

钙掺杂 $Y_2Ru_2O_7$ 烧绿石氧化物的制备及其电催化析氢性能研究

朱鹏辉, 冯 其*

五邑大学应用物理与材料学院, 广东 江门

收稿日期: 2025年5月6日; 录用日期: 2025年6月14日; 发布日期: 2025年6月24日

摘 要

本研究合成了烧绿石氧化物 $Y_2Ru_2O_7$ (YRO)和Ca掺杂的 $Y_{1.7}Ca_{0.3}Ru_2O_7$ (YCRO)材料, 系统研究了它们在碱性介质中的电催化析氢性能(HER), 并与商业Pt/C和 RuO_2 催化剂进行了对比。结果表明, Ca掺杂显著提高了催化活性, 使达到 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度所需过电位从162 mV大幅降低至81 mV, 塔菲尔斜率从91.8降至63.8 $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 接近商业Pt/C催化剂(52 mV, 54.0 $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)。YCRO还表现出优异的稳定性, 在2000次循环伏安循环和20小时连续电解后活性几乎无衰减。通过多种表征手段(XRD、XPS、SEM和TEM等), 揭示了Ca掺杂增强HER性能的电催化机理机制, Ca^{2+} 部分替代 Y^{3+} , 导致Ru的d-band中心下移(靠近费米能级), 优化了氢吸附能; 提高了氧空位浓度和表面亲水性, 改善了水分子吸附和活化。研究为开发高效金属氧化物析氢电催化剂提供了新思路 and 理论依据。

关键词

烧绿石氧化物, 钌基催化剂, Ca掺杂, 析氢反应, 电催化, 氧空位

Preparation of Calcium-Doped $Y_2Ru_2O_7$ Pyrochlore Oxide and Its Electrocatalytic Hydrogen Precipitation Properties

Penghui Zhu, Qi Feng*

College of Applied Physics and Materials, Wuyi University, Jiangmen Guangdong

Received: May 6th, 2025; accepted: Jun. 14th, 2025; published: Jun. 24th, 2025

*通讯作者。

文章引用: 朱鹏辉, 冯其. 钙掺杂 $Y_2Ru_2O_7$ 烧绿石氧化物的制备及其电催化析氢性能研究[J]. 材料科学, 2025, 15(6): 1302-1310. DOI: 10.12677/ms.2025.156138

Abstract

In this thesis, pyrochlore oxide $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (YRO) and Ca-doped $\text{Y}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ru}_2\text{O}_7$ (YCRO) materials have been synthesized, and their electrocatalytic hydrogen-removal performance (HER) in alkaline media has been systematically investigated and compared with commercial Pt/C and RuO_2 catalysts. The results showed that Ca doping significantly improved the catalytic activity, resulting in a significant reduction of the overpotential required to reach a current density of $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ from 162 mV to 81 mV, and a reduction of the Tafel slope from 91.8 to 63.8 $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, which is close to that of commercial Pt/C catalysts (52 mV, 54.0 $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$). YCRO also exhibits excellent stability, with virtually no decay in activity after 2000 cyclic voltammetry cycles and 20 hours of continuous electrolysis. The electrocatalytic mechanism of Ca doping to enhance HER performance was revealed by various characterization means (XRD, XPS, SEM and TEM, etc.), where Ca^{2+} partially replaces Y^{3+} , leading to a downward shift of the d-band center of Ru (close to the Fermi energy level) and optimizing the hydrogen adsorption energy; and an increase in the concentration of the oxygen vacancies and the hydrophilicity of the surface, which improves the adsorption and activation of water molecules. The study provides new ideas and theoretical basis for the development of efficient metal oxide hydrogen precipitation electrocatalysts.

Keywords

Pyrochlore Oxide, Ruthenium-Based Catalysts, Ca Doping, Hydrogen Evolution Reaction, Electrocatalytic, Oxygen Vacancy

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

随着全球碳中和目标的提出, 发展可再生能源制氢技术已成为国际能源战略的重要组成部分。电解水制氢被认为是最有前景的绿色氢气生产技术之一, 而高效、稳定且经济的电催化剂是该技术实现大规模应用的关键[1]。目前, 铂基材料(如 Pt/C)是最高效的析氢反应(HER)催化剂, 但其稀缺性和高成本严重制约了其广泛应用[2]。因此, 开发高活性、低成本的非贵金属或低贵金属含量催化剂成为当前研究热点。

金属氧化物因其资源丰富、成本低廉和结构可调性成为潜在替代材料。然而, 大多数金属氧化物面临两个挑战: 较低的电导率和较弱的氢吸附能力(ΔG_{H^*} 偏正), 导致电子转移受阻和反应中间体稳定性不足, 使 HER 动力学缓慢[3]。研究表明, 通过异质原子掺杂、纳米结构设计、相界面工程、表面缺陷和晶相调控等策略可改善金属氧化物的 HER 性能[4] [5]。然而, 大多数改进的金属氧化物催化剂仍然需要较高过电位或存在长期稳定性差的问题, 因此开发高效、稳定的金属氧化物 HER 催化剂仍面临巨大挑战。

在各类金属氧化物中, 具有 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 通式的烧绿石型氧化物因其独特的晶体结构和电子性质, 在催化领域展现出广阔应用前景[6]。烧绿石结构中, A 位阳离子与 B 位过渡金属离子的组合多样性提供了丰富的材料设计空间。特别是, 钇基烧绿石氧化物(如 $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$)因其优异的结构稳定性和较好的电催化活性受到关注。然而, 这类材料的 HER 催化性能仍显著低于贵金属催化剂, 亟需通过有效策略进行优化。

元素掺杂被证明是调控材料电子结构和催化性能的有效策略[7]。特别是, 异价阳离子掺杂可以引入电荷不平衡, 调节过渡金属的氧化态, 并可能创造氧空位等缺陷, 从而显著影响材料的催化性能。已有研究表明, 适当的异价阳离子掺杂可以调节钙钛矿和尖晶石型氧化物的电子结构和催化性能, 如 Sr 掺杂

LaCoO₃ [8]、Ni 掺杂 Co₃O₄ [9]等。然而, 关于 Ca 掺杂 Y₂Ru₂O₇ 烧绿石氧化物对其 HER 性能的影响及其电催化机理尚未有系统研究。

基于以上研究背景, 本研究合成了 Y₂Ru₂O₇ (YRO)和 Ca 掺杂的 Y_{1.7}Ca_{0.3}Ru₂O₇ (YCRO)材料, 系统研究了它们在碱性环境中的 HER 催化性能, 并通过多种表征手段深入探究了 Ca 掺杂增强 HER 活性的机制。研究发现, Ca 掺杂显著提高了催化剂的 HER 活性, YCRO 在 1.0 M KOH 溶液中达到 10 mA·cm⁻² 电流密度所需的过电位仅为 162 mV, 明显低于未掺杂的 YRO (81 mV)。机理研究表明, Ca 掺杂通过调控 Ru 的电子结构和创造氧空位, 显著优化了材料的电子转移能力和氢吸附性能。

2. 实验部分

2.1. 材料合成

采用改进的柠檬酸溶胶-凝胶法[10], 合成 Y₂Ru₂O₇ (YRO)和 Y_{1.7}Ca_{0.3}Ru₂O₇ (YCRO)样品。以 Y(NO₃)₃·6H₂O、Ca(NO₃)₃·4H₂O 和无水 RuCl₃ 为原料, 按照化学计量比溶解于去离子水中, 加入柠檬酸作为螯合剂, 在 80℃ 下搅拌至形成透明溶胶。将溶胶在 120℃ 下干燥得到前驱体, 对前驱体进行初步研磨。将其放入刚玉坩埚中, 在马弗炉内以 5℃/min 加热至 600℃ 并保持 5 小时, 随后升温到 1000℃ 下, 并恒温保持 12 小时。YRO 以类似方法制备, 除了在溶液中不加入 Ca(NO₃)₃·4H₂O 外。

2.2. 材料表征

采用 X 射线衍射(XRD, 型号 X'Pert PRO)分析样品的晶相结构。通过扫描电子显微镜(SEM, ZEISS/SIGMA500)), 透射电子显微镜(TEM, 型号 JEOL JEM 2100F)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观察样品的形貌和微观结构; 利用 X 射线光电子能谱(XPS, Thermo Scientific K-Alpha)分析表面元素组成和化学态。

2.3. 电化学测试

采用三电极体系评估催化剂的 HER 性能及稳定性, 使用 CHI 660E 型电化学工作站进行测试, 石墨棒和外螺纹旋转圆盘电极(GCE, 0.196 cm²)作为对电极和工作电极。在碱性(1 M KOH)电解液中参比电极使用氧化汞电极(Hg/HgO), 电极电位校正公式为:

$$E(\text{vs.RHE}) = E(\text{vs.Hg/HgO}) + 0.098 + 0.0592 \times \text{pH} \quad (1)$$

催化剂浆料制备方法如下: 将 5 mg 催化剂粉末和 1 mg 炭黑分散在 0.8 mL 去离子水、0.17 mL 异丙醇和 0.03 mL 5 wt.% Nafion 的混合溶液中, 将混合溶液超声处理 40 分钟, 直到形成均匀分散体系溶液。工作电极的制备, 采用移液枪将 10 μL 催化剂悬浮液滴加到玻碳电极(5 mm, 0.196 cm²)表面, 然后在空气中干燥处理, 待自然风干后, 重复上述操作两次。

通过线性扫描伏安法(LSV)在 1 M KOH 中测试, 扫描速率为 10 mV·s⁻¹, 对催化剂的 HER 活性进行评估; 催化剂的电化学活性表面积通过循环伏安法测试获得, 扫描速率分别为 25、50、75、100、125 和 150 mV·s⁻¹; 电化学阻抗谱(EIS)测试在 10000 到 0.1 Hz 的频率范围内进行; 循环伏安法(CV)对催化剂的循环稳定性进行评估, 扫描速率为 50 mV·s⁻¹, 扫描圈数为 2000 圈; 在 10 mA·cm⁻² 的固定电流密度下, 采用计时电位法(V-t)对催化剂的耐久性进行测试。

3. 结果与讨论

3.1. 物相结构分析

图 1 展示了 YRO 和 YCRO 样品的 XRD 谱图。两个样品的衍射峰均与标准 Y₂Ru₂O₇ 烧绿石结构(PDF

#28-1456)完全吻合, 主要衍射峰位于 $2\theta = 29.1^\circ$, 33.7° , 48.5° , 57.4° 和 60.9° , 分别对应于烧绿石结构的 (222), (400), (440), (622) 和 (444) 晶面[11]。XRD 谱图中未观察到任何杂相衍射峰, 证实所合成样品具有高纯度的单一烧绿石相。

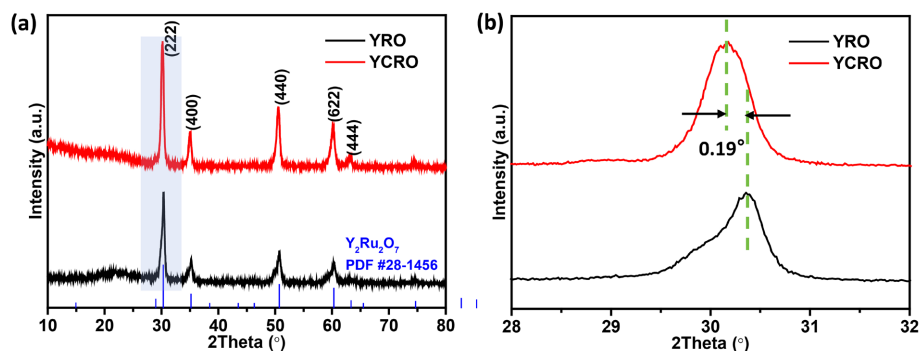


Figure 1. (a) X-ray diffraction patterns of YRO and YCRO samples; (b) High-magnification XRD patterns of the main peak (222) for YRO and YCRO samples

图 1. (a) YRO 和 YCRO 样品的 X 射线衍射图谱; (b) YRO 和 YCRO 样品主峰(222)的高放大 XRD 图谱

对比 YRO 和 YCRO 的 XRD 谱图, 可以观察到 Ca 掺杂后样品的主要衍射峰位置发生了系统性偏移。如图 1(b) 高放大 XRD 谱图所示, YCRO-0.3 的主衍射峰(222)相比 YRO 向低角度偏移了 0.19° 。根据布拉格方程($n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$), 这种向低角度的偏移表明晶面间距增大, 即晶格参数发生了膨胀。这一晶格膨胀现象可直接归因于较大离子半径的 Ca^{2+} ($1.03 \text{ \AA}$) 成功替代了较小离子半径的 Y^{3+} ($0.96 \text{ \AA}$)。

此外, Ca 掺杂后 XRD 衍射峰强度略有增强且峰宽减小, 表明样品结晶度有所提高。通过 Scherrer 公式计算得到的晶粒尺寸也从 YRO 的约 32 nm 增加到 YCRO 的约 38 nm , 进一步证实 Ca 掺杂促进了晶粒生长。这些 XRD 结果共同证实了 Ca 的成功掺杂及其导致的晶格结构调变。

3.2. 微观形貌与元素分布

图 2(a), 图 2(b) 展示了 YRO 和 YCRO 样品的 SEM 图像。两种材料均呈现出相似的微观形貌特征, 由尺寸范围在 $50 \sim 200 \text{ nm}$ 的球形纳米颗粒组成的团聚体结构。值得注意的是, 尽管 XRD 结果显示晶格参数发生变化, 但 Ca 掺杂前后材料的微观形貌和颗粒尺寸分布未观察到显著差异, 表明 Ca 掺杂主要影响了材料的原子尺度结构和电子特性, 而非宏观形貌。

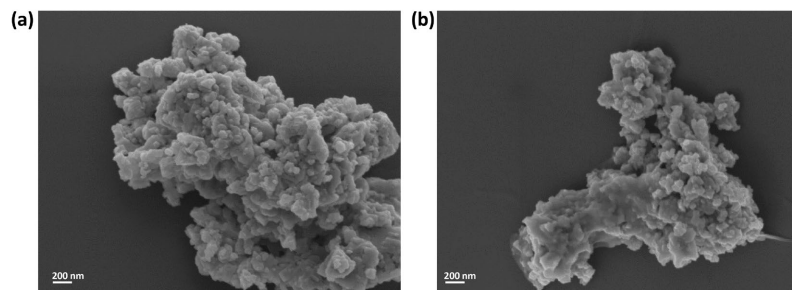


Figure 2. (a) SEM image of YRO; (b) SEM image of YCRO-0.3

图 2. (a) YRO 的 SEM 图像; (b) YCRO-0.3 的 SEM 图像

图 3 展示了 YCRO-0.3 样品的 TEM 和元素映射结果。低放大倍率的 TEM 图像(图 3(a))进一步确认

了纳米颗粒团聚的微观结构, 与 SEM 观察结果一致。高分辨 TEM 图像(图 3(b))清晰显示了规则的晶格条纹, 测得的晶面间距为 0.296 nm, 与烧绿石结构(444)晶面的特征晶面间距精确吻合, 证实了样品的高结晶度和纯相特性。元素映射结果(图 3(c)~(f))表明 Y、Ru、Ca 和 O 元素在样品中分布均匀, 未观察到明显的元素偏析或富集区域。这一结果证实了合成方法的有效性, 实现了 Ca 的均匀掺杂。

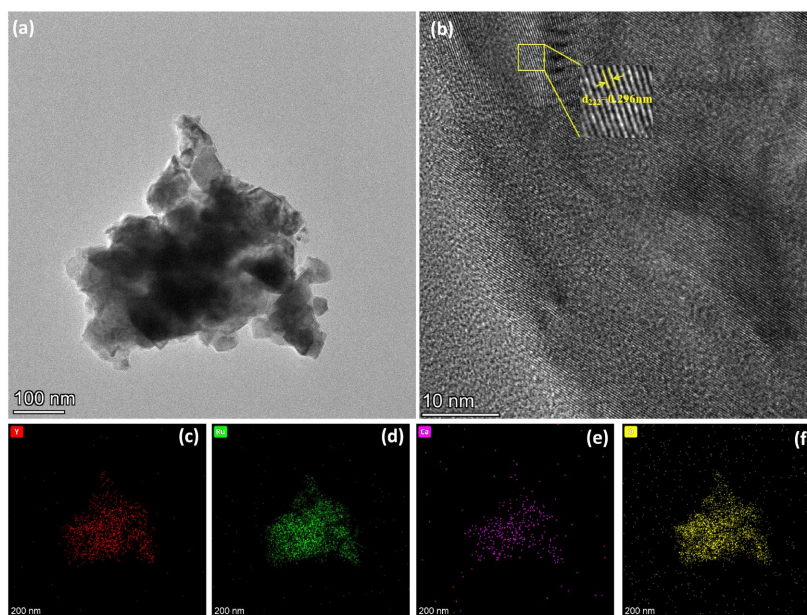


Figure 3. (a) Low-magnification TEM image of the YCRO-0.3 sample; (b) High-resolution TEM image of the YCRO-0.3 sample; (c)~(f) Elemental mapping images of the YCRO-0.3 sample

图 3. (a) YCRO-0.3 样品的低放大倍率 TEM 图像; (b) YCRO-0.3 样品的高分辨 TEM 图像; (c)~(f) YCRO-0.3 样品的元素映射图

3.3. 表面化学状态分析

图 4 展示了 YRO 和 YCRO-0.3 样品的 XPS 分析结果。XPS 全谱(图 4(a), 图 4(b))确认了样品中各目标元素的存在: YRO 中观察到 Y 3d、Y 3p、Ru 3p 和 O 1s 特征峰, 而 YCRO-0.3 全谱中除了这些元素外, 还清晰显示了 Ca 2p 峰(结合能约 347 eV), 进一步证实了 Ca 元素的成功掺杂。

图 4(c)展示的高分辨 O 1s 谱图可拟合为三个组分: 位于约 528.5 eV 的晶格氧(M-O)、约 530.5 eV 的表面羟基(M-OH)和约 532.0 eV 的吸附水(M-H₂O) [12]。定量分析表明, 与 YRO 相比, YCRO 样品中 M-H₂O 组分的相对含量增加了约 11%, 表明 Ca 掺杂改善了材料表面的亲水性。这种增强的亲水性有利于电解液与催化剂表面的充分接触, 促进质子传输和电荷转移过程, 有助于提高 HER 催化活性。更为重要的是, O 1s 分析揭示了氧空位浓度从 YRO 的 44%增加到 YCRO-0.3 的 51%。这种氧空位浓度的显著增加是 Ca²⁺替代 Y³⁺带来的电荷不平衡的必然结果。当二价 Ca²⁺替代三价 Y³⁺时, 为维持电荷平衡, 材料会通过形成氧空位或提高部分 Ru 离子的氧化态来补偿缺失的正电荷。

Ru 3p_{3/2} 高分辨 XPS 谱图(图 4(d))显示, YCRO 的 Ru 3p_{3/2} 峰位相比 YRO 向高结合能方向移动了 0.15 eV (从 462.95 eV 增加到 463.10 eV)。这一结合能的正向偏移表明 Ru 的平均氧化态有所升高, 部分 Ru⁴⁺可能被氧化为更高价态(Ru⁵⁺或 Ru⁶⁺)以维持电荷中性。这种电子结构的调整会影响 Ru-O 键的共价性和 Ru 的 d 电子结构, 进而调节材料的催化活性位点的电子特性和氢吸附能力[13]。

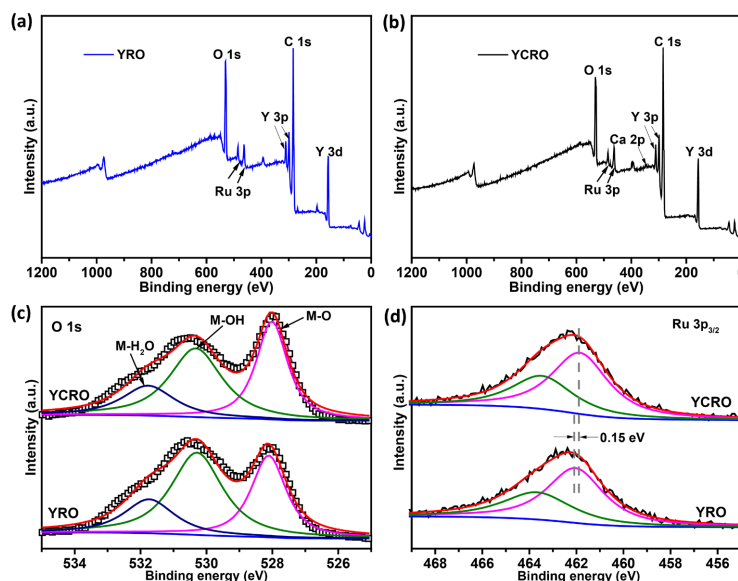


Figure 4. (a) (b) XPS survey spectra of YRO and YCRO-0.3; (c) High-resolution XPS spectrum of O 1s; (d) High-resolution XPS spectrum of Ru 3p 3/2

图 4. (a) (b) YRO 和 YCRO-0.3 的 XPS 全谱; (c) O 1s 高分辨 XPS 谱图; (d) Ru 3p 3/2 高分辨 XPS 谱图

3.4. 电催化析氢性能

图 5(a)展示了 YRO、YCRO-0.3 以及参比催化剂商业 Pt/C 和 RuO₂ 在 1.0 M KOH 溶液中的析氢线性扫描伏安(LSV)曲线。结果表明,在相同电流密度下,催化剂所需过电位从低到高依次为: Pt/C < YCRO-0.3 < YRO < RuO₂。如图 5(b)所示,在电流密度为 10 mA·cm⁻²时, YCRO-0.3、YRO、Pt/C 和 RuO₂ 的过电位分别为 81、162、52 和 255 mV。这一结果表明 Ca 掺杂使过电位大幅降低了 81 mV (降幅约 50%),催化活性显著提高。

值得强调的是, YCRO 的催化活性不仅远优于未掺杂的 YRO,甚至接近商业 Pt/C 催化剂的性能水平。这一关键性能指标不仅显著优于传统 RuO₂ 催化体系,更超越了文献报道的大多数过渡金属基氧化物催化剂和其他先进的 HER 催化剂(图 5(f)), YCRO-0.3 的过电位(81 mV @ 10 mA·cm⁻²)具有优异的碱性析氢性能,优于许多已报道的过渡金属氧化物催化剂和其他先进的 HER 催化剂[14]-[17],展现出极具竞争力的催化活性。

催化动力学分析(图 5(c))显示, Pt/C、YCRO、YRO 和 RuO₂ 的塔菲尔斜率分别为 54.0、63.8、91.8 和 107.5 mV·dec⁻¹。YCRO 的塔菲尔斜率(63.8 mV·dec⁻¹)相比 YRO (91.8 mV·dec⁻¹)显著降低,接近 Pt/C (54.0 mV·dec⁻¹),表明 Ca 掺杂不仅降低了过电位,更显著改善了反应动力学。根据经典 HER 理论, YCRO-0.3 的塔菲尔斜率值(接近 60 mV·dec⁻¹)表明其反应历程可能遵循 Volmer-Heyrovsky 机制,即水分子放电生成吸附氢(Volmer 步骤, H₂O + e⁻ → H_{ad} + OH⁻)是速率决定步骤,随后吸附氢与水分子反应释放 H₂ (Heyrovsky 步骤, H_{ad} + H₂O + e⁻ → H₂ + OH⁻)。这一机制与 Pt/C 类似,表明 Ca 掺杂优化了反应路径。

电化学阻抗谱(EIS)分析(图 5(d))进一步揭示了催化剂的动力学特性。Nyquist 图显示, YCRO-0.3 的电荷转移电阻(R_{ct}, 约 15 Ω)远低于 YRO (约 30 Ω),接近 Pt/C (约 10 Ω)。这一结果直接证实了 Ca 掺杂显著提高了界面电荷转移效率。更快的电荷转移动力学有利于 HER 过程中的电子供应,加速反应速率。此外,双电层电容(C_{dl})测量(图 5(e))表明, YCRO 的 C_{dl} 值(2.82 mF·cm⁻²)显著高于 YRO (1.81 mF·cm⁻²),表明 Ca 掺杂增加了材料的电化学活性表面积,提供了更多的催化活性位点。

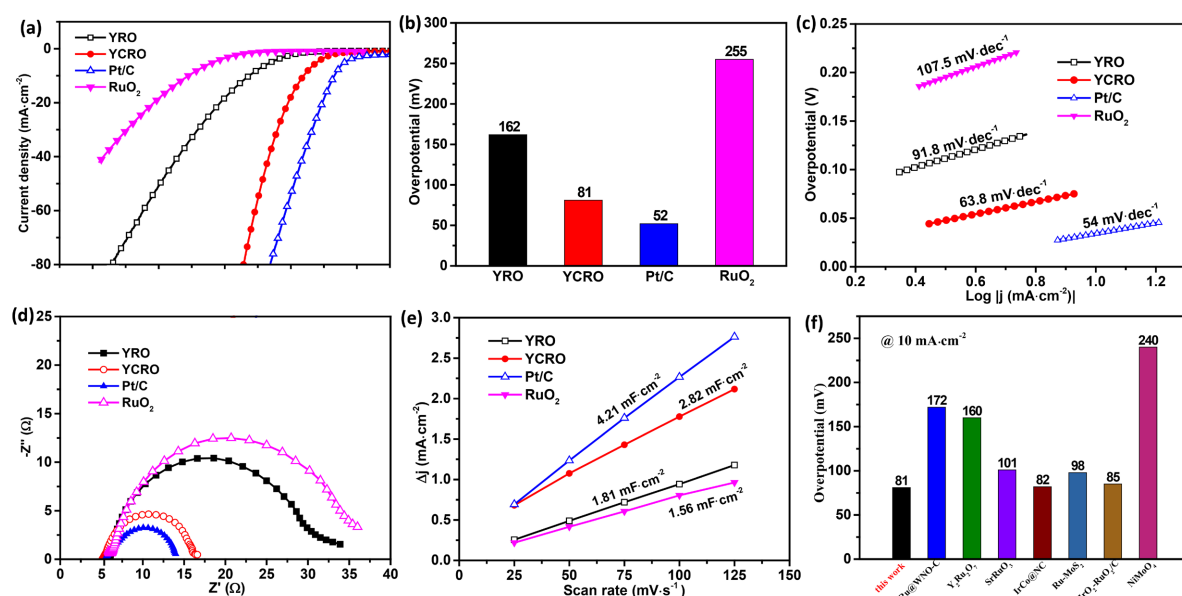


Figure 5. (a) Polarization curves for the hydrogen evolution reaction of Pt/C, YCRO, YRO, and RuO₂ in 1.0 M KOH solution; (b) Comparison of overpotentials at a current density of 10 mA·cm⁻² for different catalysts; (c) Tafel slope plots; (d) Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) plots; (e) Electric double-layer capacitance (Cdl) plots; (f) Comparison of HER overpotentials at 10 mA·cm⁻² between YCRO and other metal oxide HER catalysts reported in the literature

图 5. (a) Pt/C、YCRO、YRO 和 RuO₂ 在 1.0 M KOH 溶液中的析氢极化曲线图; (b) 各催化剂在电流密度为 10 mA·cm⁻² 时的过电位对比; (c) 塔菲尔斜率图; (d) 电化学阻抗谱图; (e) 双电层电容(Cdl)图; (f) YCRO 与文献报道的其他金属氧化物 HER 催化剂在 10 mA cm⁻² 的 HER 过电位的对比

为评估催化剂的稳定性, 对 YCRO 进行了两种稳定性测试。循环伏安(CV)稳定性测试显示(图 6(a)), 经过 2000 次 CV 循环后, YCRO 的 HER 极化曲线几乎无变化, 表明其优异的循环稳定性。长时间恒电流测试(10 mA·cm⁻²)进一步证实了 YCRO 的出色稳定性, 在 20 小时的连续测试中, 电极电位仅变化了约 10 mV, 表明电极结构和活性位点在长时间电解过程中保持稳定。这种优异的稳定性可归因于两方面因素: 一方面, 烧绿石结构本身具有较高的热力学稳定性和化学惰性; 另一方面, Ca 掺杂导致的电子结构调变和表面化学环境变化可能增强了材料在强碱性环境中的抗腐蚀能力。这些结果表明, YCRO 不仅具有高活性, 还兼具出色的稳定性, 展现出实际应用的潜力。

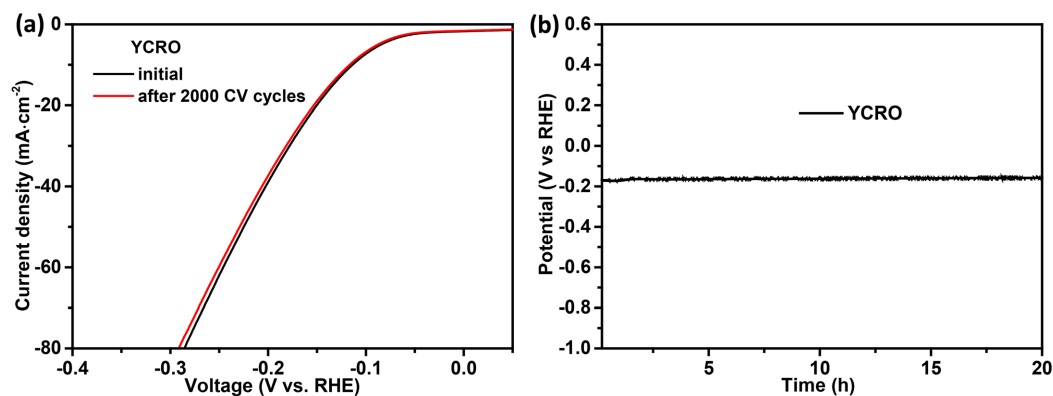


Figure 6. (a) Comparison of polarization curves before and after 2000 CV cycles; (b) Potential-time (V-t) curve of the 20-hour galvanostatic test at 10 mA·cm⁻²

图 6. (a) 2000 次 CV 循环前后的极化曲线对比; (b) 20 小时恒电流测试(10 mA·cm⁻²)的电位 - 时间(V-t)曲线

3.5. 性能增强机制分析

基于以上表征和电化学测试结果, 我们可以建立 Ca 掺杂 $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 催化剂的“结构-性能”关系, 揭示其增强 HER 活性的电催化机理。首先, Ca^{2+} 替代 Y^{3+} 引入电荷不平衡, 导致两个关键变化: 一方面, 为维持电荷中性, 部分 Ru^{4+} 被氧化为更高价态, 如 XPS 结果所示的 Ru 3p 结合能增加(+0.15 eV); 另一方面, 氧空位浓度显著增加(从 44%到 51%)。这些氧空位作为活性位点, 可提供更适宜的氢吸附能力(ΔGH^* 接近零值), 优化催化反应动力学。

其次, Ca 掺杂引起晶格膨胀(XRD 结果显示晶面间距增加), 改变了 Ru-O 键长和键角, 调整了 Ru 的 d 轨道电子结构和能带构型。这种电子结构调变直接影响了催化活性位点的电子特性, 优化了氢中间体的吸附强度, 使其更接近最佳值, 从而降低了反应能垒。第三, Ca 掺杂增强了材料表面的亲水性(XPS 结果显示表面羟基增加), 改善了界面离子和电子传输动力学。更快的质子获取和电子转移速率直接促进了 HER 反应速率, 降低了过电位。这三种协同效应共同作用, 使 YCRO-0.3 表现出接近 Pt/C 的优异 HER 催化性能。

4. 结论

本论文研究了 Ca 掺杂对 $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 烧绿石氧化物 HER 催化性能的影响及其机制。结果表明, Ca 掺杂显著提高了烧绿石氧化物的 HER 催化活性, 使其 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度仅需 81 mV 过电位, 远低于未掺杂 YRO 的 162 mV, 塔菲尔斜率从 91.8 降至 $63.8\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 接近商业 Pt/C 催化剂($54.0\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)。同时, YCRO 还展现出优异的稳定性, 在 2000 次 CV 循环和 20 小时恒电流测试中均保持稳定性能, 表明其具有良好的应用前景。通过综合表征, 我们阐明了 Ca 掺杂增强 HER 性能的电催化机理: Ca^{2+} 替代 Y^{3+} 导致电荷补偿效应, 使部分 Ru^{4+} 氧化为更高价态(Ru 3p 结合能增加 0.15 eV), 调整了 d 带电子结构, 优化了氢吸附能(ΔGH^*)。此外, Ca 掺杂提高了氧空位浓度, 改善了催化剂的表面亲水性, 加速了电子转移过程。本研究不仅提供了高效非贵金属 HER 催化剂的新设计策略, 也为深入理解金属氧化物催化剂的构效关系和性能优化提供了重要科学依据。

参考文献

- [1] Feng, Q., Sun, L., Zhu, P., Li, X., Miao, X., Zhao, J., *et al.* (2025) Mitigating A-Site Segregation in Pyrochlore Oxides: Enhancing Oxygen Evolution Reaction Performance through Surface Engineering. *Langmuir*, **41**, 4249-4258. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c04886>
- [2] Feng, Q., He, H., Sun, Y., Sun, L., Zhu, P., Huang, G., *et al.* (2024) Interfacial Electronic Interaction Regulation of Rh_2P by Combining N, P Co-Doped Graphene for Boosting Hydrogen Evolution Reaction. *Ceramics International*, **50**, 10108-10116. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.12.320>
- [3] Zhu, Y., Lin, Q., Zhong, Y., Tahini, H.A., Shao, Z. and Wang, H. (2020) Metal Oxide-Based Materials as an Emerging Family of Hydrogen Evolution Electrocatalysts. *Energy & Environmental Science*, **13**, 3361-3392. <https://doi.org/10.1039/d0ee02485f>
- [4] Zhou, K.L., Wang, Z., Han, C.B., Ke, X., Wang, C., Jin, Y., *et al.* (2021) Platinum Single-Atom Catalyst Coupled with Transition Metal/Metal Oxide Heterostructure for Accelerating Alkaline Hydrogen Evolution Reaction. *Nature Communications*, **12**, Article No. 3783 <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24079-8>
- [5] Zhou, S., Jang, H., Qin, Q., Hou, L., Kim, M.G., Liu, S., *et al.* (2022) Boosting Hydrogen Evolution Reaction by Phase Engineering and Phosphorus Doping on Ru/P-TiO₂. *Angewandte Chemie International Edition*, **61**, e202212196. <https://doi.org/10.1002/anie.202212196>
- [6] Feng, Q., Sun, L., Zhu, P., Miao, X., Li, X., Zhao, J., *et al.* (2025) Enhancing the Oxygen Evolution Reaction Performance of Pyrochlore Oxide through Amorphous/crystalline Heterostructure Engineering. *Journal of Power Sources*, **640**, Article ID: 236802. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.236802>
- [7] Feng, Q., Sun, Y., He, H., Zhao, J., Meng, F., Wang, F., *et al.* (2023) Quenching-Induced Surface Engineering of ZnCo_2O_4 Spinel Oxide for Enhanced Oxygen Evolution Reaction. *Applied Surface Science*, **611**, Article ID: 155662.

- <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155662>
- [8] Roy, S., Yoshida, T., Kumar, A., Yusuf, S.M., Chakraborty, C. and Roy, S. (2024) Tailoring Co Site Reactivity via Sr and Ni Doping in LaCoO_3 for Enhanced Water Splitting Performance. *Catalysis Today*, **441**, Article ID: 114885. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114885>
- [9] Zhong, W., Yang, C., Wu, J., Xu, W., Zhao, R., Xiang, H., *et al.* (2022) Oxygen Vacancies Induced by Charge Compensation Tailoring Ni-Doped Co_3O_4 Nanoflakes for Efficient Hydrogen Evolution. *Chemical Engineering Journal*, **436**, Article ID: 134813. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134813>
- [10] Feng, Q., Zhao, Z., Yuan, X., Li, H. and Wang, H. (2020) Oxygen Vacancy Engineering of Yttrium Ruthenate Pyrochlores as an Efficient Oxygen Catalyst for Both Proton Exchange Membrane Water Electrolyzers and Rechargeable Zinc-Air Batteries. *Applied Catalysis B: Environmental*, **260**, Article ID: 118176. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118176>
- [11] Feng, Q., Zhang, Z., Huang, H., Yao, K., Fan, J., Zeng, L., *et al.* (2020) An Effective Strategy to Tune the Oxygen Vacancy of Pyrochlore Oxides for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems. *Chemical Engineering Journal*, **395**, Article ID: 124428. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124428>
- [12] Feng, Q., Sun, Y., Li, X., Zhao, J., Zhu, P., Zhang, C., *et al.* (2025) A Novel Amorphous/Crystalline Rute Heterostructure Catalyst for Efficient and Sustainable Hydrogen Production. *Separation and Purification Technology*, **359**, Article ID: 130531. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.130531>
- [13] Feng, Q., Zou, J., Wang, Y., Zhao, Z., Williams, M.C., Li, H., *et al.* (2020) Influence of Surface Oxygen Vacancies and Ruthenium Valence State on the Catalysis of Pyrochlore Oxides. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 4520-4530. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b19352>
- [14] Jayaraman, V., Jang, G. and Kim, D. (2024) Stable Overall Water Electrolysis Performance of Interface Engineered $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7/\text{NiMoO}_4@\text{nf}$ in Alkaline Solution. *Applied Surface Science*, **652**, Article ID: 159336. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.159336>
- [15] Zhu, Y., Tahini, H.A., Hu, Z., Dai, J., Chen, Y., Sun, H., *et al.* (2019) Unusual Synergistic Effect in Layered Ruddlesden—Popper Oxide Enables Ultrafast Hydrogen Evolution. *Nature Communications*, **10**, Article No. 149. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-08117-6>
- [16] Meng, G., Tian, H., Peng, L., Ma, Z., Chen, Y., Chen, C., *et al.* (2021) Ru to W Electron Donation for Boosted HER from Acidic to Alkaline on Ru/WNO Sponges. *Nano Energy*, **80**, Article ID: 105531. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105531>
- [17] Wu, C., Zhang, M., Chen, F., Kang, H., Xu, S. and Xu, S. (2020) IrCo Alloy Nanoparticles Supported on N-Doped Carbon for Hydrogen Evolution Electrocatalysis in Acidic and Alkaline Electrolytes. *Dalton Transactions*, **49**, 13339-13344. <https://doi.org/10.1039/d0dt01572e>