骤的进程,有效促进了氢气的生成,显著提升了氢电极还原反应的动力学性能[16]。

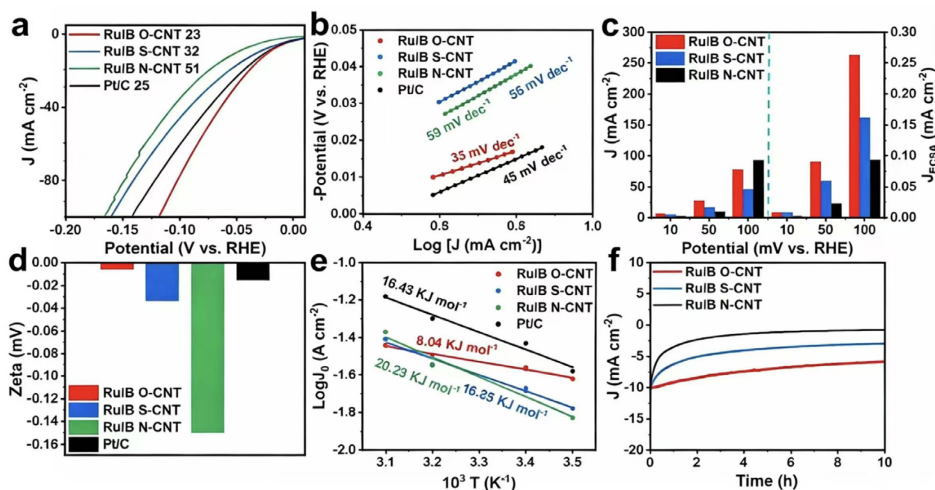


Figure 6. Compares the performance of the four electrocatalysts—Ru/B, O-CNT, Ru/B, N-CNT, Ru/B, S-CNT, and Pt/C—in catalyzing the hydrogen evolution reaction (HER) in an alkaline solution. (a) Polarization curve analysis; (b) Corresponding Tafel slope plots; (c) Evaluation of the catalysts' current density and intrinsic current density at different potentials; (d) Measurement of the ζ -potential values for Ru/B, O-CNT, Ru/B, N-CNT, Ru/B, S-CNT, and Pt/C in a 1 M KOH solution; (e) Detailed determination of the activation energies for Ru/B, O-CNT, Ru/B, N-CNT, Ru/B, S-CNT, and Pt/C; (f) Chronoamperometric curves recorded under a fixed voltage to achieve a current density of $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

图 6. 展示了在碱性电解质环境中, Ru/B,O-CNT、Ru/B,N-CNT、Ru/B,S-CNT 以及 Pt/C 四种催化剂的电解水析氢性能对比。(a) 通过分析线性扫描伏安法(LSV)曲线,可以直观地评估电化学反应的动力学特性;(b) 而塔菲尔(Tafel)曲线则揭示了反应过程中的电势-电流密度关系,进一步解析催化活性与效率;(c) 在特定电位下,催化剂的电流密度及其本征电流密度的测定,有助于深入理解其内在催化机制;(d) 催化剂在碱性介质中的 ζ 电位测试,能够揭示其表面电荷状态,对电催化活性具有重要影响;(e) 对 Ru/B,O-CNT、Ru/B,N-CNT、Ru/B,S-CNT 与 Pt/C 的活化能进行量化分析,可评估其催化活性及选择性;(f) 实施 $i-t$ 测试,旨在考察 Ru/B,O-CNT、Ru/B,N-CNT、Ru/B,S-CNT 在实际操作条件下的稳定性和耐久性

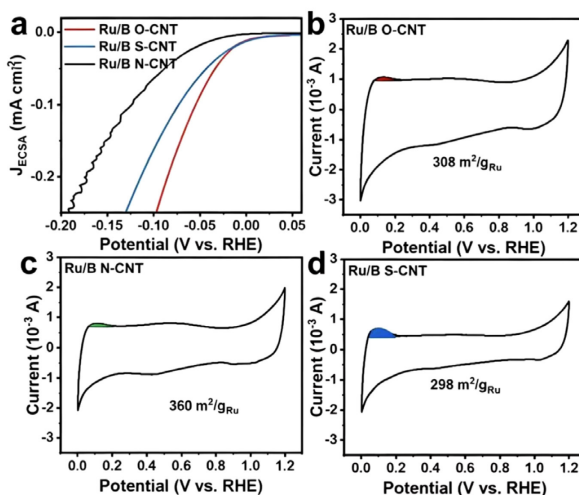


Figure 7. Shows the ECSA-normalized LSV curves for the catalysts Ru/B, O-CNT, Ru/B, N-CNT, and Ru/B, S-CNT, along with their corresponding HUPD ECSA values: (a) Comparison of ECSA-normalized LSV curves; (b) HUPD ECSA for Ru/B, O-CNT; (c) HUPD ECSA for Ru/B, N-CNT; (d) HUPD ECSA for Ru/B, S-CNT

图 7. 展示了不同类型的催化剂——即 Ru/B,O-CNT、Ru/B,N-CNT 以及 Ru/B,S-CNT——在其电催化活性面积归一化后的极化曲线对比,旨在深入分析它们在电化学反应过程中的性能差异。具体而言,(a)部分详细描绘了三种催化剂在相同条件下的极化响应,通过归一化电催化活性面积来直观比较其电催化效率。进一步地,(b)至(d)部分分别聚焦于单个类型催化剂——即 Ru/B,O-CNT、Ru/B,N-CNT 及 Ru/B,S-CNT——在特定氢电位下的电催化活性面积沉积情况,以此揭示各催化剂在特定电位范围内的活性分布特征。这一系列图表共同提供了关于这些新型碳纳米管基催化剂在电化学应用领域潜力的关键见解

为了深化对羟基反应动力学的理解,我们实施了交流阻抗谱测试,分别针对 Ru/B,O-CNT、Ru/B,N-CNT 以及 Ru/B,S-CNT 这三种催化剂材料,旨在全面评估其在催化过程中的电化学行为与性能差异。参见图 8(a), Ru/B,O-CNT 的 Nyquist 图揭示了其展现出最低的电荷转移电阻这一特性。我们已经证实,通过 B 和 O 的双重掺杂,碳纳米管能够显著降低电荷转移电阻,这一发现揭示了掺杂策略在优化电子传输性能方面的潜力。为了深入探究不同双原子掺杂催化剂——包括 Ru/B,O-CNT、Ru/B,N-CNT 及 Ru/B,S-CNT——在氢气还原反应(HER)动力学过程中的电荷转移效率差异,我们采用 Bode 图分析方法,系统地考察了相角随频率变化的关系,以此揭示 HER 反应的动力学特性及其与电荷转移效率之间的内在关联。Bode 图被细分为两个相异的部分,其中低频区涵盖了频率低于 102 Hz 的范围,并以淡蓝色标识;与此相对应,高频区则指定了频率高于 102 Hz 的区间,该部分用淡黄色标记。基于文献综述,我们明确指出,在催化剂的高频响应范围内,其内部电阻特性得到了充分表征,而低频响应区域则主要反映了电极与电解液界面上的电荷转移电阻效应,这揭示了两种不同物理机制在电阻形成过程中的主导作用。观察图 8(b), Bode 图揭示了三种特定类型的双掺杂催化剂——Ru/B,O-CNT、Ru/B,N-CNT 和 Ru/B,S-CNT——在低频域内的相角分布特征,这表明在氢 evolution (HER)催化反应过程中,主导的电阻来源主要体现在电极与电解液界面间的电荷转移电阻上。Ru/B,O-CNT 在低频段展现出最低的相角值,这强烈表明其具有最高的电荷转移效率。通过掺杂 B 和 O 元素,实现了碳纳米管与钌纳米粒子之间更为紧密的结合,显著增强了金属-载体间的相互作用力,进而极大地促进了氢演化反应(HER)的动力学过程。采用原位电化学交流阻抗谱技术,我们旨在深入剖析氢气还原反应(HER)的动力学机制,通过精确测量频率依赖的阻抗特性,全面理解该过程中的电化学动力学行为。如图 8(c)~(e)所示,在施加电位范围从 0 mV 到 -50 mV (相对于可逆氢电极 RHE)的条件下,对于 Ru/B,O-CNT、Ru/B,N-CNT 以及 Ru/B,S-CNT 三种催化剂,其 Bode 图呈现出显著特征。具体而言,随着施加电压的逐渐降低,所有催化剂的相位角均出现相应减少的现象,这表明在 HER 催化反应过程中,电极-电解液界面间的电荷转移电阻成为决定性的阻力来源。特别是在施加电位达到 -10 mV 的情况下,观察到相位角显著减小的现象最为显著。已有文献[17]明确指出, B、O 双掺杂体系展现出最快速的氢析出反应动力学特性。如图 8(f)所示, Ru/B,O-CNT 的相角相较于 Ru/B,N-CNT 和 Ru/B,S-CNT,呈现出显著的下降趋势,这表明其在相角参数上的表现更为优异。基于上述分析,可以明确指出, B、O 双掺杂显著提升了电荷转移效率,并加速了 HER 反应的动力学过程[17]。

催化剂的稳定性作为评估其效能的关键维度之一,显得尤为重要。为了探究钌基催化剂(Ru/B,O-CNT、Ru/B,N-CNT 和 Ru/B,S-CNT)的稳定性特性,我们采用了计时电流法这一技术手段,旨在系统地评估并比较这些催化剂在长期反应过程中的耐久性和效能稳定性。如图 8(f)所示,在进行了为期 8 小时的计时电流测试之后, Ru/B,N-CNT 的电流密度显著减少,已降至初始电流密度的 30%,这一现象揭示了材料在电化学过程中的衰减特性。Ru/B,N-CNT 样品经过 8 小时的计时电流测试后,其电流密度显著降低,达到了初始电流密度的 90%,这表明该材料在长时间应用中的电化学活性发生了显著变化。在对 Ru/B,O-CNT 实施为期 8 小时的计时电流测试之后,观察到其电流密度维持在初始值的大约 80%,这揭示了硼和氧双重掺杂对于稳定钌纳米颗粒的重要性,并进而显著提升了催化剂的整体稳定性。

本研究仅制备 B/O、B/N、B/S 三类双掺杂催化剂,未开展 Ru/B-CNT、Ru/O-CNT、Ru/N-CNT 单掺杂对照实验,无法定量区分单杂原子与双杂原子各自的催化贡献,因此文中双掺杂协同效应仅依托三组双掺样品横向对比推导,为本研究的局限性。结合 ICP 数据可知三种催化剂 Ru 负载量存在明显区别 (Ru/B,O-CNT:1.54 wt%、Ru/B,S-CNT:1.50 wt%、Ru/B,N-CNT:0.65 wt%), Ru 负载量差异会改变活性位点数目与纳米颗粒团聚程度,是除杂原子掺杂类型外影响催化性能的重要因素, Ru/B,O-CNT 更高的钌负载量同样助力其电化学性能提升。

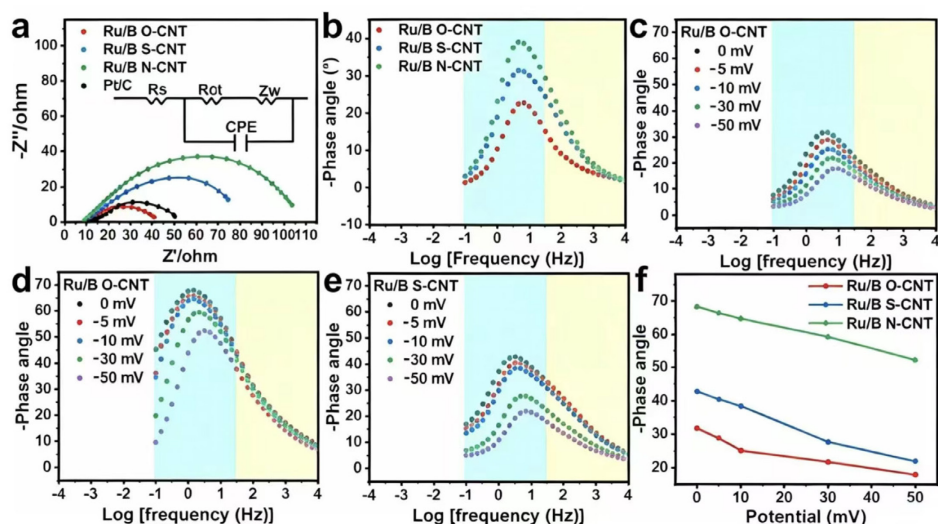


Figure 8. The presentation includes a series of key charts, specifically: (a) Nyquist plots of palladium-based catalysts supported on different carbon nanotubes (CNTs), corresponding to CNTs modified with oxidized oxygen (B, O), nitrogen (B, N), and sulfur (B, S); (b) Bode phase plots for these catalysts; (c)~(e) Bode phase plots of Ru/B, O-CNT, Ru/B, N-CNT, and Ru/B, S-CNT at various applied potentials; (f) Comparative analysis of Bode phase angle responses under different applied potentials. **图 8.** 展示了一系列关键图表, 旨在深入解析不同类型的催化剂在特定条件下的电化学性能。具体而言, (a)部分呈现了 Ru/B,O-CNT、Ru/B,N-CNT 以及 Ru/B,S-CNT 的 EIS 图谱, 通过这些图谱可以直观地观察到各催化剂在电化学过程中的阻抗特性。紧(b)随其后的是相应的相角图, 进一步揭示了上述催化剂在电化学反应中的相位响应。为了更细致地分析催化剂在不同电位下的表现, 我们分别绘制了(c) Ru/B,O-CNT、(d) Ru/B,S-CNT 和(e) Ru/B,N-CNT 的相角图, 以捕捉它们在特定电位条件下的动态响应特征。最后, (f)部分通过对比不同电位下 Ru/B,O-CNT、Ru/B,N-CNT 和 Ru/B,S-CNT 的相角变化, 提供了对这些催化剂电化学活性差异的全面洞察。

4. 结论

本章节详细阐述了一种创新性的催化剂制备策略, 其核心在于通过化学修饰的碳纳米管与 Ru^{3+} 离子的配位结合, 同时采用 $\text{closo-[B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ 作为还原剂与硼元素的前驱体, 随后经过高温热解工艺, 成功合成出三种具有独特双原子掺杂特性的催化剂, 分别为 Ru/B,O-CNT、Ru/B,N-CNT 以及 Ru/B,S-CNT。这一过程不仅体现了多元素协同作用对催化性能的显著提升, 还为后续的催化应用提供了理论基础与实践指导。探讨掺杂效应对氢 evolution reaction (HER) 活性的调控机制时, 我们发现 Ru/B,O-carbon nanotubes (CNTs) 展现出卓越的 HER 性能, 其过电位(η_{10})仅为 23 毫伏即可实现高达 10 毫安每平方厘米(mA/cm^2)的电流密度, 显著优于其他材料。X 射线光电子能谱(XPS)分析揭示, 在所评估的三种掺杂策略中, 硼(B)和氧(O)的双重掺杂显著增强了钌(Ru)基催化剂与碳纳米管载体之间的金属-载体相互作用, 这一特性通过减少 Ru 表面的电子密度得以体现, 并进而促进了 Ru-H 键的有效裂解过程。借助于活化能分析, 我们发现采用 B、O 双掺杂策略能够显著降低碱性析氢反应(HER)过程中的活化能, 从而高效促进水分解, 加速 HER 的动力学进程。同时, Ru/B,O-CNT 体系展现出最低的 ζ 电位值, 这表明该催化剂表面吸附的羟基自由基(OH^*)数量最少, 进而导致较低的 OH^* 结合能, 进一步优化了催化活性与选择性。进一步而言, 通过电化学阻抗谱分析揭示, B、O 双掺杂策略显著提升了催化剂的电荷转移效率, 进而大幅度增强了氢演化反应(HER)的动力学性能。在本组三组双掺杂样品对比范围内, B、O 双掺杂可显著增强碳纳米管与 Ru 间金属-载体相互作用, 协同优化水裂解与氢脱附动力学, 在 B,O、B,N、B,S 共掺杂三类样品中表现出最优的碱性 HER 催化活性与长效稳定性。本研究未设置 Ru/B-CNT、Ru/O-CNT、Ru/N-CNT 单掺杂对照组, 无法精准拆分单一掺杂原子的贡献, 因此双掺杂协同作用的结论仅基于现有三组样品横向对比得出, 受实验设计局限, 相关协同机理仍需后续补充单掺杂对照实验进一步佐证。

致 谢

感谢河南工业大学本科生科研训练项目(编号: KYXL2025083)的资助与支持。

参考文献

- [1] Jiang, Y., Liang, Z., Fu, H., Sun, M., Wang, S., Huang, B., *et al.* (2024) Pt-Modified High Entropy Rare Earth Oxide for Efficient Hydrogen Evolution in pH-Universal Environments. *Journal of the American Chemical Society*, **146**, 9012-9025. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c13367>
- [2] Lin, X., Hu, W., Xu, J., Liu, X., Jiang, W., Ma, X., *et al.* (2024) Alleviating OH Blockage on the Catalyst Surface by the Puncture Effect of Single-Atom Sites to Boost Alkaline Water Electrolysis. *Journal of the American Chemical Society*, **146**, 4883-4891. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c13676>
- [3] Zhu, Q., Xie, F., Liu, J., Jian, X., Yu, Z., Gao, X., *et al.* (2023) Anchoring Ru Nanoparticles on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ for Accelerated Alkaline Hydrogen Evolution Reaction: The Effect of Electronic Metal-Support Interaction. *Journal of Alloys and Compounds*, **960**, Article ID: 170764. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170764>
- [4] Chen, J., Huang, J., Zhao, Y., Cao, L., Kajiyoshi, K., Liu, Y., *et al.* (2022) Enhancing the Electronic Metal-Support Interaction of CoRu Alloy and Pyridinic N for Electrocatalytic pH-Universal Hydrogen Evolution Reaction. *Chemical Engineering Journal*, **450**, Article ID: 138026. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138026>
- [5] Mai, H.D., Park, P.M., Bae, G.-N., Jeong, S., Seo, B., Cho, M., *et al.* (2024) Metallic Cobalt/Cobalt Sulfide Hetero-Nanostructures Embedded within N-Doped Graphitic Carbon Nanocages for the Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, **12**, 4761-4769. <https://doi.org/10.1039/d3ta07125a>
- [6] Chen, X., Gou, W., Xu, J., Qi, R., Ren, S., Wang, C., *et al.* (2023) Low-Loading and Ultrasmall Ir Nanoparticles Coupled with Ni/Nitrogen-Doped Carbon Nanofibers with Pt-Like Hydrogen Evolution Performance in Both Acidic and Alkaline Media. *Chemical Engineering Journal*, **471**, Article ID: 144481. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144481>
- [7] Luo, H., Liu, Y., Dimitrov, S.D., Steier, L., Guo, S., Li, X., *et al.* (2020) Pt Single-Atoms Supported on Nitrogen-Doped Carbon Dots for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Generation. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 14690-14696. <https://doi.org/10.1039/d0ta04431h>
- [8] Sun, X., Wu, B., Li, B., Zhao, J., Li, S., Zheng, M., *et al.* (2023) Strong Metal-Support Interactions for High Sintering Resistance of Ru-Based Catalysts toward the HER and ORR. *Chemical Communications*, **59**, 10291-10294. <https://doi.org/10.1039/d3cc02529b>
- [9] Li, W., Zhang, H., Zhang, K., Hu, W., Cheng, Z., Chen, H., *et al.* (2022) Monodispersed Ruthenium Nanoparticles Interfacially Bonded with Defective Nitrogen-and-Phosphorus-Doped Carbon Nanosheets Enable pH-Universal Hydrogen Evolution Reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, **306**, Article ID: 121095. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121095>
- [10] Tabassum, H., Guo, W., Meng, W., Mahmood, A., Zhao, R., Wang, Q., *et al.* (2017) Metal-Organic Frameworks Derived Cobalt Phosphide Architecture Encapsulated into B/N Co-Doped Graphene Nanotubes for All pH Value Electrochemical Hydrogen Evolution. *Advanced Energy Materials*, **7**, Article ID: 1601671. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601671>
- [11] Li, X., Hu, Y., Zhang, C., Xiao, C., Cheng, J. and Chen, Y. (2023) Electro-Activating of Peroxymonosulfate via Boron and Sulfur Co-Doped Macroporous Carbon Nanofibers Cathode for High-Efficient Degradation of Levofloxacin. *Journal of Hazardous Materials*, **442**, Article ID: 130016. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130016>
- [12] Chiang, W., Ihara, Y., Li, W., Hsieh, C., Lo, S., Goto, C., *et al.* (2019) Enhanced Thermoelectric Properties of Boron-Substituted Single-Walled Carbon Nanotube Films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 7235-7241. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b14616>
- [13] Dung Nguyen, M., Binh Nguyen, T., Hai Tran, L., Giang Nguyen, T., Fatimah, I., Prasetyo Kuncoro, E., *et al.* (2023) Z-Scheme S, B Co-Doped g-C₃N₄ Nanotube@MnO₂ Heterojunction with Visible-Light-Responsive for Enhanced Photodegradation of Diclofenac by Peroxymonosulfate Activation. *Chemical Engineering Journal*, **452**, Article ID: 139249. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139249>
- [14] Yao, R., Sun, K., Zhang, K., Wu, Y., Du, Y., Zhao, Q., *et al.* (2024) Stable Hydrogen Evolution Reaction at High Current Densities via Designing the Ni Single Atoms and Ru Nanoparticles Linked by Carbon Bridges. *Nature Communications*, **15**, Article No. 2218. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-46553-9>
- [15] Mao, B., Sun, P., Jiang, Y., Meng, T., Guo, D., Qin, J., *et al.* (2020) Identifying the Transfer Kinetics of Adsorbed Hydroxyl as a Descriptor of Alkaline Hydrogen Evolution Reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, **59**, 15232-15237. <https://doi.org/10.1002/anie.202006722>
- [16] Li, A., Kong, S., Guo, C., Ooka, H., Adachi, K., Hashizume, D., *et al.* (2022) Enhancing the Stability of Cobalt Spinel Oxide towards Sustainable Oxygen Evolution in Acid. *Nature Catalysis*, **5**, 109-118.

- <https://doi.org/10.1038/s41929-021-00732-9>
- [17] Zhang, B., Wang, J., Liu, G., Weiss, C.M., Liu, D., Chen, Y., *et al.* (2024) A Strongly Coupled Ru-CrO_x Cluster-Cluster Heterostructure for Efficient Alkaline Hydrogen Electrocatalysis. *Nature Catalysis*, **7**, 441-451.
<https://doi.org/10.1038/s41929-024-01126-3>