

分类号：O614

单位代码：10363

密 级：公开

学 号：2220610116

题 目 微液滴限域配位合成多孔钉基电极材料及碱性制
氢应用

英文并列

题 目 Microdroplet-confined coordination strategy for
constructing hierarchically porous Ru-based
electrodes for high-performance alkaline water
electrolysis

学生姓名：	朱其帅
指导教师：	蒯 龙（教授）
校外导师	刘俊
专 业：	材料与化工
研究方向：	化学工程

论文答辩日期：2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：朱其帅

日期：2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密☐，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密☒。

学位论文作者签名：

朱其帅

指导教师签名：

蒯龙

日期：2025 年 5 月 10 日

日期：2025 年 5 月 10 日

微液滴限域配位合成多孔钌基电极材料及碱水制氢应用

摘 要

氢能是一种清洁能源，是化石燃料的最优替代品之一。电解水制氢技术是一种有效制氢的方式，碱水制氢技术因其技术的成熟度被广泛应用。Ru 基催化剂比商业 Ni 催化剂具有更高的活性，但需要配制高品质催化剂浆料，对高传质性能的电极制备形成挑战。本论文提出微液滴限域配位合成法制备多级孔 Ru 基高分子金属配合物前驱体，进而衍生出具有高活性和高传质性能的水分解电极，主要研究内容如下：

(1) 基于微液滴限域配位合成方法，合成出具有介孔-大孔多级孔结构的 Ru 基高分子金属配合物颗粒。对方法的普适性进行了验证，采用相同方法合成出 Fe、Gd、La、Yb、Ru、Pt、Ir、RuCo、RuCoZn、RuIrCoNi、RuIrCoNiCu 等一系列高分子金属配合物。以高分子金属配合物为基础，配制浆料并直接喷涂于载体电极后进行热处理，衍生出具有优异性能的电极。对比于传统的先制备催化剂后制备电极材料的方式，此方法制备的电极材料更加均匀。

(2) 将多级孔 Ru 基高分子金属配合物配制成浆料喷涂于钛毡进行热处理，先经过氢氩还原后再进行空气煅烧的 Ru-H₂/Ar-400 °C-Air-400 °C 阳极电极材料拥有最佳性能。10 mA/cm² 电流密度的电压为 1.463 V (vs.RHE)。10 mA/cm² 电流密度下的稳定性测试显示 10 小时

后电位几乎无差别,显著优于商业 RuO_2 的稳定性。碱性电解水(60 °C、10 wt% KOH、Ru 负载量: 1 mg/cm², 阴极 Pt/C 催化剂)性能测试结果表明:1 A/cm² 电流密度的电压为 1.873 V,显著优于商业 RuO_2 (2.224 V)。

(3) 将多级孔 Ru 基高分子金属配合物配置成浆料喷涂于泡沫镍进行热处理,先经过氩气煅烧后再进行空气煅烧的 Ru-Ar-400 °C-Air-400 °C 阴极电极材料拥有最佳性能。碱性电解水(60 °C、10 wt% KOH、Ru 负载量: 1 mg/cm²、阳极: 商业 Ni 电极)性能测试显示:1 A/cm² 电流密度的电压为 2.081 V,低于 60% Pt/C 催化剂(2.184 V)。进一步制备成 30*30 cm 的圆形泡沫镍电极,工业级电解槽测试(50 °C、10 wt% KOH)表明:1) 300 mA/cm² 电流密度的电压为 1.81 V,显著优于商业镍电极(2.01 V);2) 具有良好的稳定性,300 mA/cm² 电流密度下连续电解测试 78 小时,电压升高 10 mV;3) Ru 电极可快速进入稳定工作状态,而商业 Ni 电极需要长达 10 小时以上的活化时间。

相关工作和结果为制备多级孔高分子金属配合物奠定了方法基础,为制备先进碱性电解水制氢电极提供了新路径。

关键词: 高分子金属配合物, Ru 基电极材料, 碱性电解水制氢, 多级孔, 全解水

**Microdroplet-confined coordination strategy for
constructing hierarchically porous Ru-based electrodes for
high-performance alkaline water electrolysis**

ABSTRACT

Hydrogen energy, as a clean and sustainable alternative to fossil fuels, can be efficiently produced through water electrolysis. Among various techniques, alkaline water electrolysis (AWE) is widely employed due to its high technological maturity. Ruthenium (Ru)-based catalysts offer significantly higher activity than commercial nickel (Ni) catalysts; however, the preparation of high-quality catalyst slurries presents challenges for fabricating electrodes with superior mass transfer performance. In this study, we propose a microdroplet-confined coordination synthesis strategy to fabricate Ru-based polymeric metal complex (PMC) precursors with hierarchical porosity, which are then derived into highly active and mass-transfer-efficient water-splitting electrodes. The primary findings are as follows:

(1) A Ru-based PMC with a hierarchical mesoporous-macroporous structure was successfully synthesized using the microdroplet-confined coordination method. The generality of this approach was demonstrated by synthesizing a wide range of PMCs, including those based on Fe, Gd, La, Yb, Ru, Pt, Ir, and multi-metallic systems such as RuCo, RuCoZn,

RuIrCoNi, and RuIrCoNiCu. Catalyst slurries derived from these PMCs were directly spray-coated onto conductive substrates and subjected to thermal treatment, resulting in high-performance electrodes for hydrogen production via water electrolysis. In contrast to the traditional process involving separate catalyst and electrode preparation, this integrated method yielded electrodes with enhanced uniformity and superior electrochemical performance.

(2) The hierarchical porous Ru-based PMC slurry was spray-coated onto titanium felt and subjected to thermal treatment. The Ru-H₂/Ar-400°C-Air-400°C anode, prepared via sequential H₂/Ar reduction followed by air calcination, exhibited the best electrochemical performance. It achieved an overpotential of 1.433 V (vs.RHE) at a current density of 10 mA cm⁻². Stability testing at the same current density demonstrated minimal potential change over 10 hours, substantially outperforming that of commercial RuO₂. Under alkaline water electrolysis conditions (60 °C, 10 wt% KOH, Ru loading: 1 mg cm⁻², Pt/C as the cathode catalyst), the cell voltage at 1 A cm⁻² was 1.873 V, which is notably lower than that of commercial RuO₂ (2.224 V).

(3) Similarly, the hierarchical porous Ru-based PMC slurry was spray-coated onto nickel foam and thermally treated. The Ru-Ar-400°C-Air-400°C cathode, prepared via argon calcination followed by air

calcination, demonstrated optimal performance. Alkaline electrolysis testing (60 °C, 10 wt% KOH, cathode: Ru loading: 1 mg cm⁻², anode: commercial Ni anode) revealed a cell voltage of 2.081 V at a current density of 1 A/cm², both lower than those of a commercial 60% Pt/C catalyst (2.184 V). Furthermore, a large-scale circular nickel foam electrode (30 × 30 cm) was fabricated. Industrial-scale electrolyzer tests (50 °C, 10 wt% KOH) showed: (1) a cell voltage of 1.81 V at 300 mA cm⁻², significantly lower than that of the commercial Ni electrode (2.01 V); (2) excellent stability, with only a 10 mV increase in voltage after 78 hours of continuous electrolysis at 300 mA cm⁻²; and (3) the Ru cathode rapidly reached a stable operational state, while the commercial Ni cathode required more than 10 hours of activation.

These findings provide a solid methodological basis for the synthesis of hierarchical porous polymeric metal complexes and present a promising strategy for the development of high-performance electrodes for alkaline water electrolysis-based hydrogen production.

Author: Qishuai Zhu (Materials and Chemical Engineering)

Supervised Prof. & Dr. Long Kuai

KEY WORDS: polymer-metal complexes, Ru-based electrode materials, alkaline water electrolysis, hierarchically porous, overall water splitting

目录

摘 要.....	II
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言	1
1.2 电解水制氢原理	2
1.2.1 析氧反应（OER）机制.....	3
1.2.2 析氢反应（HER）机制.....	4
1.3 Ru 基电解水制氢催化剂研究现状.....	5
1.3.1 金属态 Ru	5
1.3.2 Ru 合金	7
1.3.3 Ru 基化合物	9
1.3.4 Ru 单原子	11
1.4 Ru 基电解水制氢催化剂存在的问题.....	13
1.4.1 浆料的配制.....	13
1.4.2 Ru 基催化剂的存在的问题	14
1.5 选题依据、研究内容及创新点	14
1.5.1 选题依据.....	14
1.5.2 研究内容.....	15
1.5.3 创新点.....	16
第 2 章 多级孔 Ru 基高分子金属配合物的合成及结构研究.....	17
2.1 实验部分	18
2.1.1 实验仪器.....	18
2.1.2 实验气体.....	18
2.1.3 实验药品.....	19
2.1.4 多级孔 Ru 基高分子配合物的制备	20
2.1.5 催化剂的表征.....	20
2.2 结果与讨论	22
2.2.1 Ru-PMC-HP 的 TEM 表征及分析	22

2.2.2 Ru-PMC-HP 的孔径分布和红外光谱表征及分析	23
2.2.3 Ru-PMC-HP 的吸附-脱附等温曲线表征及分析	23
2.2.4 Ru-PMC-HP 的原位 XRD 实验及分析	24
2.2.5 Ru-PMC-HP 的 XPS、X 射线吸收精细结构表征及分析	25
2.2.6 Ru-PMC-HP 的粒径分布和 SEM 表征及分析	28
2.2.7 PMC-HP 的合成实验及 XRD、TEM 表征及分析	31
2.3 本章小结	34
第 3 章 多级孔 Ru 基阳极电极材料的制备及碱性电解水制氢性能研究	36
3.1 实验部分	37
3.1.1 实验药品	37
3.1.2 实验仪器	37
3.1.3 实验气体	38
3.1.4 阳极电极材料的制备	38
3.1.5 阳极电极材料的电化学性能评价	39
3.1.6 阳极电极材料的电解水性能评价	39
3.1.7 催化剂的表征	39
3.2 结果与讨论	39
3.2.1 Ru 基阳极电极材料的 XRD 表征及分析	40
3.2.2 Ru 基阳极电极材料的 TEM 表征及分析	40
3.2.3 Ru 基阳极电极材料的 XPS 表征及分析	42
3.2.4 Ru 基阳极电极材料的电化学性能评估	43
3.2.5 Ru 基阳极电极材料的电解水制氢性能评估	46
3.2.6 Ru 基阳极电极材料的电解水制氢稳定性性能评估	48
3.3 本章小结	48
第 4 章 多级孔 Ru 基阴极电极材料的制备及碱性电解水制氢性能研究	50
4.1 实验部分	51
4.1.1 实验药品	51
4.1.2 实验仪器	51

4.1.3 实验气体	51
4.1.4 阴极电极材料的制备	51
4.1.5 阴极电极材料的电化学性能评价	52
4.1.6 阴极电极材料的电解水性能评价	52
4.1.7 催化剂的表征	52
4.2 结果与讨论	52
4.2.1 Ru 基阴极电极材料的 XRD 表征及分析	52
4.2.2 Ru 基阴极电极材料的 TEM 表征及分析	53
4.2.3 Ru 基阴极电极材料的 XPS 表征及分析	54
4.2.4 Ru 基阴极电极材料的电化学性能测试	55
4.2.5 Ru 基阴极电极材料的电解水制氢性能测试	56
4.2.6 Ru 基电极材料的自制工业级电解槽电解水性能测试	57
4.3 本章小结	59
总结与展望	61
参考文献	63
攻读学位期间发表的学术论文、专利和获奖	77
致谢	78

第 1 章 绪论

1.1 引言

全球燃料消耗量持续攀升，与社会经济发展呈现显著正相关性。而化石燃料作为能源主体，过度的消耗使用，也带来了一系列环境问题，如：光化学效应、温室效应及海平面上升等，严重危害了人类的健康及发展^[1-3]。自“碳中和、碳达峰”目标提出以来，传统化石燃料能源向清洁能源的过渡已成为趋势^[4-5]。目前，部分清洁能源如风能^[6]、太阳能^[7]、潮汐能^[8]、水能^[9]已广泛应用于人类的日常生活中，然而因运输、环境等方面因素影响，限制了其进一步的发展应用。氢能作为二次能源，具有能量密度高（142.35 kJ/kg）可压缩运输及零碳排放等优点^[10-13]。电解水制氢技术是氢能可持续发展的理想途径，而该技术的关键是如何获得廉价且高效的电催化剂^[14]。

电解水制氢技术包括四种主要类型：碱性电解水（ALK）、阴离子交换膜电解水（AEM）、质子交换膜电解水（PEM）以及固态氧化物电解水（SOEC）^[15-18]。目前已经成熟的工业制氢技术为碱水制氢技术，其已经实现了兆瓦级别的商业化应用^[19]。碱性电解水技术的电极材料体系可分为三类：非金属材料、过渡金属材料及贵金属材料。在这些材料中，贵金属 Ru、Ir 以及 Rh 表现出优异的析氧反应（OER）性能，而 Pt 具有出色的析氢反应（HER）性能^[20-23]。然而，由于高能耗以及贵金属的高成本、低丰富度以及耐久性差从而使其大规模化应用受到限制^[24]。而国际能源署（IEA）《全球氢能评论 2022》报告中国发布会上提出：预计 2030 年全球每年对氢能的需求量可达到 1.15 亿吨。

钌（Ru）基材料对比于其它贵金属，拥有相对更低廉的价格以及更高的活性，但其稳定性却远低于 Ir^[25]。根据 Reier 的一项研究，Ru、Ir 和 Pt 纳米颗粒在 0.1 M HClO₄ 中的 OER 活性遵循 Ru > Ir > Pt 的顺序^[26]。Cherevko 等人的研究表明，在酸性或碱性电解质的 OER 过程中，Ru 会遭受严重腐蚀，这暴露出 Ru 作为 OER 电催化剂稳定性不行的问题^[27]。而在 1984 晚些时候，通过原位反射光谱法手段，确定了 RuO₄ 是 Ru 在 0.5 M H₂SO₄ 酸性条件下主要的腐蚀产物^[28]。

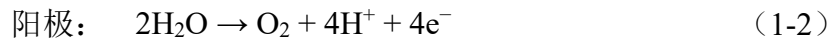
近年来，高分子金属配合物作为一种新兴的功能材料，受到越来越多的关注，其可通过配位键精准调控金属中心的电子结构^[29-32]。Ru 基催化剂在强碱性条件

下易溶解、团聚，导致稳定性差，且传统负载方式（如碳载体）难以调控其电子结构，因而利用高分子配体锚定 Ru 纳米颗粒，调控 Ru 的电子结构为提升 Ru 基催化剂的稳定性和活性提供了新思路。

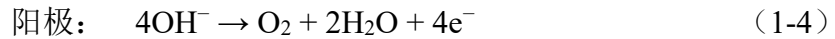
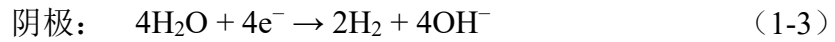
1.2 电解水制氢原理

电解水制氢是一种高效清洁的析氢技术，它是由两个半反应组成，即阳极的析氧反应（OER）和阴极的析氢反应（HER）^[33-34]。传统电解水阴阳极装置如图 1-1 所示。在阳极，水分子首先氧化成 O₂，然后将反应过程产生的 H⁺（或 OH⁻）穿过阴极和阳极两室的隔膜（如质子交换膜、阴离子交换膜双极性膜等）到阴极室，而产生的电子通过外部电路由阳极室传输到阴极室，最后阴极的质子与电子结合产生 H₂^[35]。根据电解液 pH 的不同，电解池中阴极和阳极发生的反应如下^[36]：

酸性电解液中：



碱性或中性电解液中：



在标准条件下，驱动水分子分解的电势为 1.23 V（相对于标准可逆氢电极，RHE）。

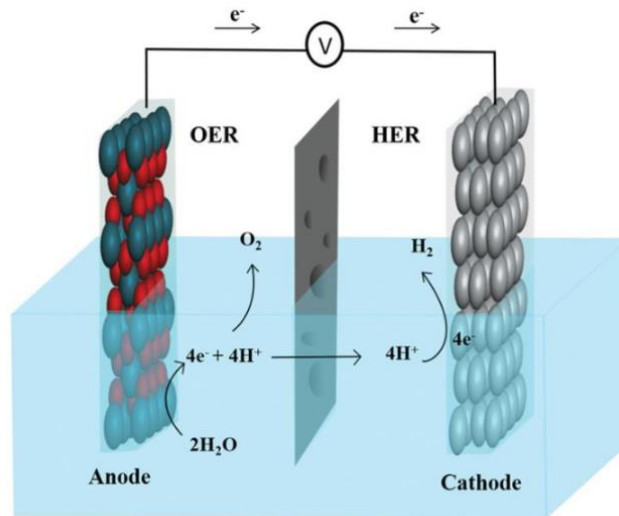


图 1-1 电解水阴阳极装置示意图^[35]

Figure 1-1 Schematic diagram of the anode and cathode devices for water electrolysis^[35]

1.2.1 析氧反应 (OER) 机制

析氧反应是一个多电子-质子协同转移的复杂过程，其反应动力学通常较为迟缓。电解液 pH 值的变化会显著影响反应路径，因为氢氧根离子浓度的改变将直接调控反应的能垒和机理。在酸性环境中，两分子水氧化生成 O_2 ；而在碱性环境中， OH^- 转化为 O_2 和 H_2O ，具体步骤如下^[37]：

酸性条件下：



中性或碱性条件下：

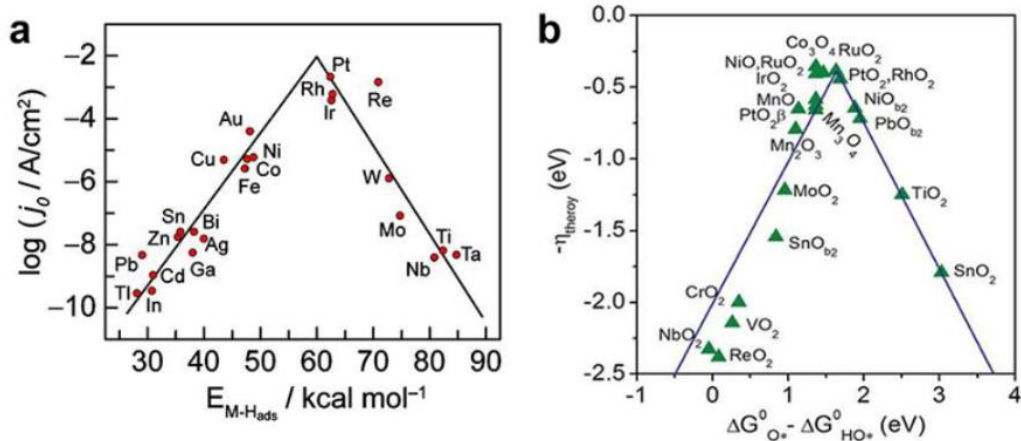


图 1-2 (a) HER^[40]和 (b) OER^[41]火山型曲线

Figure 1-2 Volcano plots for (a) HER and (b) OER

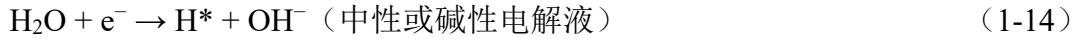
不同 pH 环境下 OER 反应机理均遵循四电子转移路径，关键中间体包括 $*OH$ 、 $*O$ 和 $*OOH$ 。该过程的决速步骤由最高能垒的基元反应决定，直接制约催化体系的整体性能。根据 Sabatier 原理，反应中间体与催化活性位的结合能力决定催化剂的 OER 活性，结合能力太强或太弱都不利于 OER 动力学过程^[38]。 $(\Delta G^{\circ}_{O^*} -$

ΔG^*_{OH} 被普遍作为评价各种催化剂 OER 活性的指标^[39]。图 1-2 b 展示了 OER 催化剂的过电位与 $(\Delta G^*_{\text{O}} - \Delta G^*_{\text{OH}})$ 之间的火山型关系。位于火山曲线顶点附近的金属氧化物 (如 IrO_2 、 RuO_2 、 NiO_x 和 Co_3O_4 等) 对 OER 中间体的吸附能适中, 因而表现出较高的催化活性。

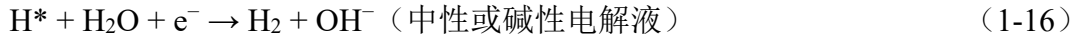
1.2.2 析氢反应 (HER) 机制

析氢反应 (HER) 作为典型的二电子转移过程, 其反应路径受介质 pH 值显著影响, 具体反应如下^[37]:

(1) Volmer 过程



(2) Heyrovsky 过程



(3) Tafel 过程



由上述反应过程可知, 在酸性 HER 过程中, 首先经过电化学还原过程 (Volmer 过程) 吸附 H^* , 其次是 H^* 结合质子和电子 (Heyrovsky 过程) 或者两分子 H^* 直接结合 (Tafel 过程) 后脱附形成 H_2 。然而, 在碱性介质中, 由于缺少 H^+ , 所以先要经过水的解离形成 H^+ , 然后 H^* 脱附形成 H_2 ^[42]。一般来说 H^* 的吉布斯自由能 (ΔG_{H^*}) 被认为是描述 HER 性能的重要参数^[43]。若 ΔG_{H^*} 为负值, 意味着催化剂表面更有利于与 H^* 结合, Volmer 反应容易进行; 当 ΔG_{H^*} 负的更大时, 则 H^* 吸附的更加牢固, 则不利 Heyrovsky 或 Tafel 过程的发生。而当催化剂的 ΔG_{H^*} 为正值且较大时, 说明催化剂表面对 H^* 的吸附更弱, Volmer 过程很难发生, 从而导致整个反应动力学变慢^[35]。因此, 理想的 HER 催化剂需具备适中的氢吸附自由能 (ΔG_{H^*}), 其值越接近零, 催化活性越高。然而, 在碱性介质中, 除了 H^* 的吸脱附, 水的吸附和活化在一定程度上也决定了催化剂的 HER 性能^[44]。较低的水吸附能, 水分子在催化剂表面越有好的亲和力, 有利于后续反应的进行; 而较小的水活化能预示着水解离过程速率很快^[45]。因此, 在碱性条件下,

高效的 HER 催化剂需同时满足以下关键参数：接近热力学平衡的氢吸附自由能 ($\Delta G_{H^*} \approx 0$)、适宜的水分子吸附强度以及较低的水解离能垒。

1.3 Ru 基电解水制氢催化剂研究现状

Ru 基材料因其成本优势以及催化性能的平衡，在电解水制氢领域备受关注。相较于其他贵金属催化剂，Ru 基体系主要存在三种活性中心构型：金属态 Ru 纳米颗粒、Ru 基化合物、单原子 Ru 位点。

1.3.1 金属态 Ru

钌纳米颗粒 (Ru NPs) 在碳材料、碳基复合材料以及半金属和金属基底上表现出卓越的催化特性。通过精确调控载体的物理尺寸、几何形貌、化学组分以及电子特性，能够开发出高性能的催化体系。理想的载体具备以下特征：较大的比表面积得以暴露更多的活性中心，金属与载体之间对的强相互作用得以均匀分散 Ru NPs，良好的导电性来加速电子传输以及在电解液中的优异的抗腐蚀性能^[46-49]。

在碳或碳基复合材料锚定的 Ru NPs 具有可调节的形貌以及良好的导电性而备受关注^[48-49]。吴启康等人利用缺陷工程与应力调控的协同策略，成功制备了高性能钌基催化剂 (V-S-Ru/C，其中 V 代表空位缺陷，S 代表应力效应)。该研究采用一步高温热解法，在聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 的保护下热解钌基配合物，最终形成均匀分散在扭曲石墨化碳载体上的钌纳米颗粒 (Ru NPs)，构成独特的异质结构。表征结果显示，所得 Ru NPs 粒径分布均一 (约 2.5 nm)，并存在部分空位缺陷。由于碳层的扭曲结构对 Ru NPs 施加了应力作用，使其晶格发生局部畸变。密度泛函理论 (DFT) 计算进一步表明，Ru/C 异质界面的 d 带中心会随应力增强而上移。相关实验数据详见图 1-3。V-S-Ru/C 复合催化剂在碱性电解液中展现出卓越的析氢性能，其催化活性显著优于商业 Pt/C 基准材料。具体表现为在 10 mA/cm 电流密度下过电位低至 21 mV；更值得注意的是，当过电位为 100 mV 时，该催化剂的质量活性达到 Pt/C 的 35.6 倍^[50]。

为增加活性位点密度，研究者设计开发了以高比表面积碳材料为载体的催化体系，主要包括：碳纳米管基催化剂、纳米多孔碳负载型材料、碳纳米线复合体系。吴启康等人利用 L-3,4-二羟基苯丙氨酸 (L-dopa) 自聚合氧化反应和不高温

退火相结合的方法，制备出碳纳米管负载不同尺寸的 Ru NPs 催化剂 (cnts@NC-Rut°C)。cnts@NC-Rut°C 在 700 °C 条件下处理后的电化学催化性能良好。DFT 计算结果表明，小尺寸的 Ru NPs 具有丰富的活性位点，且小尺寸的 Ru NPs (111) 晶面对 HER 的 Tafel 步骤有利，与 (110) 界面之间的协同作用有助于实现更加出色的 HER 性能^[46]。

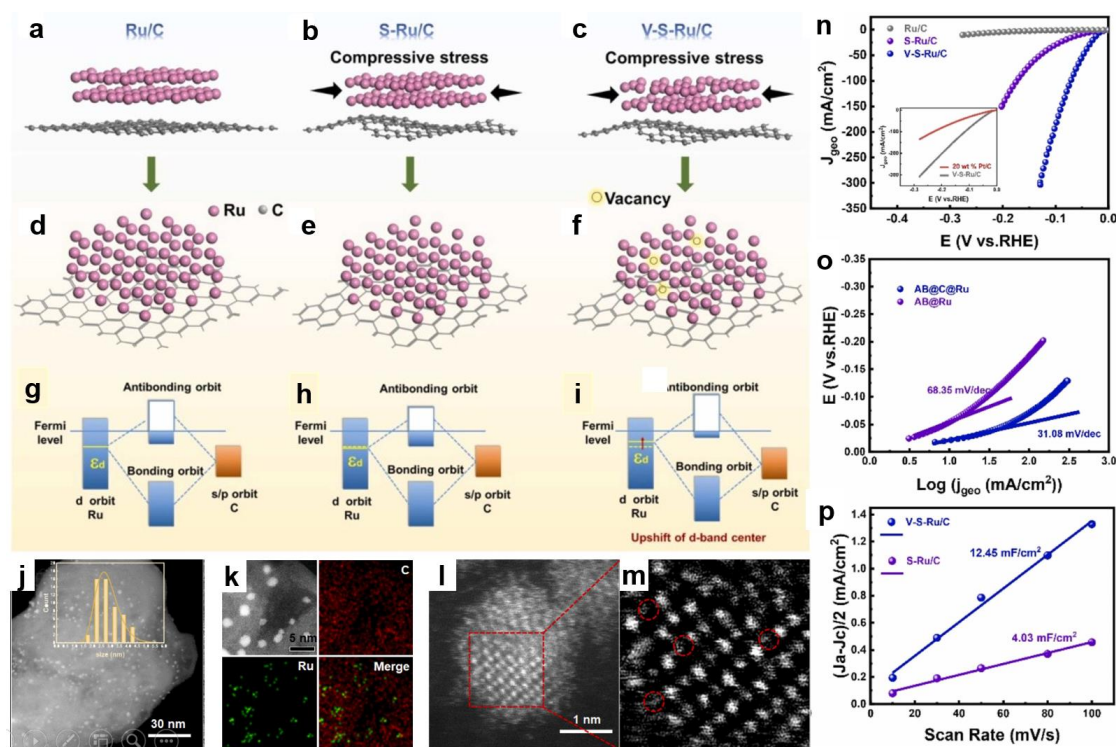


图 1-3 不同 Ru 基催化剂的模型图与 d 带中心偏移示意图、电镜及电化学性能数据图^[50]

Figure 1-3 Model diagrams of different Ru-based catalysts, schematic diagrams of d-band center shift, electron microscopy images and electrochemical performance data plots^[50]

姚瑞等人报道了一种镍单原子修饰超小钌纳米颗粒结构 (UP-RuNiSAs/C) 用于高电流密度和全 pH 制氢。该催化剂在工业级的 AEM 电解槽中可以稳定运行 250 小时。其中 NiSAs 锚定在碳缺陷上，在 HER 过程中发挥着至关重要的作用，它促进了 OH 中间体在 Ru 纳米颗粒活性位点的吸附动力学优化，并有效地调节了 Ru 周围的电子环境。XRD、球差电镜表明，Ru 纳米颗粒的粒径约为 2 nm，且 Ni 单原子锚定在碳基底上。具体来说，通过 OH 中间体在 Ru 与 Ni 位点的协同吸附，确保了水分子在活性位点的连续再吸附，进而保证了在大电流密度下持续高效的产氢^[51]，且通过理论计算和实验验证，揭示了 Ru 基催化剂的 d-band 中心位置与其 HER/OER 性能的关联。研究发现，Ru 的 d-band 中心越接近

费米能级，其对氢中间体 (H^*) 和氧中间体 (OH^* 、 O^*) 的吸附能力越强，从而优化反应动力学。通过调控 Ru 的配位环境 (如引入 N、O 配体)，可以精确调节 d-band 中心位置，进而提升催化活性。如图 1-4 所示。UP-RuNiSAs/C 在 1.0 M KOH 中，在 10 mA cm^{-2} 和 1000 mA cm^{-2} 下分别表现出 9 mV 和 253 mV 的低过电势，拥有优异的 HER 性能。

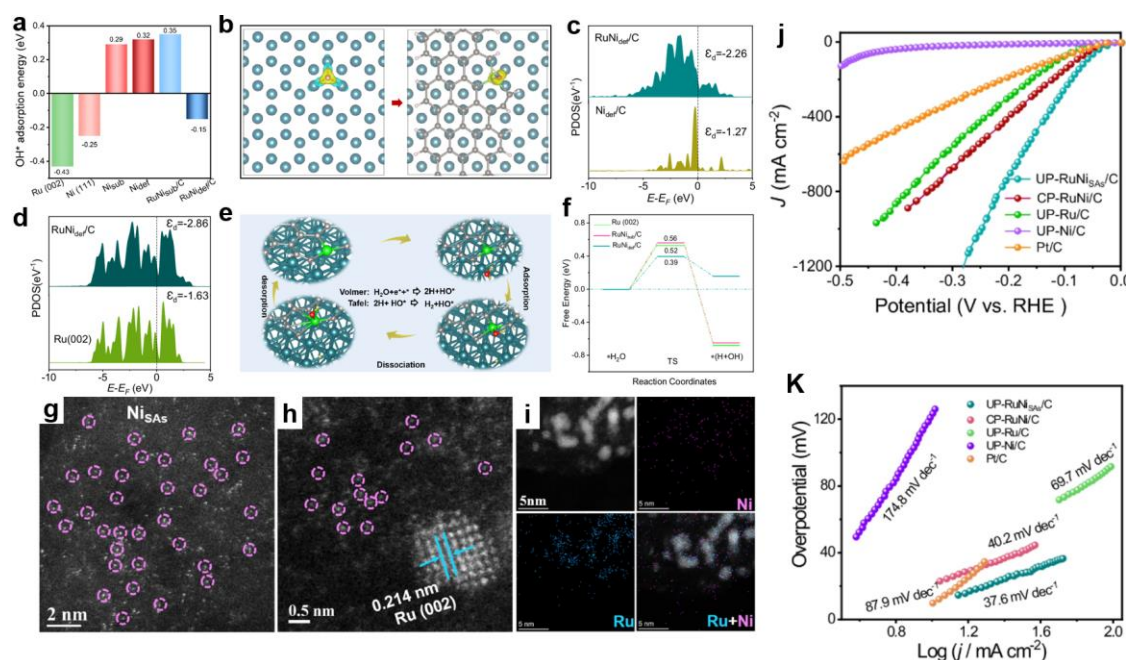


图 1-4 Ru 位点 OH^* 吸附环境调控的理论预测、电镜及性能数据图^[51]

Figure 1-4 Theoretical prediction, electron microscopy images and performance data of OH^* adsorption environment regulation on Ru sites^[51]

1.3.2 Ru 合金

金属钌 (Ru) 对水分子具有较强的吸附作用，但其过强的氢吸附能力会抑制碱性析氢反应 (HER) 的催化活性。研究表明，通过调控 Ru 基催化剂中溶质 Ru 与基体材料的电子相互作用，能够优化活性位点的电子结构，从而调节反应中间体的吸附强度，最终提升催化性能。Hu 等人提出激光超快限域合金化技术，成功突破碳纳米管 (CNTs) 负载亚 5 nm 双金属 RuM (M=Cu、Rh、Pd) 合金纳米颗粒合成中不混溶-混溶转变的物理极限，并系统验证了该技术在二元 RuM 合金合成及尺寸/组分调控中的普适性。得益于合金协同效应引发的 H/OH 吸附能调控，在碱性条件下， $\text{Ru}_{95}\text{Cu}_5/\text{CNTs}$ 催化剂展现出优异的 HER 催化活性，其达到 10 mA/cm^2 电流密度所需的过电位低至 17 mV，塔菲尔斜率低至 28.4 mV dec^{-1} ，

并在 5000 次循环伏安测试中依旧保持高稳定性。且该技术制备的 $\text{Ru}_{95}\text{Cu}_5/\text{CNTs}$ 催化剂性能显著优于激光超快限域合金化技术合成的 $\text{Ru}_{86}\text{Rh}_{14}$ 、 $\text{Ru}_{89}\text{Pd}_{11}$ 、纯 Ru 及 Cu/CNTs 催化剂、商业 20% Pt/C 催化剂，以及湿化学法合成的 RuRh 颗粒（过电位 25 mV，塔菲尔斜率 47.5 mV dec^{-1} ）和焦耳热法制备的 RuCu/CNTs （过电位 39 mV）^[52]。 RuM/CNTs （ $\text{M}=\text{Cu}$ 、 Rh 、 Pd ）的尺寸和组分表征如图 1-5 所示。

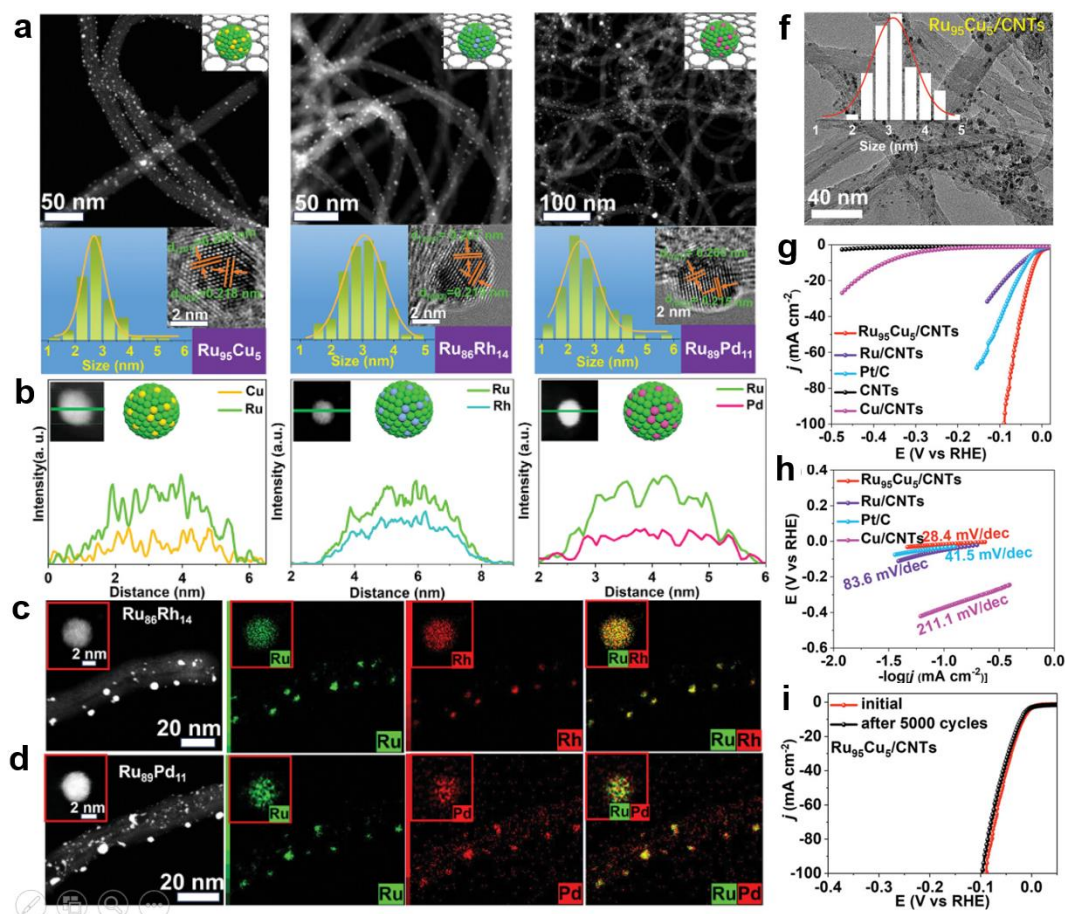


图 1-5 RuM/CNTs ($\text{M} = \text{Cu}$ 、 Rh 、 Pd) 的尺寸和组分表征及性能数据图^[52]

Figure 1-5 Size and composition characterization with performance data of RuM/CNTs ($\text{M} = \text{Cu}$, Rh , Pd)^[52]

Zhang 等人通过高价锆掺杂策略，实现了电子结构的精准调控，利用原位外延生长技术，成功制备了 RuNi 合金负载于 ZrNiN_x 的异质结构 ($\text{RuNi}/\text{ZrNiN}_x$)。该结构具有超低的电荷转移电阻和优异的结构稳定性，有效克服了传统催化剂的性能瓶颈催化活性，从而表现出优异的 HER 及 OER 催化活性。优异的性能归功于电荷重新分布产生的高价 Zr^{4+} 中心，它们通过增强水分子的吸附和解离动力学，促进了 HER 过程；而相邻的 RuNi 簇则通过调控电子密度，优化了氢的结合能，

从而提高了 HER 效率。此外, Zr 位点上的 OH 动态溢出到相邻的三配位 Ni 空位, 促进了 *OH 中间体的快速脱附和活性位点的再生^[53], 如图 1-6 所示。RuNi/ZrNiN_x 在 392.8 mV 的过电位下表现出 2 A/cm² 的 HER 电流密度, 对于 OER, 它在 1.822 V 下提供 2 A/cm² 的电流密度。

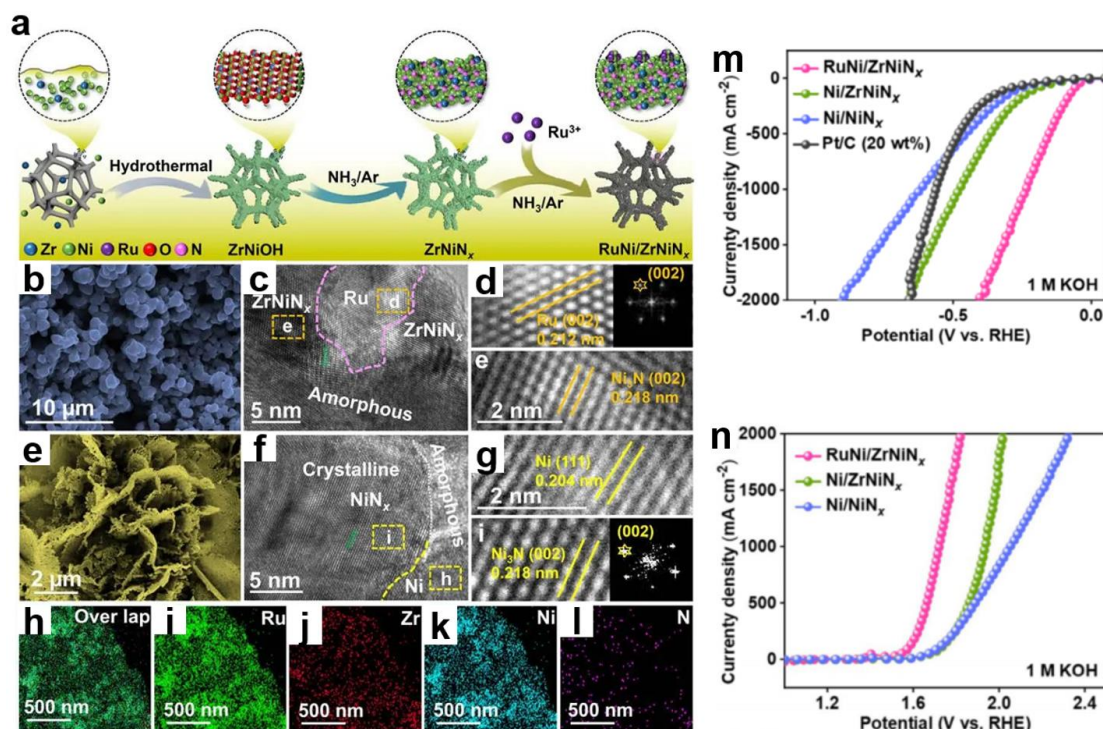


图 1.6 RuNi/ZrNiN_x 催化剂的合成过程及形貌特征及性能数据图^[53]

Figure 1.6 Schematic diagram of the synthesis process, morphological characteristics and performance data of RuNi/ZrNiN_x catalyst^[53]

1.3.3 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 以及 OER 性能和高耐久性, 因而成为当前电催化领域的研究热点^[54]。

李亚鹏等人利用三聚氰胺与 Ru³⁺之间的静电作用在室温下快速制备富含 Ru³⁺的三聚氰胺前驱体, 后通过简单的低温氧化处理, 在 Ru 团簇表面修饰了一层亚纳米尺度 RuO₂ 皮肤, 构建了一种具有双功能活性的核壳纳米结构——Ru@V-RuO₂/C HMS, 实现了酸性和碱性中 OER 和 HER 活性提升。该核壳异质结构诱导的界面电荷行为和应力效应调控了 Ru 和 O 的 d/p 带中心, 弱化了氢中间体和氧中间体的吸附行为, 从而实现了广泛 pH 条件下 HER 和 OER 性能提升, 结构

如图 1-7 所示^[55]。

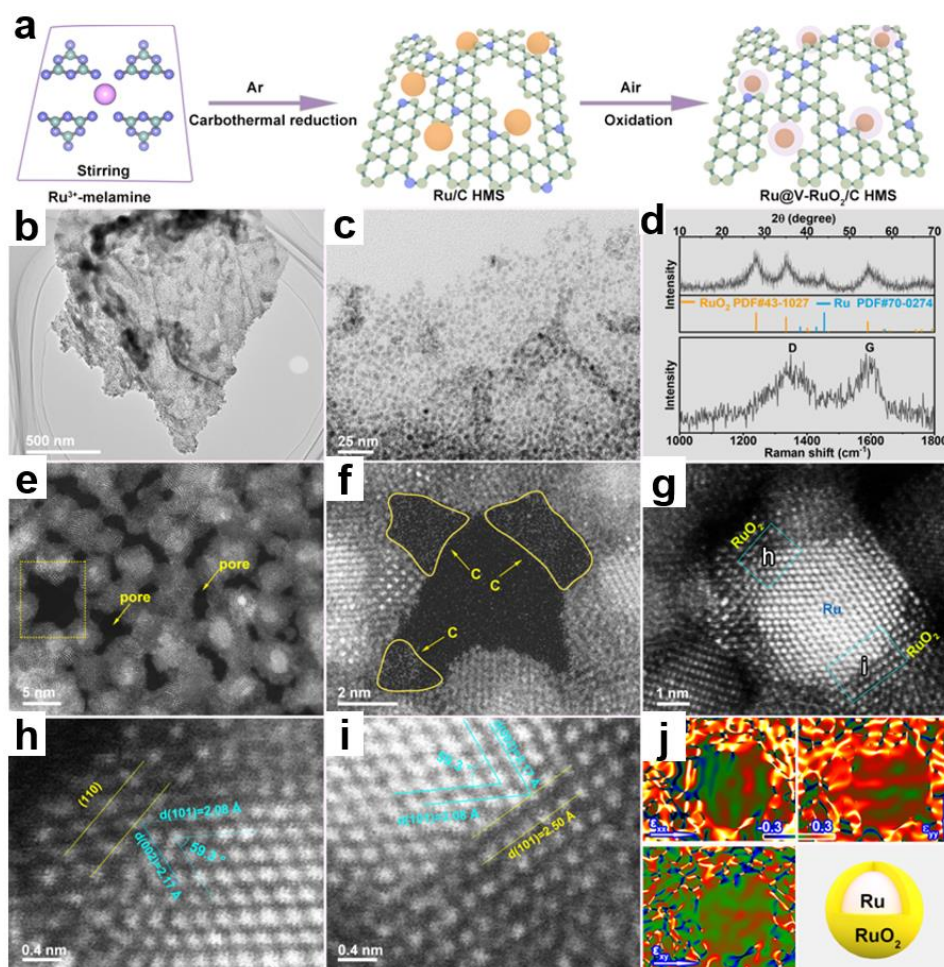


图 1-7 Ru@V-RuO₂/C HMS 的合成过程及形貌和微结构^[55]

Figure 1-7 Schematic diagram of the synthesis process of Ru@V-RuO₂/C HMS and the morphology, microstructure^[55]

朱欣宇等人首次提出了一种创新性的“湿法-干法”联合微波辐射合成策略，仅用 2 分钟便成功制备了径向直径约为 2.3 nm、纵向高度小于 1 nm 的铝修饰超薄 Ru/RuO₂ 异质结构 (A-RRO@G)。这一创新的合成方法极大地降低了催化剂的制备成本，同时显著缩短了制备时间。得益于其高原子利用率，以及铝杂原子对 Ru_x/RuO₂ 超薄异质结构的协同优化作用，A-RRO@G 在电子结构调控及动力学反应步骤中表现出优异性能，从而在酸性和碱性条件下均展现出卓越的全解水催化活性。实验表征与 DFT 计算结果一致地表明，A-RRO@G 通过其表面的“超薄 Ru 团簇-RuO₂”异质界面结合 Al 原子掺杂的强协同作用，有效地调整了电子结构并优化了 HER 和 OER 反应的动力学步骤。结果是，该催化材料在酸性全

解水反应中展现了独特的活性，仅需 1.53 V（碱性）或 1.54 V（酸性）即可驱动 10 mA/cm² 的电流密度，同时具备高质量活性和良好的长期稳定性^[56]。

1.3.4 Ru 单原子

单原子催化剂（SACs）相较于传统金属纳米颗粒展现出显著的结构优势：1. 原子级分散特性实现 100%原子利用率；2. 独特的配位环境产生不饱和活性位点；3. 量子尺寸效应诱导特殊的电子结构。这些特性共同导致其具有区别于纳米颗粒的独特吸附-催化行为^[57-59]。近年来广受学界关注。

王博学等人通过简单的水热合成法和随后的浸泡法，首先将 Ru 单原子掺杂于 Ni(OH)₂ 晶格中，然后与 FeOOH 纳米团簇耦合，从而制备出镍基复合纳米结构催化剂，即 RuSAs/Ni(OH)₂@FeOOH。由于 Ru 单原子的掺杂和异质结构的形成，使得 RuSAs/Ni(OH)₂@FeOOH 内部产生了大量缺陷，并在界面处形成强烈的电子相互作用，这优化了电催化反应过程中电催化剂对反应中间体的吸脱附能力。

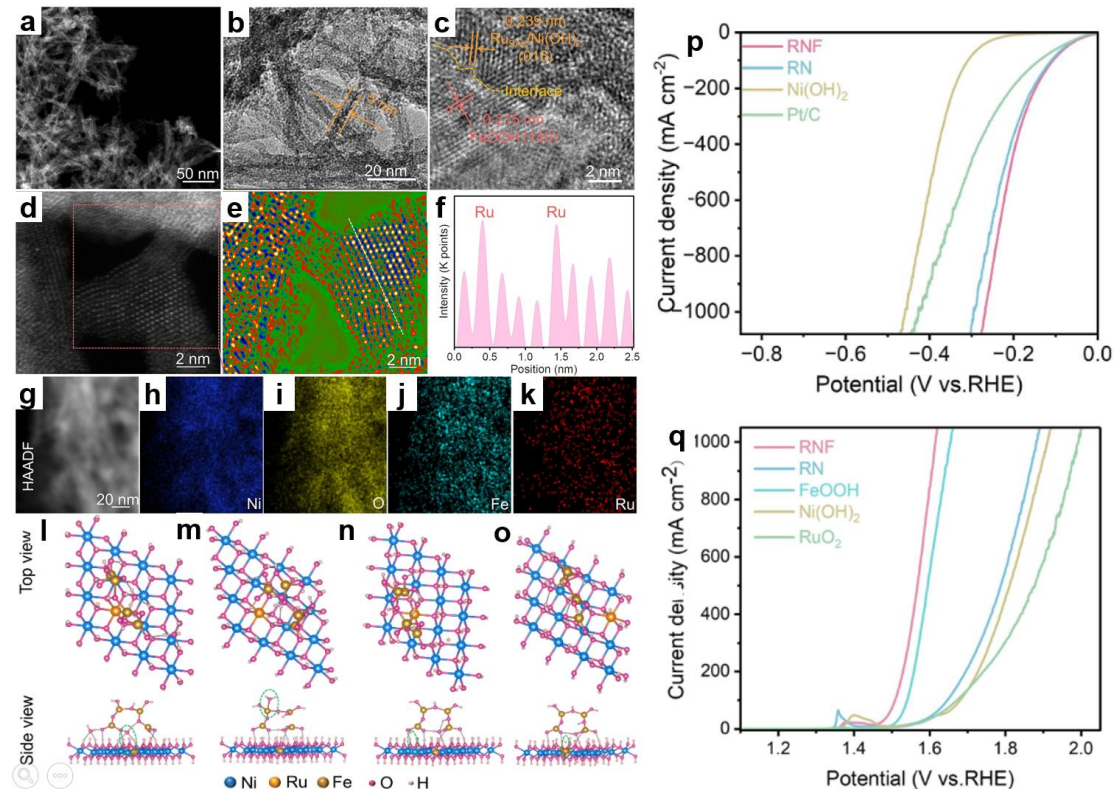


图 1-8 RuSAs/Ni(OH)₂@FeOOH 电催化剂的微观形貌及性能数据图^[60]

Figure 1-8 Microscopic morphology and performance data of RuSAs/Ni(OH)₂@FeOOH electrocatalyst ^[60]

另外，RuSAs/Ni(OH)₂@FeOOH 具有超亲水性和超疏气特性，这有效促进了

传质过程和生成气泡的快速脱附,促使其在工业级电流密度下的电催化性能提升。理论计算表明,Ru 单原子的掺杂和异质结构的构建调控 $\text{Ru}_{\text{SAs}}/\text{Ni}(\text{OH})_2@\text{FeOOH}$ 的电子结构,优化了其在相应电催化过程中对反应中间体的吸脱附。此外,由于 FeOOH 团簇与 $\text{Ru}_{\text{SAs}}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 之间的协同作用, $\text{Ru}_{\text{SAs}}/\text{Ni}(\text{OH})_2@\text{FeOOH}$ 不但能促进 Volmer 反应($* + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}^* + \text{OH}^-$),还能同时优化 H 吸附和解吸过程。在 1 M KOH 条件下, $\text{Ru}_{\text{SAs}}/\text{Ni}(\text{OH})_2@\text{FeOOH}$ 电催化剂对于 HER 在 100、500 和 1000 mA cm^{-2} 的电流密度下,需要 105、209 和 267 mV 过电位,对于 OER,需要 279、338 和 386 mV 过电位,微观形貌如图 1-8 所示^[60]。

史宁宁等人采用一步水热法在泡沫镍基底上直接生长三维互联纳米片阵列,成功构建单原子催化剂 $\text{Ru SAs}@ \text{NiFeV-LTHs}$,利用 IL-TEM 研究了催化剂在电化学测试过程中的结构变化,显示部分 Ru 单原子在 LSV 处理过程中溶解,剩余 Ru 单原子保持与载体的稳定结合。借助 XAS、AC-STEM 及 XPS 等多尺度表征,揭示了强键合 Ru 以单原子形式存在,呈现+3 以上价态,且在耐久性测试中保持结构和性能的稳定。

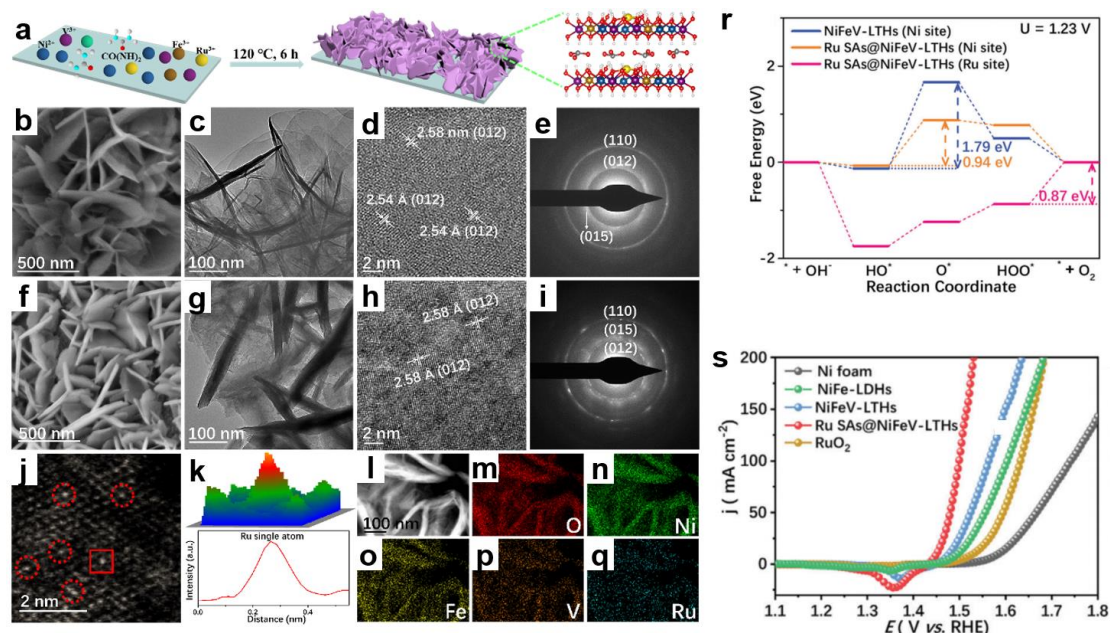


图 1-9 $\text{Ru SAs}@ \text{NiFeV-LTHs}$ 的合成、结构表征及性能数据图^[61]

Figure 1-9 Synthesis, structural characterization and performance data graphs of $\text{Ru SAs}@ \text{NiFeV-LTHs}$ ^[61]

DFT 计算发现 Ru 单原子位点上关键步骤的自由能 ($\text{HOO}^* \rightarrow \text{O}_2$, 0.87 eV) 显著低于 NiFeV-LTHs 中 Ni 位点关键步骤自由能 ($\text{HO}^* \rightarrow \text{O}^*$, 1.79 eV), 揭示了其高效催化活性的原因。进一步分析表明, Ru 单原子通过电子协同效应优化邻近 Ni 位点的电荷分布, 使邻近 Ni 位点上反应的吉布斯自由能同步降低, 形成双活性位点协同机制。此外, 紫外光谱证实, Ru 的引入可使材料带隙降低, 从而提升导电性, 与理论计算结论一致。同时, d 带中心上移 ($-2.07 \text{ eV} \rightarrow -1.72 \text{ eV}$), 暗示中间体吸附强度增加, 有利于 OER 的进行。该催化剂在碱性 OER 中表现出优异的活性 ($10/100 \text{ mA/cm}^2$ 下过电位分别为 221/269 mV), 显著优于未改性的 NiFeV-LTHs 和大多数文献报道的其他层状氢氧化物^[61]。相关数据如图 1-9 所示。

1.4 Ru 基电解水制氢催化剂存在的问题

1.4.1 浆料的配制

(1) 催化剂分布不均匀: 催化剂浆料的分散均匀性对电极性能至关重要。传统的浆料中, 如 RuO_2 、Pt 具有较高的表面能, 因而容易通过范德华力发生团聚。团聚的催化剂颗粒在涂抹过程中容易形成不均匀的催化剂层, 导致电极表面活性位点分布不均, 进而导致催化效率降低。且此现象的产生会减少催化剂的比表面积, 限制反应物与活性位点的接触, 最终影响电极的整体性能和稳定性。

(2) 导电剂多少的影响: 传统浆料中, 催化剂浆料中 (如炭黑) 与催化剂 (如 Pt、 RuO_2) 的比例对电极性能至关重要。当导电剂 (如炭黑) 的比例过高时, 导电剂会覆盖催化剂的活性位点, 减少反应物与催化剂接触的机会, 从而降低催化活性。此外, 过多的导电剂还会增加电极的厚度, 阻碍反应物的扩散。而当导电剂的比例过低时, 电极的电子传输效率会显著下降, 导致内阻增加。这会限制电化学反应的速率, 尤其是在高电流密度下, 电极性能会显著衰减。

(3) 浆料的稳定性差: 催化剂颗粒与分散介质 (如醇-水混合物) 的相容性较差, 导致颗粒在浆料中容易发生团聚和沉降。发生此类现象后, 会导致涂覆时难以形成均匀的薄膜, 影响电极的性能和一致性, 且由于浆料的不稳定性, 不同批次的浆料性能差异较大, 影响规模化生产的效率和质量。

(4) 浆料与基底的附着力差: 传统的浆料涂覆与电极基底 (如碳纸、钛网) 上时, 由于浆料中粘结剂用量不足或分散不均匀, 或基底的表面处理不当, 回档

之界面结合力弱,从而易发生催化剂被剥离或脱落的现象,进而导致性能衰减快,在大电流密度下,电极结构易发生损坏。

(5) 浆料配置工艺复杂: 传统催化剂浆料的配置工艺复杂, 催化剂、导电剂(如炭黑)和粘结剂(如 Nafion)的分散顺序和条件(如搅拌速度、时间、温度)难以优化, 导致浆料的均匀性和稳定性难以保证。超声处理虽然可以改善颗粒的分散性, 但过度的超声处理可能导致催化剂颗粒破碎或重新团聚, 影响浆料的性能。且传统浆料配置工艺难以适应大规模连续化生产的需求, 限制了其在工业中的应用^[62-63]。

1.4.2 Ru 基催化剂存在的问题

作为 Pt 族材料之一, Ru 基催化剂因其高活性和类似 Pt 的氢键强度而成为 HER 和 OER 的替代催化剂。同时, Ru 的价格分别比 Pt 和 Ir 低约 25 倍和 7.5 倍。然而, Ru 基电解水制氢电催化剂仍存在几个问题^[64-66]:

(1) Ru 基催化剂的稳定性; Ru 基催化剂在强碱性或高电位条件下易发生溶解和团聚, 导致活性衰减。例如, 在碱性电解液中, RuO₂ 催化剂在高电位下会发生 Ru 的溶解, 形成可溶性 Ru 物种(如 RuO₄²⁻), 导致催化剂失活。

(2) Ru 的电子结构; Ru 的 d 带中心位置和配位环境对其催化性能有重要影响。传统的 Ru 基催化剂难以精确调控 Ru 的电子结构, 导致其催化活性受限。例如, RuO₂ 的 d 带中心位置较高, 导致其对 OER 中间体(如 OH*、O*)的吸附能垒较高, 限制了其催化性能。

(3) Ru 的利用率低; Ru 是贵金属, 资源有限且价格昂贵, 这限制了 Ru 基催化剂的大规模应用。传统的 Ru 基催化剂通常需要较高的 Ru 负载量才能达到理想的催化性能, 进一步增加了成本。

1.5 选题依据、研究内容及创新点

1.5.1 选题依据

全球能源需求持续攀升与环境压力加剧的双重挑战下, 发展新型清洁能源技术迫在眉睫。氢能凭借其零碳排放和高能量密度的特性, 正在成为能源转型中的关键一环。电解水制氢是一种绿色、可持续的制氢方法, 其核心在于高效、稳定的电催化剂。

Ru 基催化剂因其优异的电催化活性和相对较低的成本，在电解水反应中表现出巨大的潜力。Ru 基催化剂已经在电解水领域得到了广泛的研究。其在 OER 以及 HER 过程中表现出了优异的催化性能，拥有着良好的催化活性以及对比于 Pt 及 Ir 等贵金属有着更低廉的价格，且在地壳中的储量相对丰富，适合大规模的应用。且对比于商业镍网电极材料约 0.92 元/cm² 的价格，制备的 Ru 基电极材料成本约为 0.3-0.6 元/cm² 更具优势。

然而，在实际碱性电解水制氢过程中，还存着在 Ru 基催化剂浆料难配制以及不均匀的问题；阴阳电极制备的问题以及 Ru 基催化剂稳定性、电子结构及利用率等问题。因而，制备出一种浆料好配制、阴阳电极材料好制备是使 Ru 基催化剂发挥其性能的关键因素。

1.5.2 研究内容

本论文提出使用微液滴限域配位合成多孔钌基电极材料用于碱性电解水制氢，主要研究内容如下：

(1) 基于微液滴限域配位合成方法，合成出具有介孔-大孔多级孔结构的 Ru 基高分子金属配合物颗粒。对方法的普适性进行了验证，采用相同方法合成出 Fe、Gd、La、Yb、Ru、Pt、Ir、RuCo、RuCoZn、RuIrCoNi、RuIrCoNiCu 等一系列高分子金属配合物颗粒。以高分子金属配合物为基础，配制浆料并直接喷涂于载体电极后进行热处理，衍生出具有优异性能的电极。对比于传统的先制备催化剂后制备电极材料的方式，此方法制备的电极材料更加均匀。

(2) 将多级孔 Ru 基高分子金属配合物配制成浆料喷涂于钛毡进行热处理，先经过氢氟还原后再进行空气煅烧的 Ru-H₂/Ar-400 °C-Air-400 °C 阳极电极材料拥有最佳性能。10 mA/cm² 电流密度的电压为 233 mV。10 mA/cm² 电流密度下的稳定性测试显示 10 小时后电位几乎无差别，显著优于商业 RuO₂ 的稳定性。碱性电解水（60 °C、10 wt%KOH、Ru 负载量：1 mg/cm²，阴极 Pt/C 催化剂）性能测试结果表明：1 A/cm² 电流密度的电压为 1.873，显著优于商业 RuO₂ (2.224 V)。

(3) 将多级孔 Ru 基高分子金属配合物配置成浆料喷涂于泡沫镍进行热处理，先经过氩气煅烧后再进行空气煅烧的 Ru-Ar-400 °C-Air-400 °C 阴极电极材料

拥有最佳性能。碱性电解水（60 °C、10 wt%KOH、Ru 负载量：1 mg/cm²、阳极：商业 Ni 电极）性能测试显示：50 mA/cm² 电流密度的电压为 77 mV，1 A/cm² 电流密度的电压为 2.081 V，低于 60% Pt/C 催化剂（2.184 V）。进一步制备成 30*30 cm 的圆形泡沫镍电极，工业级电解槽测试（50 °C、10 wt%KOH）表明：1）300 mA/cm² 电流密度的电压为 1.81 V，显著优于商业镍电极（2.01 V）；2）具有良好的稳定性，300 mA/cm² 电流密度下连续电解测试 78 小时，电压升高 10 mV；3）Ru 电极可快速进入稳定工作状态，而商业 Ni 电极需要长达 10 小时以上的活化时间。

1.5.3 创新点

（1）制备的多级孔 Ru 基高分子配合物，因其配合物的特点，在配置浆料方面，配合物有助于固体颗粒在浆料中的均匀分散，减少颗粒团聚，提高了浆料的稳定性和均匀性。

（2）将制备的 Ru-PMC-HP 配制的浆料喷涂于电极上，经过热处理容易衍生出性能优异的电极材料。对比于传统的先制备完催化剂再制备电极材料，此方法得到的电极材料表面更加的均匀，而传统的方式更容易导致催化剂发生团聚现象，从而降低电极材料的性能。

（3）自制组装了工业级电解槽，且在低温 50 °C，低碱 10 wt% KOH 的条件下，制备的 Ru 基阴阳极电极材料也具备着优异的电解水制氢性能。且对比于商业的镍电极材料，制备的 Ru 基阴阳极电极材料在同等测试条件下，拥有更好的活性，且无需进行活化处理可直接使用。

第 2 章 多级孔 Ru 基高分子金属配合物的合成及结构研究

高分子金属配合物 (PMCCs) 通常是指在以下两种情况形成的配合物。一种为金属离子与高分子配体所形成的化合物; 另一种为低分子量配体与金属离子经配位作用所产生的高分子量化合物。而高分子金属配合物具体又被分为维尔纳 (A.Werner) 型、非维尔纳型、配合物高分子、金属胶体分散体系、金属层间化合物及天然高分子金属配合物^[67-68]。

自 20 世纪 90 年代中期以来, 随着新的合成策略的发展, PMCC 愈来愈受关注^[69-70]。其金属中心在金属配合物的功能 (磁性、导电、电致变色、光学、催化和生物医学活性) 中起着重要的作用, 涉及多种金属中心, 包括主族金属 (无毒者)、过渡金属 (特别是从第一行开始) 和几种镧系元素 (La、Ce、Eu、Gd、Tb)^[71-78]。通过各种聚合技术、配位化学、收敛和发散策略, 可以很容易地设计和定制大分子骨架, 从而获得所需的尺寸、形状和结构特性^[79-87]。

将高分子金属化合物与一般性的金属化合物对比, 会发现高分子链在结构和功能方面起着独特作用。主要表现在两个方面: 首先, 人们对高分子链的精密设计可以充分利用高分子链在金属离子附近形成的微畴场作用 (也称环境作用), 从而形成配位饱和或不饱和的金属配合物。而远离金属离子的高分子链, 可通过电荷转移、氢键和静电相互作用等形成各种高分子场作用, 其中包括疏水场、亲水场、静电场以及由于侧基不对称和立体阻碍所引起的势场作用等, 均可调节高分子链的高次结构, 充分发挥高分子链的刚柔并济的特点, 以实现控制高分子金属配合物的结构和稳定性, 电子状态和氧化还原性质。其次, 高分子金属配合物具备高分子结构骨架, 可加工为各种形状的柱、棒、管状等, 也易于成膜增大其表面, 从而大大提升他们作为新材料的实用性^[68,88]。

由此可见, 高分子金属配合物作为新型功能材料, 兼具有机高分子基质的结构特性与金属中心的特殊功能。这种独特的杂化体系不仅保留了高分子材料的可加工性和柔韧性, 同时通过金属配位作用引入了光电磁等新型功能特性。

本章采用微液滴限域配位方法, 合成出具有介孔-大孔多级孔的 Ru 基高分子金属配合物颗粒 (Ru-PMC-HP)。通过对合成的 Ru 基高分子金属配合物进行 BET

测试,证明其为介孔-大孔共存的多级孔状态,后对其进行原位 XRD、XPS、同步辐射 X-射线吸收谱表征,得出 Ru 以平均+3.6 价态存在及形成 Ru-O 和 Ru-O-C 的配位键,证明 Ru 主要是与 PVP 主链上的 2 个吡咯环桥相连接的结构而存在。对其进行应用方面验证,对合成的 Ru 基高分子金属配合物进行浆料的配制,发现浆料分散均匀且长时间未发生聚沉现象。将悬浮液通过喷涂仪喷制于钛毡上,后进行热处理,与将 Ru 基高分子金属配合物直接热处理后喷涂于钛毡上进行对比,SEM 结果显示,先喷涂后热处理的电极分布均匀,而先热处理的后喷涂的电极明显出现团聚现象。对方法的普适性进行验证,相同制备方法合成出 Fe、Gd、La、Yb、Ru、Pt、Ir、RuCo、RuCoZn、RuIrCoNi、RuIrCoNiCu 等各种高分子金属配合物颗粒。

2.1 实验部分

2.1.1 实验仪器

本章节所用到的仪器都列于表 2-1,包括仪器名称、型号以及厂家。

表 2-1 实验仪器一览表

Table 2-1 List of experimental chemical reagents

名称	型号	厂家
电子天平	JA1003	力辰仪器科技有限公司
超声雾化器	Folee-W001	江苏富林医疗设备有限公司
干燥箱	DHG-9036A	上海精宏实验设备有限公司
管式炉	OTF-1200X	合肥科晶技术材料有限公司
箱式炉	KSL-1200X	合肥科晶技术材料有限公司
微射流均质机	Nano Genizer 30K	苏州微流纳米生物技术有限公司
Zeta 电位及纳米粒度分析仪	Zetasizer Pro	英国 Malvern Pannlytical 公司
细奉 XF100 喷涂仪	XF100	苏州细奉自动化有限公司

2.1.2 实验气体

本章节所用到的实验气体列于表 2-2,包括气体名称、分子式、纯度(或含量)以及厂家。

表 2-2 实验气体一览表

Table 2-2 The list of experimental gas

名称	分子式	纯度（或含量）	厂家
氢氩混合气	H ₂ /Ar	5%	宣城利源气业有限公司
氩气	Ar	99.999%	宣城利源气业有限公司

2.1.3 实验药品

本章节所用的药品都列于表 2-3，包括化学分子式、规格以及产地。

表 2-3 实验试剂一览表

Table 2-3 The chemical reagents for this experiment

药品名称	分子式	规格	厂家
水合三氯化钌	RuCl ₃ ·nH ₂ O	分析纯	常州铨鼎金属材料有限公司
氯铂酸	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	分析纯	常州铨鼎金属材料有限公司
氯铱酸	H ₂ IrCl ₆ ·6H ₂ O	分析纯	常州铨鼎金属材料有限公司
硝酸钠	NaNO ₃	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硝酸锌	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硝酸钴	Co(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硝酸镍	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硝酸铜	Cu(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硝酸铁	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硝酸镧	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硝酸镱	Yb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	分析纯	麦克林集团化学试剂有限公司
硝酸钪	Gd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	分析纯	麦克林集团化学试剂有限公司
葡萄糖	C ₆ H ₁₂ O ₆	分析纯	阿拉丁生化科技有限公司
PVP	(C ₆ H ₉ NO) _n	分析纯	阿拉丁生化科技有限公司
氢氧化钾	KOH	分析纯	阿拉丁生化科技有限公司
乙醇	C ₂ H ₅ OH	分析纯	阿拉丁生化科技有限公司
异丙醇	C ₃ H ₈ O	分析纯	阿拉丁生化科技有限公司

2.1.4 多级孔 Ru 基高分子配合物的制备

将 0.0761 g 硝酸钠、0.0867 g 葡萄糖、0.0433 g PVP 依次加入至装有 6.1 mL H_2O 的烧杯中，超声震荡混合均匀后，加入 0.56 mL 的 RuCl_3 溶液（0.2 M），超声震荡均匀后将溶液加入至超声雾化器中，超声雾化，在真空泵的作用下，使得生成的微液滴通过管式炉，在温度 700 $^{\circ}\text{C}$ 条件下进行高温处理，在管式炉另一端的收集装置得到褐色粉末。将收集的粉末样品经过 3 遍超纯水加 1 遍乙醇离心洗涤后放置真空干燥箱中干燥，后得到多级孔 Ru 基高分子配合物。合成流程及实物图如图 2-1 所示。

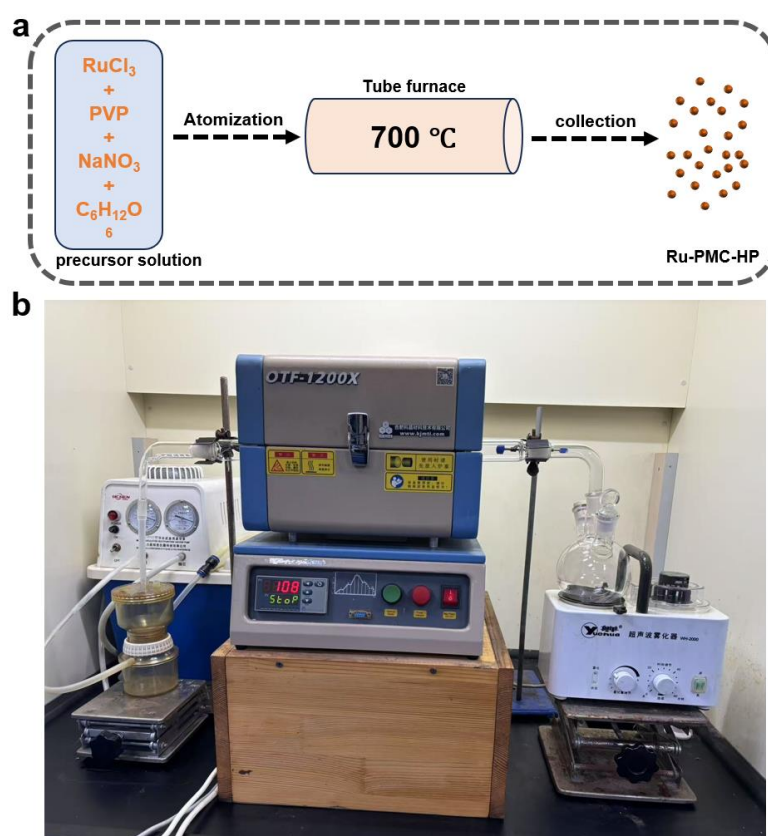


图 2-1 多级孔 Ru 基高分子配合物合成流程图 (a) 及实物图 (b)

Figure 2-1 Flow chart of synthesis of hierarchical porous Ru-based polymer complexes (a) and physical picture (b)

2.1.5 催化剂的表征

(1) 扫描电子显微镜 (SEM)

对样品的微观形貌、内部组织等观察，对样品表面微区成分进行定性和半定量定量分析。使用 Gemini SEM 300 型扫描电子显微镜，最大放大倍数为 200 万倍。

(2) X-射线粉末衍射 (XRD)

测量样品的物相数据，用于分析样品物相结构与组成。采用丹东通达科技有限公司的 TD-3700 型 X 射线衍射仪，测试条件：扫描范围 $2\theta=20-80^\circ$ ，扫描速度 $5^\circ/\text{min}$ 。

(3) 透射电子显微镜 (TEM)

观察催化剂的表面形态、活性组分颗粒大小、分布状态等信息。采用 JEM-F200 型透射电子显微镜。测试样品制备：使用乙醇将样品粉末超声分散，少量多次，将溶液滴在铜网上，等待溶剂挥发。

(4) X 射线光电子能谱 (XPS)

通过电子结合能测定可表征材料表面化学组成及价态信息。本实验采用 X 射线光电子能谱仪（美国 ThermoFischer, ESCALAB Xi⁺）进行测试，所测电子结合能以 C 1s=284.80 eV 为内标进行荷电校正。

(5) 比表面积测试 (BET)

测定样品的比表面积、孔径分布等性质，采用 Micromeritics 公司的 ASAP 2020 仪器进行测试。称取约 0.1 g 样品，在 300°C 下脱气处理 3 h，然后在 200°C 下对样品进行 N_2 吸脱附。

(6) 傅里叶红外光谱仪 (FT-IR)

红外光谱分析采用干涉测量技术，其测定过程包含以下关键步骤：干涉图采集：将待测样品置于干涉仪光路中，样品对特定频率能量的吸收会导致干涉图强度曲线发生特征性变化。傅里叶变换：通过数学转换将时域干涉图转换为频域光谱图；涉图转换为频域光谱图图谱解析：根据特征吸收峰可进行：官能团鉴定分子结构测定、化学反应过程监测同分异构体鉴别、物质纯度分析。该方法通过一次测量即可获得全波段光谱信息，具有测量速度快、灵敏度高等特点。采用日本岛津的 IRAffinity-1S 仪器进行测试。

(7) 同步辐射 X-射线吸收谱

X 射线吸收精细结构谱 (XAFS) 包含两个特征区域：XANES (X 射线吸收

近边结构谱)：反映吸收原子的电子结构特征提供价态、轨道杂化等电子信息，对配位环境对称性敏感。EXAFS（扩展 X 射线精细结构谱）：源于光电子被邻近原子散射的干涉效应、解析局部原子排列结构，可定量测定：键长（精度 ± 0.01 Å）、配位数以及无序度参数。

（8）Zeta 电位及纳米粒度分析仪

实验使用的仪器为英国 Malvern Pannlytical 公司 Zetasizer Pro 的仪器。通过使用粒度分析仪检测浆料悬浮液中粒子的粒径及分布情况。

2.2 结果与讨论

2.2.1 Ru-PMC-HP 的 TEM 表征及分析

图 2-2 所示为 Ru 基高分子金属配合物的 STEM 图及元素 mapping 图。STEM 图像显示样品由均匀分布的纳米颗粒组成，形状为球形。元素 mapping 图显示，样品主要由钌（Ru）、碳（C）、氮（N）和氯（Cl）组成。Ru 元素均匀分布在所有颗粒中，表明 Ru 作为活性组分均匀分散在载体中。C 元素在整个样品中均匀分布，表明碳可能作为载存在。N 和 Cl 元素的分布也较为均匀，表明样品中可能存在含氮和含氯化合物的配体。

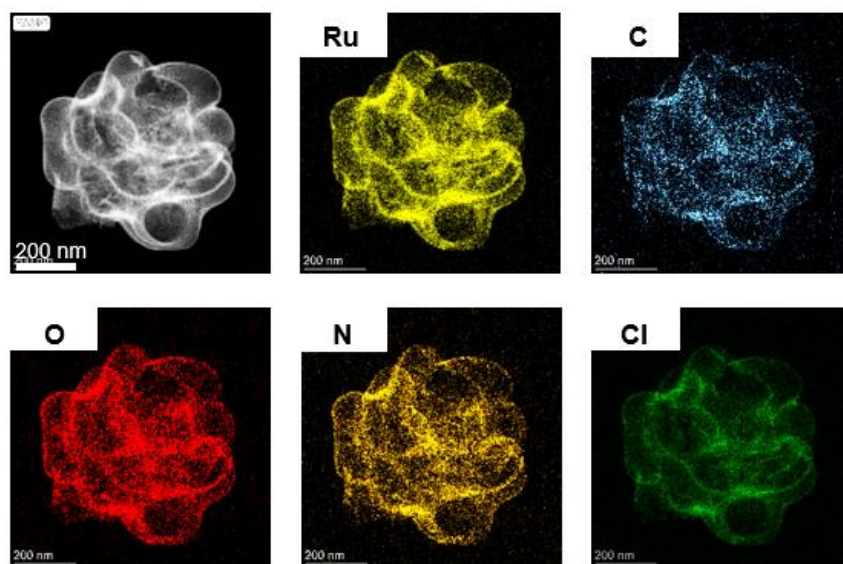


图 2-2 Ru-PMC-HP 的 HAADF-STEM 及 EDS mapping 图

Figure 2-2 The HAADF-STEM image and EDS mapping of Ru-PMC-HP

2.2.2 Ru-PMC-HP 的孔径分布和红外光谱表征及分析

图 2-3 (a) 显示了添加 RuCl_3 、PVP、 NaNO_3 、 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 以及 RuCl_3 、PVP 两种不同原料合成出的材料的孔径分布图。由图可知,添加原料 RuCl_3 、PVP、 NaNO_3 、 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 合成出的材料呈现介孔-大孔多级孔的状态,且主要集中在大于 50 nm 的大孔区域;而只添加 RuCl_3 、PVP 原料合成出的材料主要集中在 0-20 nm 之间,呈现介孔材料状态,体现了原料 NaNO_3 和 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 对于合成出大孔的重要性。图 2-3 (b) 为 Ru-PMC-HP 于 PVP 材料的红外光谱图。光谱中 $3200\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ 区域的吸收峰对应于 O-H 和 N-H 的伸缩振动,表明材料中存在羟基或氨基。 $1600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ 区域的吸收峰对应于 C=O、C-N、C-O 等键的振动,表明材料中存在羰基、氨基或醚键。因而,对比 Ru-PMC-HP 于 PVP 材料的红外光谱图可知, Ru-PMC-HP 材料主要以 PVP 的骨架结构为基础。

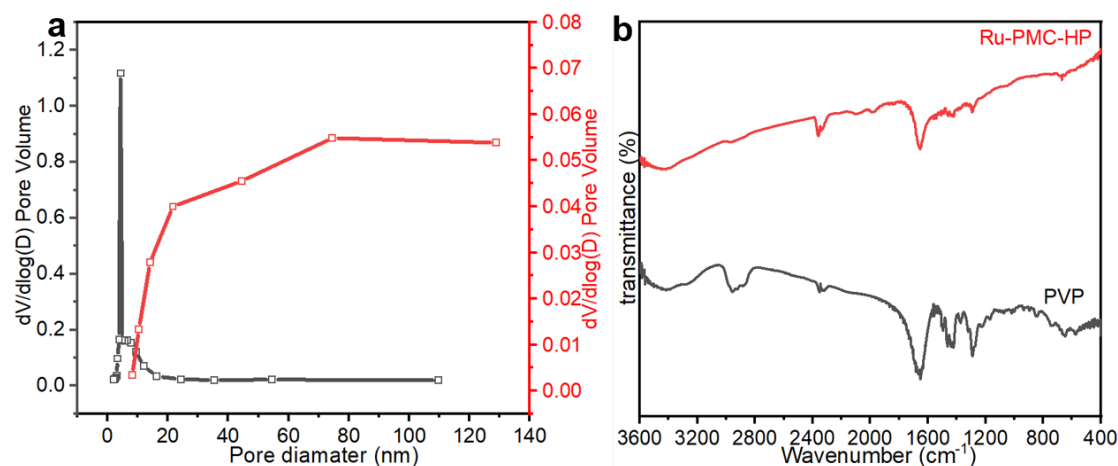


图 2-3 Ru-PMC-HP 及 Ru-PVP 的孔径分布图(a); Ru-PMC-HP 与 PVP 的红外光谱图(b)

Figure 2-3 Pore size distribution diagrams of Ru-PMC-HP and Ru-PVP (a); Infrared spectra of Ru-PMC-HP and PVP (b)

2.2.3 Ru-PMC-HP 的吸附-脱附等温曲线表征及分析

图 2-4 所示为 Ru-PMC-HP (a) 和 Ru-PVP (b) 的吸附-脱附等温曲线。由图 2-4 (a) 所示,在中等相对压力区域 ($0.1 < P/P_0 < 0.8$),吸附量逐渐增加,表明材料具有介孔结构,在高相对压力区域 ($P/P_0 > 0.8$),吸附量急剧增加,表明材料具有大孔结构,根据测试结果所得 Ru-PMC-HP 的比表面积为 $22.6\text{ m}^2/\text{g}$,平均孔径为 35.9 nm 。由图 2-4 (b) 所示,吸附曲线和脱附曲线在高相对压力区域 ($P/P_0 >$

0.4) 出现分离, 形成滞后环。滞后环的存在表明材料具有介孔结构, 且根据测试结果所得 Ru-PVP 的比表面积为 $134.7 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 5.7 nm 。对比可知, Ru-PMC-HP 的平均孔径大小是 Ru-PVP 的六倍多。

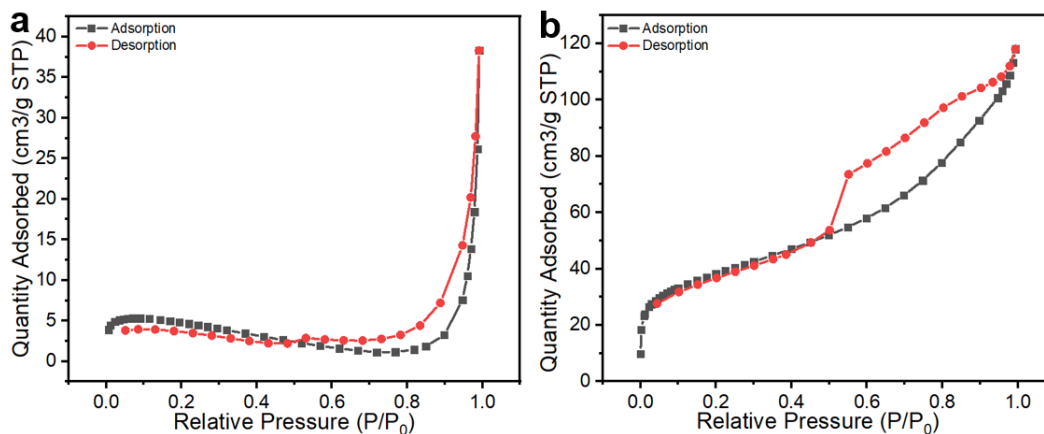


图 2-4 Ru-PMC-HP(a)和 Ru-PVP(b)的吸脱附曲线

Figure 2-4 Schematic diagram of the adsorption-desorption curves of Ru-PMC-HP (a) and Ru-PVP (b)

2.2.4 Ru-PMC-HP 的原位 XRD 实验及分析

为了验证 Ru-PMC-HP 中的 Ru 以什么状态存在, 对 Ru-PMC-HP、 RuCl_3 、 RuO_2 进行了 H_2/Ar 还原的原位 XRD 实验。如图 2-5 (a) 所示为合成的 Ru-PMC-HP 的在 H_2/Ar 还原条件下的不同温度下的 XRD 图谱, 从室温到 400°C 都未出现明显的金属 Ru 信号峰, 直到 450°C 才被还原成金属 Ru。图 2-5 (b) 所示为 RuO_2 的原位 XRD 图谱, 由图可知, 在室温到 150°C 呈现 RuO_2 信号峰, 而升温至 200°C , RuO_2 被还原成金属 Ru。图 2-5 (c) 所示为原料 RuCl_3 的原位 XRD 图谱, 在还原温度达到 250°C 时, 开始出现明显的金属 Ru 峰信号。对比 Ru-PMC-HP 与 RuO_2 和 RuCl_3 的原位 XRD 实验数据, Ru-PMC-HP 区别于 RuCl_3 、 RuO_2 , 并未在 $200\text{--}250^\circ\text{C}$ 就被还原出金属 Ru, 因而推断 Ru-PMC-HP 并不是简单的以 RuO_2 和 RuCl_3 的形式存在, 而是以更复杂的结构存在。

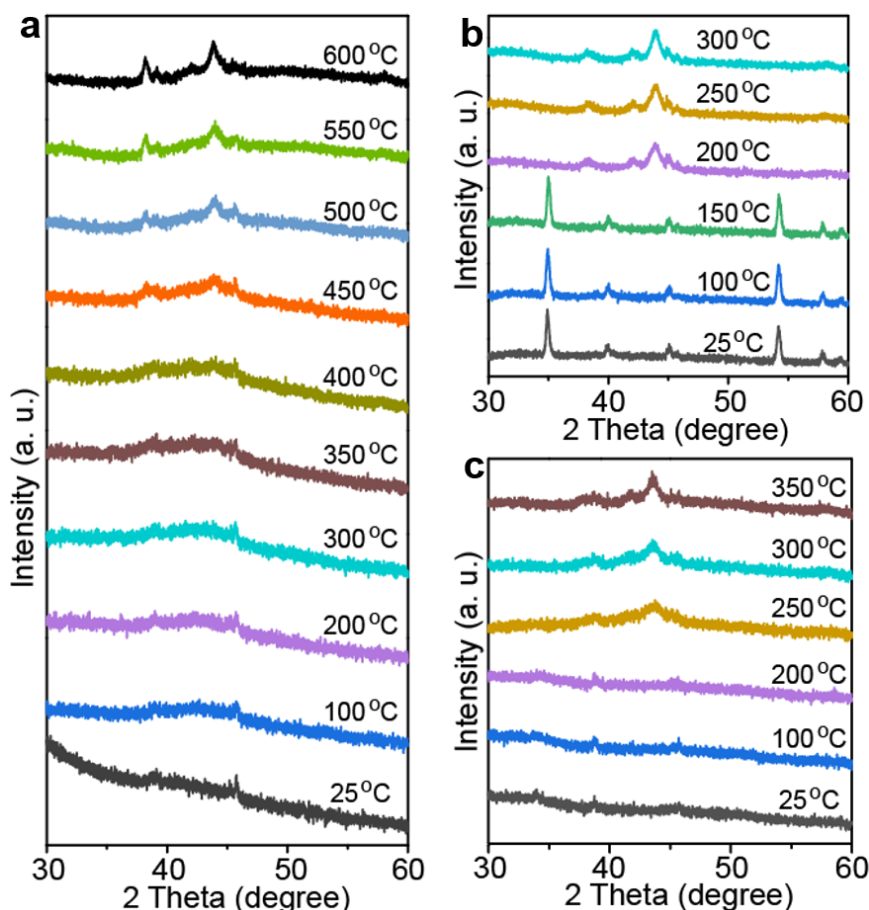


图 2-5 Ru-PMC-HP(a), RuO_2 (b)和 RuCl_3 (c)在 5% H_2/Ar 气氛下原位 XRD 测试

Figure 2-5 In-situ XRD of Ru-PMC-HP (a), RuO_2 (b) and RuCl_3 (c) thermal-treated with 5% H_2/Ar

2.2.5 Ru-PMC-HP 的 XPS、X 射线吸收精细结构表征及分析

为验证 Ru-PMC-HP 中的 Ru 以什么形式存在。对 Ru-PMC-HP 进行了 XPS 实验，如图 2-6 所示。图 2-6 (a) 所示为 RuO_2 、Ru-PMC-HP、 H_2/Ar 处理后的 Ru-C-HP 材料的 Ru 3d 的 XPS 谱图。由图可知，Ru-PMC-HP 中 Ru 的结合能接近于 RuO_2 ，但 Ru-PMC-HP 峰的范围更宽，因而可能存在着多个配位点。如图 2-6 (b) 所示为 RuO_2 、Ru-PMC-HP 以及原料 PVP 的 O 1s 的 XPS 谱图。由图可知，Ru-PMC-HP 可能存在着两种 O，1 种可能是 Ru-O-C，Ru-PMC-HP 通过 H_2/Ar 混合气处理后变成了样品 Ru- H_2/Ar ，发现其与原料 PVP 结合能峰的位置很接近，从而变成了 O-C 键。另一种可能是吸附的水分子，其结合能在 532.5 eV 附近。

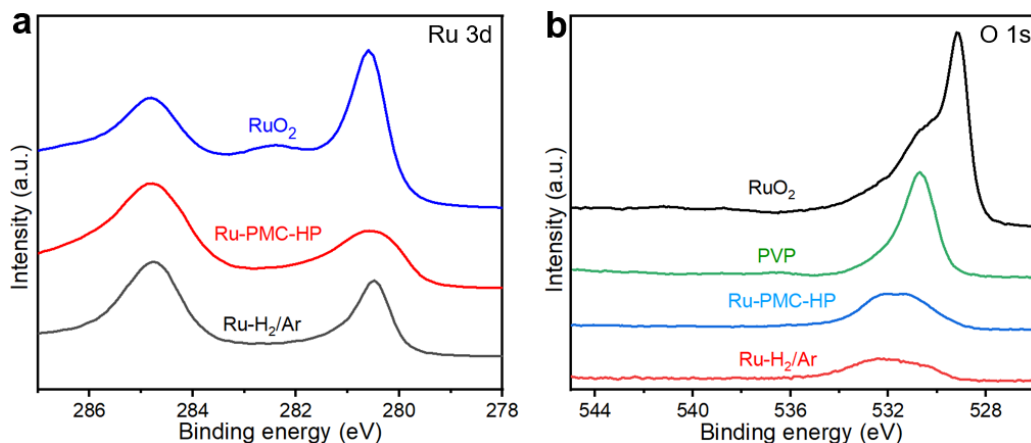


图 2-6 Ru-PMC-HP 的 Ru 3d XPS(a)和 Ru-PMC-HP 的 O 1s XPS(b)

Figure 2-6 Ru 3d XPS of Ru-PMC-HP(a) and O 1s XPS(b)

进一步的, 对 Ru-PMC-HP 进行 X 射线吸收精细结构 (XAFS) 测试。如图 2-7 所示为 Ru-PMC-HP 以 Ru 箔为参照的 X 射线吸收近边结构 (XANES) 以及氧价态拟合数据。

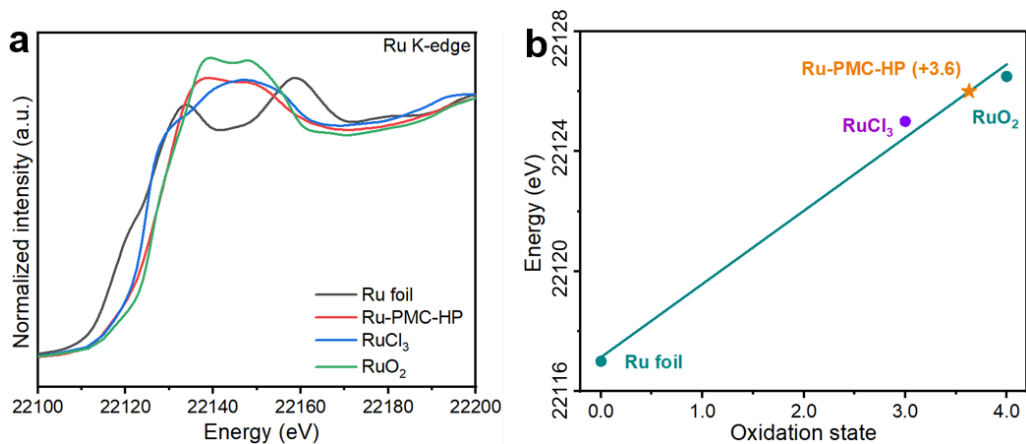


图 2-7 Ru-PMC-HP 以 Ru 箔为参照的 X 射线吸收近边结构(XANES)(a)和氧价态拟合(b)

Figure 2-7 X-ray absorption near-edge structure (XANES) of Ru-PMC-HP with Ru foil as reference (a) and fitting of oxygen oxidation state (b)

由图 2-7 (a) Ru-PMC-HP 的 X 射线吸收近边结构数据可知, Ru-PMC-HP 在较低结合能的位置与 RuCl_3 的位置相接近, 而在较高结合能的位置与 RuO_2 的位置相接近, 白线的强度介于 RuCl_3 和 RuO_2 之间, 说明 Ru-PMC-HP 中的 Ru 价态

介于+3 价与+4 价之间。而通过图 2-7(b) Ru-PMC-HP 中的 Ru 氧价态拟合, 得出 Ru 的价态为+3.6 价, 因而我们推测 Ru 可能是以 O-Ru-O 的配位结构形式存在。

图 2-8 所示为傅里叶变换 R-空间扩展 X 射线吸收精细光谱 (FT-EXAFS)、小波变换及 Ru-PMC-HP 的拟合数据。

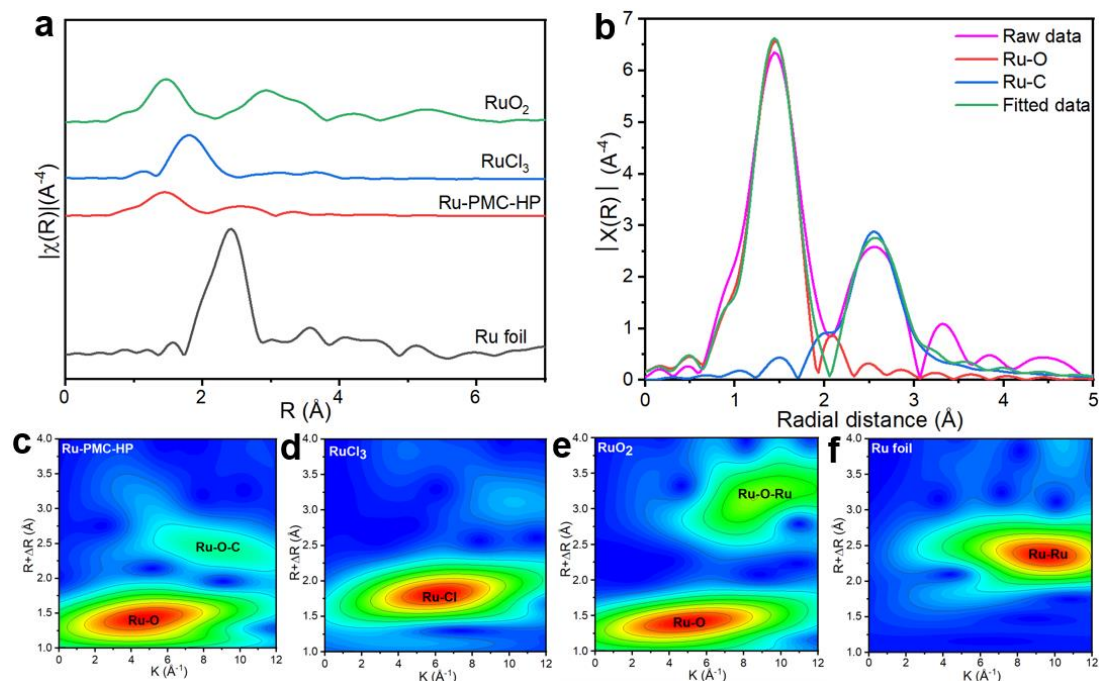


图 2-8 Ru 在 Ru-PMC-HP R 空间的 EXAFS(a); Ru-PMC-HP 的拟合数据(b); Ru-PMC-HP(c), RuCl₃(d), RuO₂(e)以及 Ru 箔片(f)的小波变换

Figure 2-8 EXAFS of Ru in Ru-PMC-HP R-space (a); Fitting data of Ru-PMC-HP (b);

Wavelet transform of Ru-PMC-HP (c), RuCl₃ (d), RuO₂ (e) and Ru foil (f)

如图 2-8 (a) 所示的 Ru-foil、Ru-PMC-HP、RuCl₃ 和 RuO₂ 材料的 EXAFS 信号, Ru-PMC-HP 并没有出现 Ru-Ru、Ru-Cl 和 Ru-O-Ru 配位情况, 且 Ru-PMC-HP 的原子间距离介于 Ru-Cl 和 Ru-O-Ru 之间, 通过对 Ru-PMC-HP 的 EXAFS 数据进行分析, 得到了钌的局部结构参数。Ru-PMC-HP 中的钌原子主要与氧和碳原子配位, 配位数分别为 3.66 和 3.59。Ru-O 键的原子间距离为 1.99 Å, Ru-C 键的原子间距离为 3.00 Å。Ru-O 和 Ru-C 键的能量偏移分别为 2.5 eV 和 7.8 eV, 表明这些键的电子环境不同。图 2-8 (b) 中显示了 EXAFS 信号的原始数据和拟

合数据。拟合数据与原始数据的良好吻合表明了理论模型能够准确描述材料的局部结构。且通过分析 Ru-C 和 Ru-O 键的贡献, 确定了 Ru-PMC-HP 材料中钌的配位环境。综合 Ru-PMC-HP 的 XPS 及 X 射线吸收精细结构 (XAFS) 测试的数据分析, Ru-PMC-HP 中的 Ru 主要是与 PVP 主链上的 2 个吡咯环桥相连接的结构而存在。接着通过对比 Ru-foil、Ru-PMC-HP、 RuCl_3 和 RuO_2 材料的小波变换数据可以发现, Ru-PMC-HP 只在第一层出现了 Ru-O 配位, 而在第二层出现了 Ru-O-C 配位, 与对比样 Ru-foil 出现的 Ru-Ru 键配位、 RuCl_3 出现的 Ru-Cl 键配位及 RuO_2 出现的 Ru-O 键及 Ru-O-Ru 键配位情况都有所不同。

2.2.6 Ru-PMC-HP 的粒径分布和 SEM 表征及分析

对 Ru-PMC-HP 的应用方面进行探究。对 Ru-PMC-HP 制备的浆料悬浮液进行粒径分布表征。如图 2-9 所示。由图 2-9 (a-c) 所示, 我们研究对比了 Ru-PMC-HP 以及对 Ru-PMC-HP 进行两种不同方式直接热处理后的浆料分散情况, 由图可知, Ru-PMC-HP 在经过 1h 后依旧保持着高度的分散性, 而 Ru-PMC-H₂-Air 以及 Ru-PMC-Ar-Air 在经过 1h 后却出现了不同程度的聚沉情况。通过对 Ru-PMC-HP 以及对 Ru-PMC-HP 进行两种不同方式直接热处理后的浆料进行的悬浮液激光光射粒径分布可以得出, Ru-PMC-HP 的尺寸大小主要集中在约为 640 nm 附近, Ru-PMC-H₂-Air 的尺寸大小主要集中在约为 1040 nm 附近, Ru-PMC-Ar-Air 的尺寸大小主要集中在约为 900 nm 附近, 通过直接热处理方式得到的催化剂粉末颗粒明显要大于 Ru-PMC-HP。由图 2-9 (d) 所示, 采用喷涂工艺将 Ru-PMC-HP 浆料涂敷到没有 OER 和 HER 活性的钛毡上 (Ru-PMC-HP/Ti-mesh), 喷涂面积为 2*2 cm, 再经过热处理得到衍生的 Ru-H₂/Ar-Air/Ti-mesh 电极 (OER)。由图 2-9 (e-g) 所示, 衍生的 Ru-PMC-HP/Ti-mesh 电极的 SEM 照片, 分布均匀, 而反观直接用热处理后的 Ru-H₂/Ar-Air 粉末浆料喷涂制备的 Ru-H₂/Ar-Air/Ti-mesh 电极 (OER) 的 SEM 照片, 分布均匀性变差, 出现明显聚集的大颗粒。

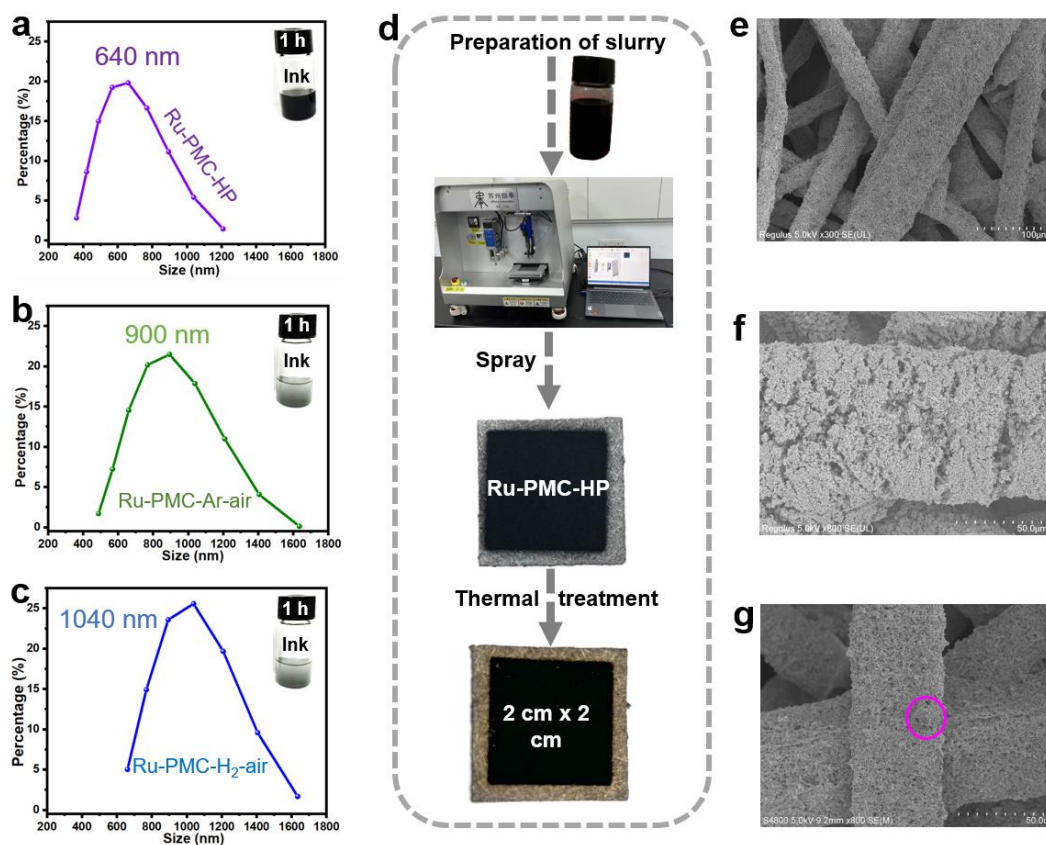


图 2-9 Ru-PMC-HP(a), Ru-PMC-Ar-Air(b), Ru-PMC-H₂-Air(c) 分散悬浮液的粒径分布; 电极材料制备过程从浆料的配制到电极材料的产生完整示意图(d); Ru-PMC-HP 配置的浆料直接喷涂于钛毡上 SEM 图片(e); Ru-PMC-HP 经过 H₂/Ar-Air 依次热处理衍生 Ru-H₂/Ar-Air 电极的 SEM 照片(f); Ru-PMC-HP 直接热处理后所配制浆料喷涂电极的 SEM 照片(g)

Figure 2-9 Particle size distribution of the dispersed suspensions of Ru-PMC-HP (a), Ru-PMC-Ar-Air (b), and Ru-PMC-H₂-Air (c); Complete schematic illustration of the electrode fabrication process from slurry preparation to the generation of electrode materials (d); SEM image of the slurry prepared with Ru-PMC-HP directly spray-coated onto titanium mesh (e); SEM photo of the Ru-H₂/Ar-Air-mesh electrode derived from Ru-PMC-HP/Ti-mesh electrode by sequential thermal treatment with H₂/Ar-air (f); SEM image of the electrode prepared by spraying the slurry made from Ru-PMC-HP directly heat-treated material (g)

为验证先喷涂后热处理对于所制电极表面的均匀性, 对喷涂后再进行热处理的电极材料进行 SEM 线性扫, 相关数据如图 2-10 所示。由图 2-10 (a) 所示, Ru-PMC-HP 的表面分布均匀, 而对应的元素线性扫描情况也可以证明, Ru 元素

的含量占据主要，而 Ti 和 O 的含量占据较少，且 Ti 元素的线扫数据和 Ru 元素的线扫数据呈现交相呼应的状态。图 2-10 (b) 为 Ru-PMC-HP 进行热处理后的电极 SEM 图片，其表面经过煅烧后出现了明显的裂纹，但也是分布均匀，同样的，线扫数据显示出 Ti 元素和 Ru 元素呈现相对应的状态，在出现裂纹处，Ru 元素会相应的变少，而 Ti 元素则相应的增多。

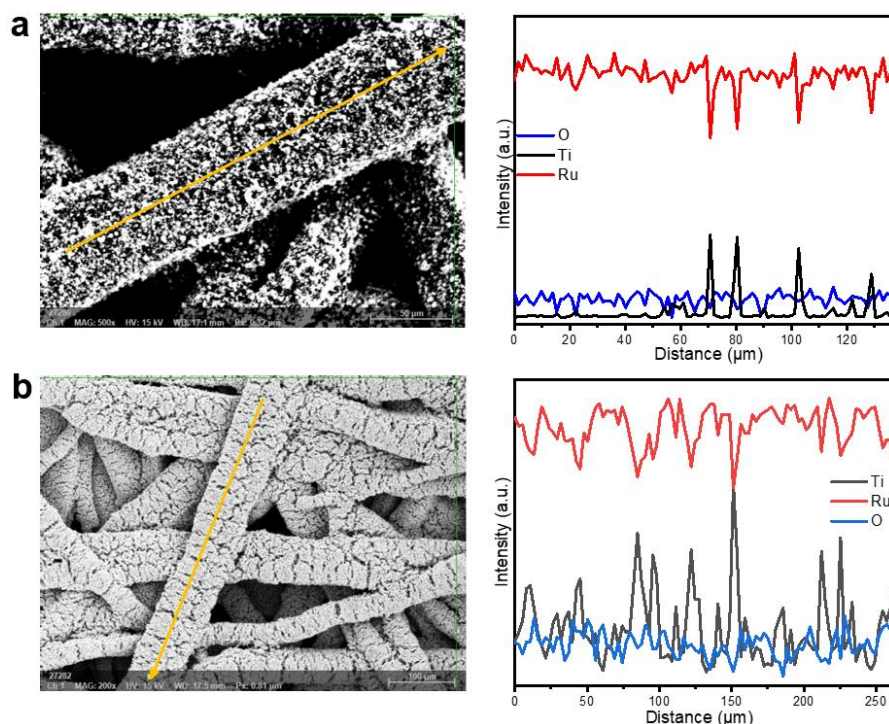


图 2-10 Ru-PMC-HP 的 EDS 图及元素线扫数据图(a)和 Ru-PMC-HP-H₂-air 的 SEM 图及元素线扫数据图(b)

Figure 2-10 EDS images and element line-scan data graphs of Ru-PMC-HP (a) and Ru-PMC-HP-H₂-air (b)

对电极整体的形貌以及均匀度进行了表征。如图 2-11 (a) 所示，可以看出，Ru-PMC-HP 配置的浆料被均匀的喷涂于钛毡上的每一个纤维上，而对应的 Ru、O 元素的 mapping 也均匀的分布，钛毡上的 Ti 元素 mapping 显示，Ti 元素几乎被覆盖，这也侧面反映出经过喷涂工艺制备的电极的均匀性状态良好。同样的，图 2-11 (b)，热处理完之后的 Ru-PMC-HP-H₂-Air 电极材料表面出现裂纹状态，

但从 Ti 元素的 mapping 可以看出, Ru 很好的覆盖在钛毡上, 并未出现热处理后催化剂发生团聚或脱落从而导致电极表面出现参差不齐的现象。

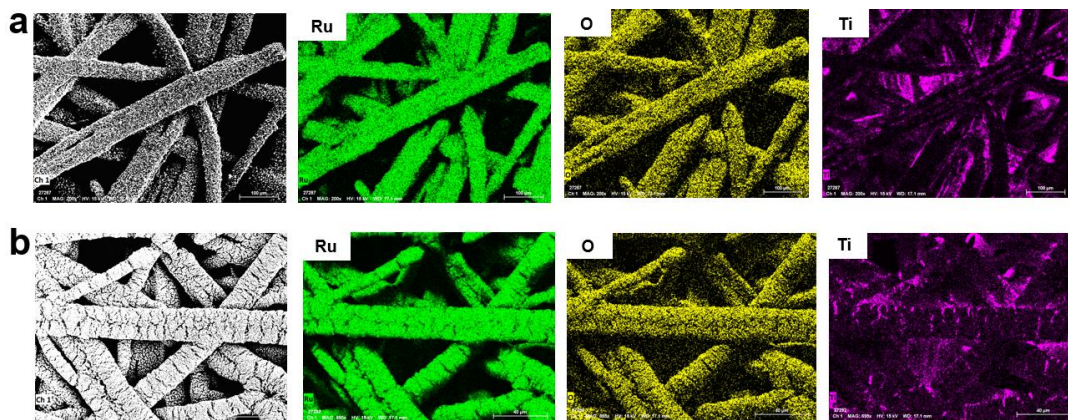


图 2-11 Ru-PMC-HP(a) 和 Ru-PMC-HP-H₂-air(b)的 TEM 图及 EDS mapping

Figure 2-11 TEM image and EDS mapping of Ru-PMC-HP (a) and Ru-PMC-HP-H₂-air(b)

2.2.7 PMC-HP 的合成实验及 XRD、TEM 表征及分析

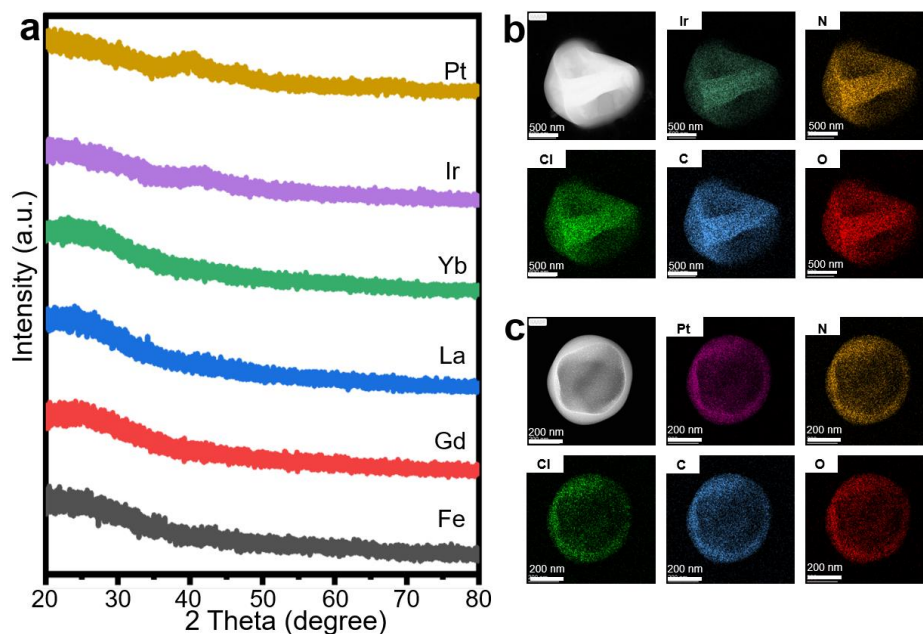


图 2-12 微液滴限域方法合成出的单组分 PMC-HP 的 XRD 图(a); Ir-PMC-HP 的 STEM 和 mapping 图(b); Pt-PMC-HP 的 STEM 和 EDS mapping 图(c)

Figure 2-12 XRD patterns of single-component PMC-HP synthesized by micro-droplet confinement method (a); STEM and EDS mapping images of Ir-PMC-HP (b); STEM and EDS mapping images of Pt-PMC-HP (c)

最后,对微液滴限域方法进行了进一步探索,通过微液滴限域法合成出 Fe、Gd、La、Yb、Ru、Pt、Ir 各种不同一元组分的 PMC-HP 颗粒,如图 2-12 所示。

由图 2-12 (a) 所示为 Fe、Gd、La、Yb、Ru、Pt、Ir 的 XRD 图谱,由图可知,合成单组分 Fe、Gd、La、Yb、Ru、Pt、Ir 的金属 PMC-HP 颗粒并未出现明显的衍射峰,与合成的 Ru-PMC-HP 的 XRD 峰情况相一致,整体 XRD 谱图呈现类似直线的状态。图 2-12 (b) 所示为合成的 Ir-PMC-HP 的 STEM 和各元素的 mapping 图,合成的样品为亚微米尺寸的颗粒, Ir、N、Cl、C、O 元素都均匀分布在载体上。图 2-12 (c) 所示为合成的 Pt-PMC-HP 的 STEM 和各元素的 mapping 图,合成的样品同样为亚微米尺寸的颗粒, Pt、N、Cl、C、O 元素都均匀分布在载体上。

进一步的,在相同的合成条件下,通过微液滴限域法合成了 RuCo、RuNi、RuZn、RuCu、RuCoZn、RuCoNi、RuNiZn、RuIrCoNi、RuIrCoNiCu 等二元、三元、四元、五元的 PMC-HP 颗粒。

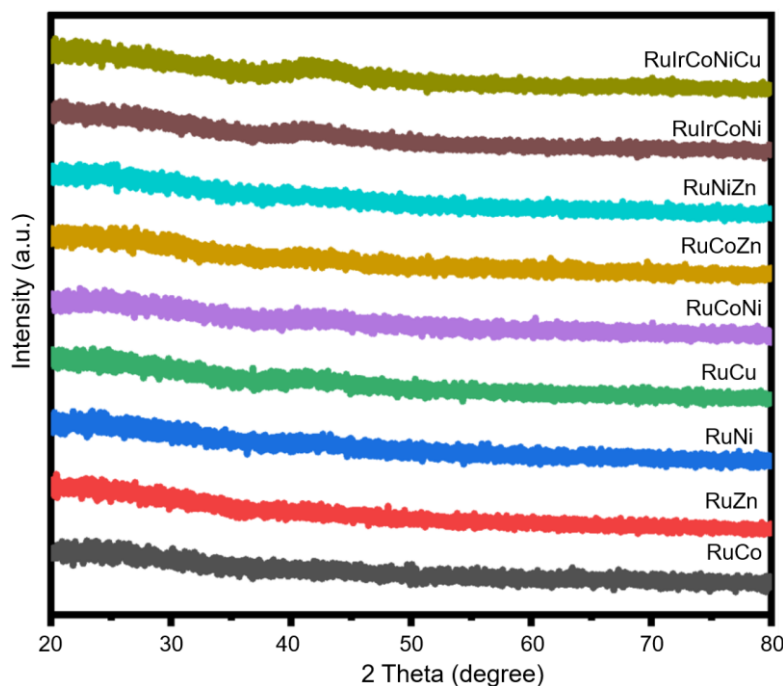


图 2-13 微液滴限域方法合成出的二元、三元、四元、五元组分的 XRD 图

Figure 2-13 XRD patterns of binary, ternary, quaternary and quinary components synthesized via the method of micro-droplet confinement.

如图 2-13 所示为合成的样品的 XRD 图谱,由图可知,合成的 RuCo、RuNi、

RuZn、RuCu、RuCoZn、RuCoNi、RuNiZn、RuIrCoNi、RuIrCoNiCu 样品并未出现明显的衍射峰，情况如合成的 Ru-PMC-HP 的 XRD 峰相一致。

图 2-14 所示为合成样品的 STEM 图及各元素的 mapping 数据图。由图所示，合成的二元、三元、四元、五元组分的 PMC-HP 颗粒均为亚微米尺寸，由合成的二元、三元、四元、五元的元素 mapping 图可以得出，合成的主要元素都均匀分布于载体上。

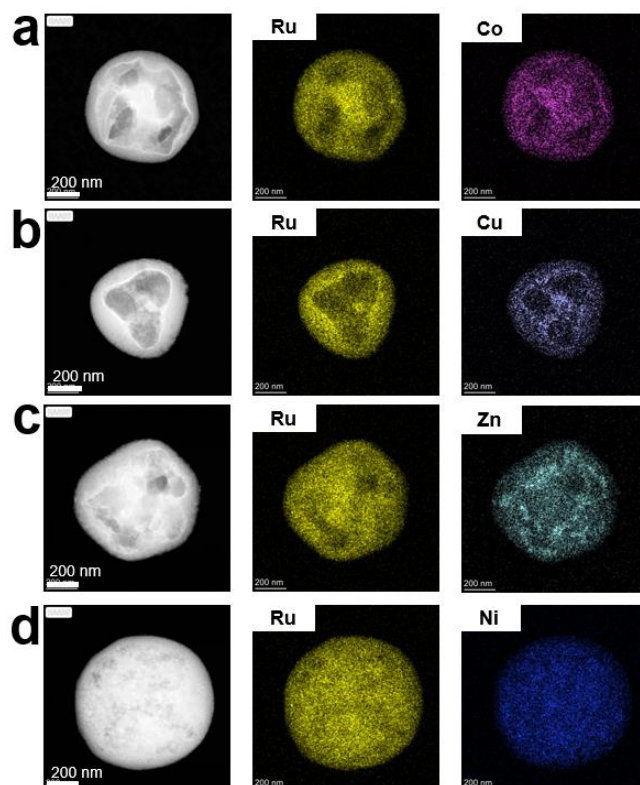


图 2-14 微液滴限域合成的 RuCo(a); RuCu(b); RuZn(c)和 RuNi(d)的 STEM 图及 EDS mapping 图

Figure 2-14 STEM and EDS mapping images of RuCo(a); RuCu(b); RuZn(c) and RuNi(d) synthesized via microdroplet confinement

图 2-15 展示了三、四元和五元多级孔高分子金属配合物的 STEM 表征结果及对应的元素分布 mapping 图。扫描透射电子显微镜分析表明：三种催化剂均呈现亚微米级颗粒形貌，粒径分布均匀；通过能量色散 X 射线光谱元素 mapping 可以清晰观察到，各样品中 Ru、Co、Zn、Ir、Ni、Cu 等主要活性元素在载体上均实现均匀分散。特别值得注意的是，随着组分复杂度的增加（从三元到五元），

各金属元素仍能保持优异的分散性，未观察到明显的元素偏析现象，这证实了所采用的微液滴限域法合成策略在制备多组分多级孔高分子金属配合物方面的独特优势。

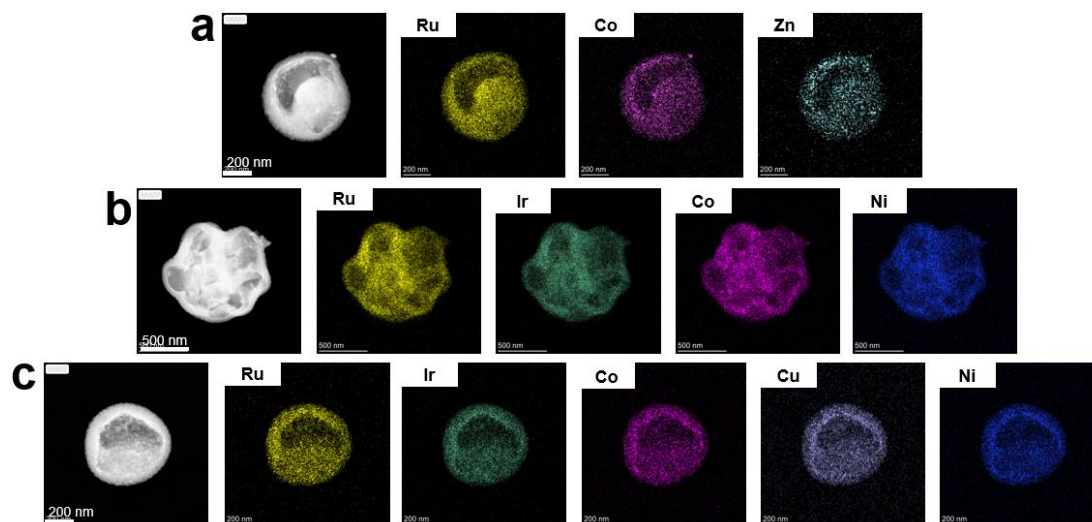


图 2-15 微液滴限域合成的 RuCoNi(a); RuIrCoNi(b); RuIrCoNiCu(c)的 STEM 图及 EDS mapping 图

Figure 2-15 STEM and EDS mapping images of RuCoNi(a); RuIrCoNi(b);and RuIrCoNiCu(c) synthesized via microdroplet confinement

基于此，证实了微液滴限域法对于合成 PMC-HP 的普适性。不仅可以合成单组分的 PMC-HP 亚微米颗粒产物，也可以合成出二元、三元、四元、五元等 PMC-HP 亚微米颗粒产物。

2.3 本章小结

(1) 本章节通过使用微液滴限域方法制备出介孔-大孔多级孔 Ru 基高分子金属配合物颗粒。

(2) 通过 BET 孔径分布得以证明具备介孔-大孔多级孔结构，利用 H_2/Ar 还原 XRD 原位测试证明了 Ru-PMC-HP 中的 Ru 并非以 Ru^{4+} 或 Ru^{3+} 的形式存在。通过 XPS 以及同步辐射表征手段证明了 Ru-PMC-HP 中的 Ru 是以 Ru-O 和 Ru-O-C 的配位形式存在，从而推测出 Ru-PMC-HP 中的 Ru 主要是以 PVP 主链的 2 个吡咯环桥相连接的结构存在。

(3) 通过将 Ru-PMC-HP 配制成浆料发现, 配制的浆料长时间不聚沉。而对悬浮液进行激光粒度散射粒径分布, 发现 Ru-PMC-HP 分散性很好, 且悬浮液尺寸与 SEM 的尺寸一致。通过 SEM 手段发现将 Ru-PMC-HP 喷涂于钛毡上后进行热处理的电极材料会比粉末直接热处理后喷涂制备的电极材料分布的更均匀且不会出现明显的团聚现象。而 EDS 及线扫的手段也同样证明了这一点。

(4) 最后验证了此方法的普适性, 合成了一元、二元、三元、四元及五元的 PMC-HP。通过 XRD 表征发现合成的 PMC-HP 同 Ru-PMC-HP 并未出现明显的衍射峰, 且通过 TEM 及元素 mapping 可以得出元素的均匀分布。

这项工作的完成为获得多级孔高分子金属配合物颗粒提供了一种新途径。

第3章 多级孔 Ru 基阳极电极材料的制备及碱性电解水制氢性能研究

电解水制氢具有高纯度、无 CO₂ 排放等优点，是实现可持续能源景观的一种有前途的技术^[89-91]。由于原料的（例如：水和电）的丰富来源，电化学水分解与煤气化和蒸汽甲烷重整相比具有优势，可产生大量氢气^[92-94]。特别是碱性电解水，由于其结构简单等优点而受到广泛关注^[95-97]。然而，HER 和 OER 动力学缓慢，导致电解槽能量损失大，严重阻碍了电解水的实际应用^[98-102]。发展高性能 OER/HER 双功能电催化剂成为当前研究的关键突破点。

具体言之，制备出低过电位、具有高活性的高效催化 OER 和 HER 双功能电催化剂是解决当下能源问题的关键^[103-106]。开发高性能 OER/HER 双功能电催化剂是推动电解水技术工业化的关键。在碱性介质中，Ru 基材料因其突出的水分子活化能力而成为理想的催化体系选择。然而，中间体 H_{ads} 与 Ru 的结合强度高是阻碍电化学性能提高的关键因素^[107-109]。将电催化剂粉末的浆料直接负载在玻碳电极上或者导电的基底表面上很容易从工作电极上脱落，而非导电粘合剂的存在会阻碍电荷的传输从而降低催化性能^[110-115]。因此，将超小尺寸异质结构纳米材料锚定在导电基底上，可显著提升电解水装置性能。

然而，发生在阳极的缓慢的四电子-质子耦合动力学过程严重制约了整体的电解效率^[116-121]。迄今为止，大多数研究集中在铱和钌基电催化剂，这归因于它们在苛刻的酸性条件下具有优越的催化活性和抗溶解性能^[122-124]。与 Ir 基催化相比，Ru 基复合材料具有更高的催化活性和更低的成本。然而，其较差的稳定性阻碍了 Ru 基催化剂的应用。因此，开发高效、高活性、高稳定性的 Ru 基催化剂是一个迫切的目标^[125-126]。

本章采用微液滴限域过程合成出具有介孔-大孔多级孔结构的 Ru 基高分子金属配合物颗粒配制成浆料喷涂于钛毡进行热处理，先经过 H₂/Ar 还原后再进行空气煅烧的 Ru-H₂/Ar-400 °C-Air-400 °C 阳极电极材料拥有最佳性能。在 10 mA/cm² 的电流密度下，过电位仅为 233 mV，且在 10 mA/cm² 的电流密度下测试

其稳定性, 10 小时后电位几乎无差别, 显著优于商业 RuO_2 的稳定性, 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 浓度为 10 wt% 的 KOH 测试条件下, 测试其碱水制氢性能, 在 1 A/cm^2 电流密度下, 电压仅为 1.873 V (Ru 负载量: 1 mg/cm^2), 显著优于商业 RuO_2 的 2.224 V 。

3.1 实验部分

3.1.1 实验药品

本章节所用的药品都列于表 3-1, 包括化学分子式、规格以及产地。

表 3-1 实验试剂一览表

Table 3-1 List of experimental chemical reagents

药品名称	分子式	规格	厂家
水合三氯化钌	$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	AR	常州铭鼎金属材料有限公司
硝酸钠	NaNO_3	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
PVP	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$	分析纯	阿拉丁生化科技有限公司
葡萄糖	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	AR	阿拉丁生化科技有限公司
氢氧化钾	KOH	AR	阿拉丁生化科技有限公司
乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	AR	阿拉丁生化科技有限公司
异丙醇	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	AR	阿拉丁生化科技有限公司

3.1.2 实验仪器

本章节所用到的实验仪器列于表 3-2, 包括仪器名称、型号以及厂家。

表 3-2 实验仪器一览表

Table 3-2 List of experimental instruments

名称	型号	厂家
电子天平	JA1003	力辰仪器科技有限公司
超声雾化器	Folee-W001	江苏富林医疗设备有限公司
干燥箱	DHG-9036A	上海精宏实验设备有限公司
管式炉	OTF-1200X	合肥科晶技术材料有限公司
箱式炉	KSL-1200X	合肥科晶技术材料有限公司

续表 3-2 实验仪器一览表

Table 3-2 List of experimental instruments

名称	型号	厂家
电化学工作站	DH7003B	江苏东华分析仪器有限公司
AEM 测试台	SSAEMWE-1T02	安徽枞水新能源科技有限公司
细奉 XF100 喷涂仪	XF100	苏州细奉自动化有限公司
微射流均质机	Nano Genizer 30K	苏州微流纳米生物技术有限公司
热压机	YLJ-HP-9	合肥科晶技术材料有限公司

3.1.3 实验气体

本章节所用到的实验气体列于表 3-3，包括气体名称、分子式、纯度（或含量）以及厂家。

表 3-3 实验气体一览表

Table 3-3 list of experimental gas

名称	分子式	纯度（或含量）	厂家
氢氩混合气	H ₂ /Ar	5%	宣城利源气业有限公司
氩气	Ar	99.999%	宣城利源气业有限公司

3.1.4 阳极电极材料的制备

（1）Ru-PMC-HP 的制备

将 0.0761 g 硝酸钠、0.0867 g 葡萄糖、0.0433 g PVP 依次加入至装有 6.1 mL H₂O 的烧杯中，超声震荡混合均匀后，加入 1.12 mL 的 RuCl₃（0.2 M），超声震荡均匀后将溶液加入至超声雾化器中，超声雾化，在真空泵的作用下，引导产生的微液滴通过管式炉，在温度为 700 °C 条件下进行高温处理，在管式炉另一端收集装置得到褐色粉末。再经过 3 遍超纯水加 1 遍乙醇离心洗涤后放置真空干燥箱中干燥得到多级孔 Ru 基高分子配合物。合成流程如图 2-1 所示。

（2）浆料的配置及电极的制备

取一定干燥完的 Ru-PMC-HP 与玻璃瓶中，加入异丙醇和 5 wt% Nafion（比例为 99: 1），配成浓度为 4 mg/mL 的浆料，后在超声机中超声五分钟。将超声完的浆料填充进细奉 X100 喷涂仪中，喷涂于钛毡上，喷涂面积为 1*1 cm（电化学性能测试使用），Ru 载量约为 0.2 mg/cm²（热处理后），以及喷涂面积为 2*2 cm 的用于电解水性能测试，Ru 载量约为 1 mg/cm²（热处理后）。随后将喷制完成 2*2 cm 的电极材料在 5% H₂/Ar 气氛下以（2 °C/min）升温至 400 °C，后自然冷却至室温，再将此电极材料置于空气炉煅烧至 400 °C（升温速率 2 °C/min），后自然冷却至室温得到阳极电极材料。

商业 RuO₂ 催化剂的浆料配置与上述方式方法相同。

不同煅烧温度的只需要根据需求调节。

3.1.5 阳极电极材料的电化学性能评价

在本章节的实验中，电化学性能测试采用三电极体系，使用的为 DH7003B 型号的电化学工作站。利用电化学工作站对阳极的电极材料的电化学性能进行了系统的评估。在三电极的体系中，对电极使用的是铂片，工作电极选用的是铂片电极夹，参比电极选用的为 Ag/AgCl 参比电极。电解液为 1 M KOH（pH=13.6），温度为 25 °C，使用循环水以确保温度的准确性。测试结果根据能斯特方程转换成相对可逆氢电极电势

$$E_{\text{RHE}} = \text{ESCE} + 0.198 + 0.0592 \times \text{pH} \quad (2.1)$$

3.1.6 阳极电极材料的电解水性能评价

本章节实验中，电解水性能在由安徽枞水新能源科技公司生产的 AEM 测试台上进行实验。实验测试条件如下，电解液：10 wt% KOH，温度：60 °C。在测试阳极电极材料时，阴极材料选用 60% Pt/C 催化剂，Pt 的载量为 0.3 mg/cm²。

3.1.7 催化剂的表征

本章节表征仪器与第二章节一致。

3.2 结果与讨论

3.2.1 Ru 基阳极电极材料的 XRD 表征及分析

图 3-1 为阳极电极材料不同处理方式剥离后粉末测试的 XRD 数据图。如图 3-1(a)所示,微液滴限域合成的 Ru-PMC-HP 并未出现明显的衍射峰,通过 H_2/Ar 还原后被明显的还原为金属 Ru,而通过空气煅烧后变成 RuO_2 ,且结晶度低,尺寸小;而 C-Nicket、 RuO_2 、C- RuO_2 的 XRD 谱图表现为结晶度高,晶粒尺寸大。如图 3-1(b)所示为不同温度条件下 H_2/Ar 还原后再空气煅烧的阳极电极材料的 XRD 谱图,在 200 °C 和 300 °C 的条件下 H_2/Ar 还原后的电极材料主要表现为 RuO_2 状态,而在 400 °C 和 500 °C 的条件下 H_2/Ar 还原后的电极材料主要表现为金属 Ru 状态。

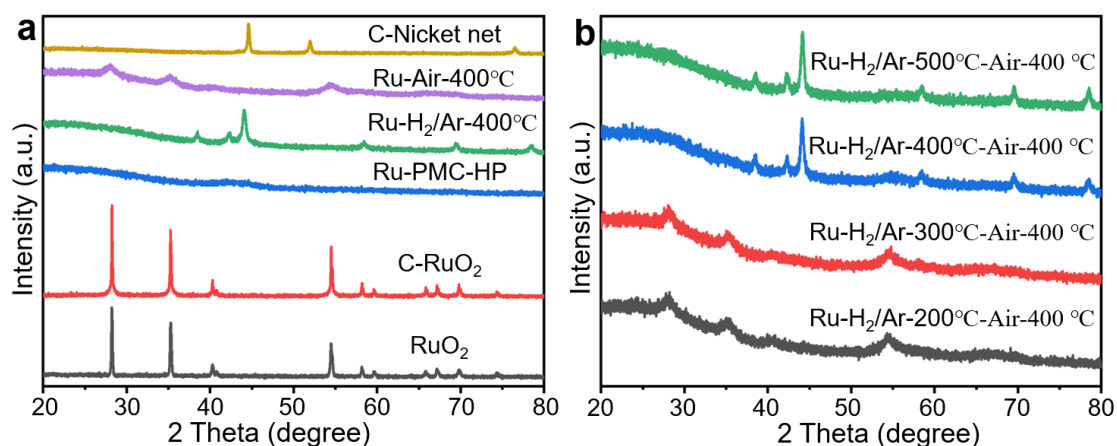


图 3-1 不同处理方式的阳极电极材料(a)和不同温度氢氩还原条件下(b)的 XRD 图

Figure 3-1 XRD patterns of anode electrode materials under different processing methods (a) and under hydrogen and argon reduction conditions at different temperatures (b)

3.2.2 Ru 基阳极电极材料的 TEM 表征及分析

采用 TEM 对 Ru-PMC-HP 在 5% H_2/Ar -400 °C 还原后电极的形貌和结构做进一步的表征。由图 3-2 所示,经过氢氩混合气还原完的 Ru-PMC-HP 呈现多孔亚微米空心结构。通过 EDS-mapping 图像,Ru 及其它元素均匀分布于多孔微球上。

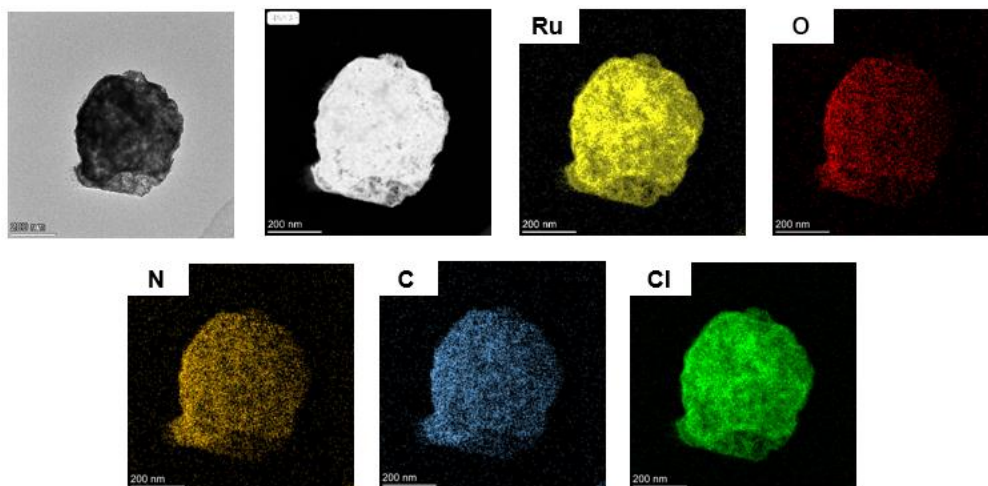


图 3-2 Ru-PMC-HP 在 5% H₂/Ar-400 °C还原后电极的 TEM 及 EDS mapping 图。

Figure 3-2 TEM and EDS mapping images of the Ru-PMC-HP electrode after reduction in 5% H₂/Ar atmosphere at 400 °C.

经过空气煅烧的 Ru-PMC-HP 的 STEM 图像及 EDS-mapping 如图 3-3 所示。形貌呈现为多孔微球，经过空气煅烧后，Ru 元素均匀分布于多孔微球上，对比于氢氩还原后的样品，O 元素的含量有所增加。

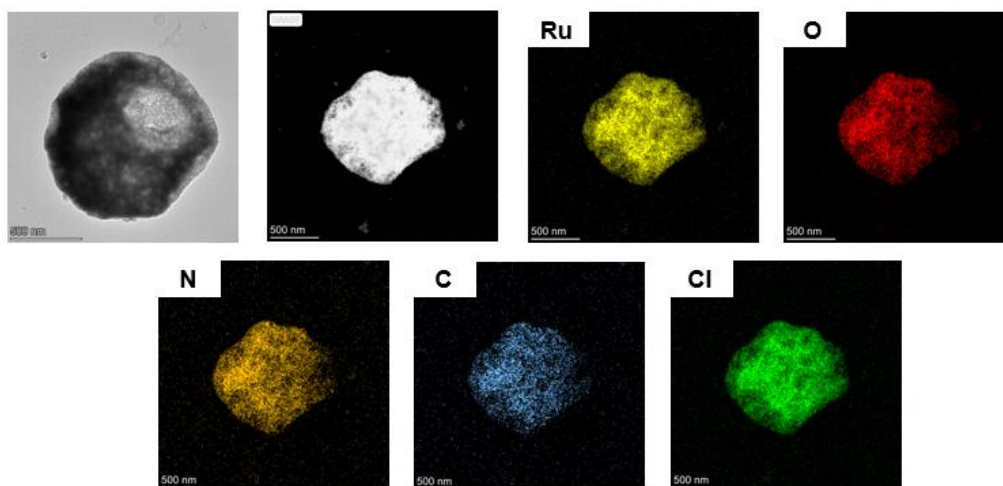


图 3-3 Ru-PMC-HP 在空气 400 °C煅烧后电极的 TEM 及 EDS mapping 图。

Figure 3-3 TEM and EDS mapping images of the electrode of Ru-PMC-HP after being calcined at 400 °C in air.

经过两步煅烧后的 Ru-PMC-HP 的 STEM 图像及 EDS-mapping 如图 3-4 所示。形貌呈现为不规则的多孔微球，通过 EDS-mapping 图像，Ru 及其它元素均匀分布于多孔微球上。

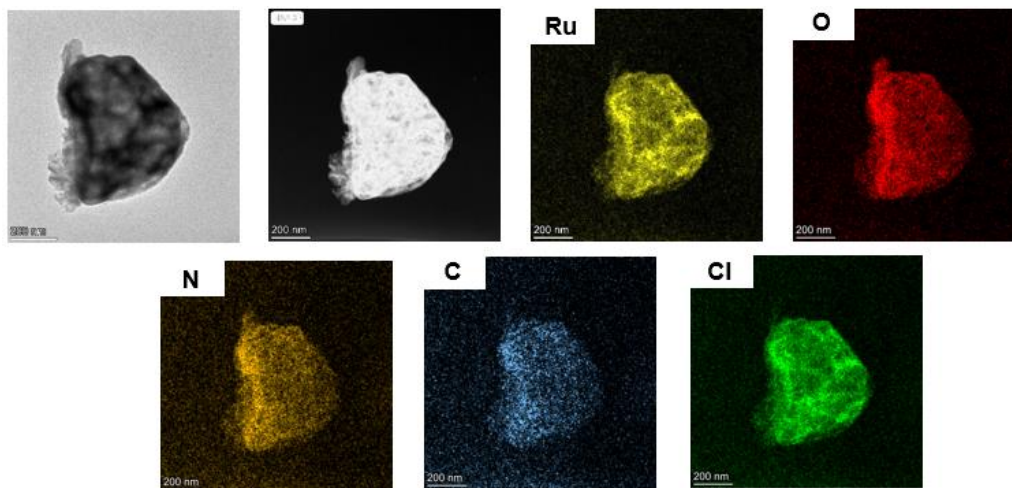


图 3-4 Ru-PMC-HP 在 5% H_2 /Ar-400 °C-Air-400 °C煅烧后电极的 TEM 及 EDS mapping 图。

Figure 3-4 TEM and EDS mapping images of the electrode after Ru-PMC-HP calcination at 400 °C in 5% H_2 /Ar atmosphere followed by calcination at 400 °C in air.

3.2.3 Ru 基阳极电极材料的 XPS 表征及分析

由图 3.14 所示为 5% H_2 /Ar-400 °C和 5% H_2 /Ar-400 °C-Air-400 °C煅烧后电极 Ru 3d 以及 O 1s 的 XPS 谱图。由图 3.14 (a) 所示为 5% H_2 /Ar-400 °C和 5% H_2 /Ar-400 °C-Air-400 °C煅烧后电极 Ru 3d XPS，Ru-PMC-HP 在经过氢氩混合气处理完后显示为金属 Ru 状态，继续在空气气氛煅烧后，结合能增大，金属 Ru 转变为 Ru^{4+} ，变成 RuO_2 。图 3.14 (b) 为 Ru-PMC-HP 在 5% H_2 /Ar-400 °C和 5% H_2 /Ar-400 °C-Air-400 °C煅烧后电极 O 1s 图，氢氩混合气处理完后，O 1s 的信号较弱，但却充斥着大量的表面吸附水分子，以及 C-O 键，在经过 5% H_2 /Ar - 400 °C-Air-400 °C煅烧过程了，表面吸附的水分子部分转变为缺陷氧，O 的形态由表面吸附水分子，缺陷氧以及 C-O 键组成。

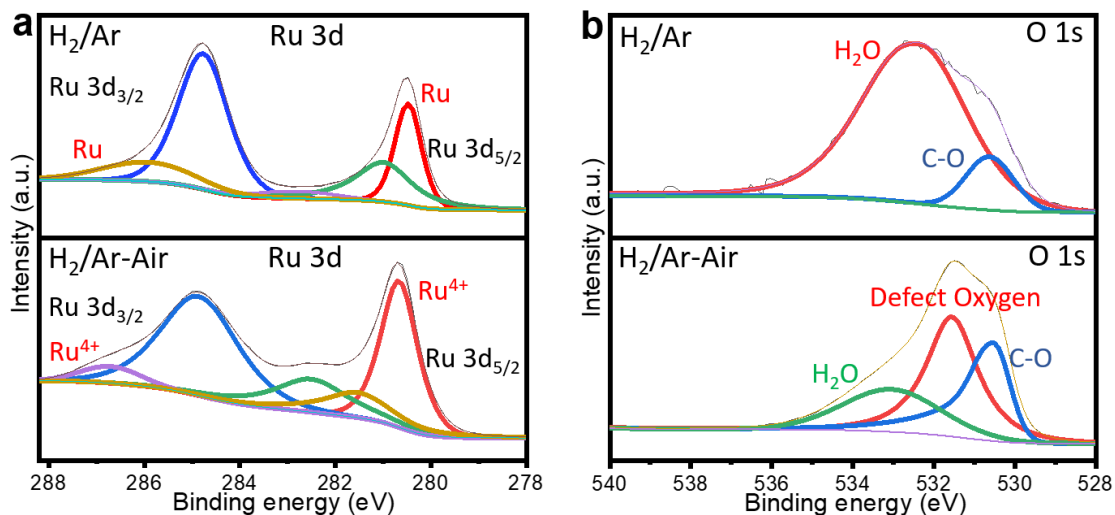


图 3-5 Ru-PMC-HP 在 5% H₂/Ar-400 °C 和 5% H₂/Ar - 400 °C-Air-400 °C 煅烧后电极的 Ru 3d(a) 和 O 1s(b) XPS。

Figure 3-5 XPS spectra of Ru 3d (a) and O 1s (b) of Ru-PMC-HP electrode after calcination at 400 °C in 5% H₂/Ar and 5% H₂/Ar - 400 °C -Air-400 °C.

3.2.4 Ru 基阳极电极材料的电化学性能评估

在常温条件下 (25 °C)，电解液浓度为 1 M KOH 条件下测试阳极电极材料的电化学性能，如图 3-6 所示。测试了商业的 RuO₂ 催化剂，发现活性并不高。测试了制备出的 Ru-PMC-HP，活性依旧不是很高。但通过热处理的方式，将 Ru-PMC-HP 在空气中 400 °C 的条件下煅烧了 2 个小时，该材料在 10 mA/cm² 电流密度下表现出 253 mV 的过电位，催化活性显著提升。而通过在 5% H₂/Ar 混合气条件下处理过的电极材料发现，活性并不高。最后通过两步热处理过后的电极 Ru-5% H₂/Ar-400 °C-Air-400 °C，活性最高，在 10 mA/cm² 的电流密度下，过电位仅为 233 mV。如图 3-6 (a) 所示。之后对电极材料在 5% H₂/Ar 条件下热处理后再进行空气煅烧的电化学性能进行测试，如图 3-6 (b)，对比了不同热处理温度之后的电化学性能。在 200 °C-400 °C 范围，随着温度的上升，活性更高，性能更好，而随着温度继续上升到 500 °C，活性反而下降，呈现“火山形”关系，造成此情况的原因可能是在高温下发生了烧结所致。

对最优的样品测试完电化学性能后,在 10 mA/cm^2 的电流密度以及 1 M KOH 条件下,测试其稳定性,在长达 10 个小时的时间里,电压几乎无变化;而对比于商业的 RuO_2 催化剂,在两个小时内,电压出现大幅度的上升,如图 3-7 (c) 所示。

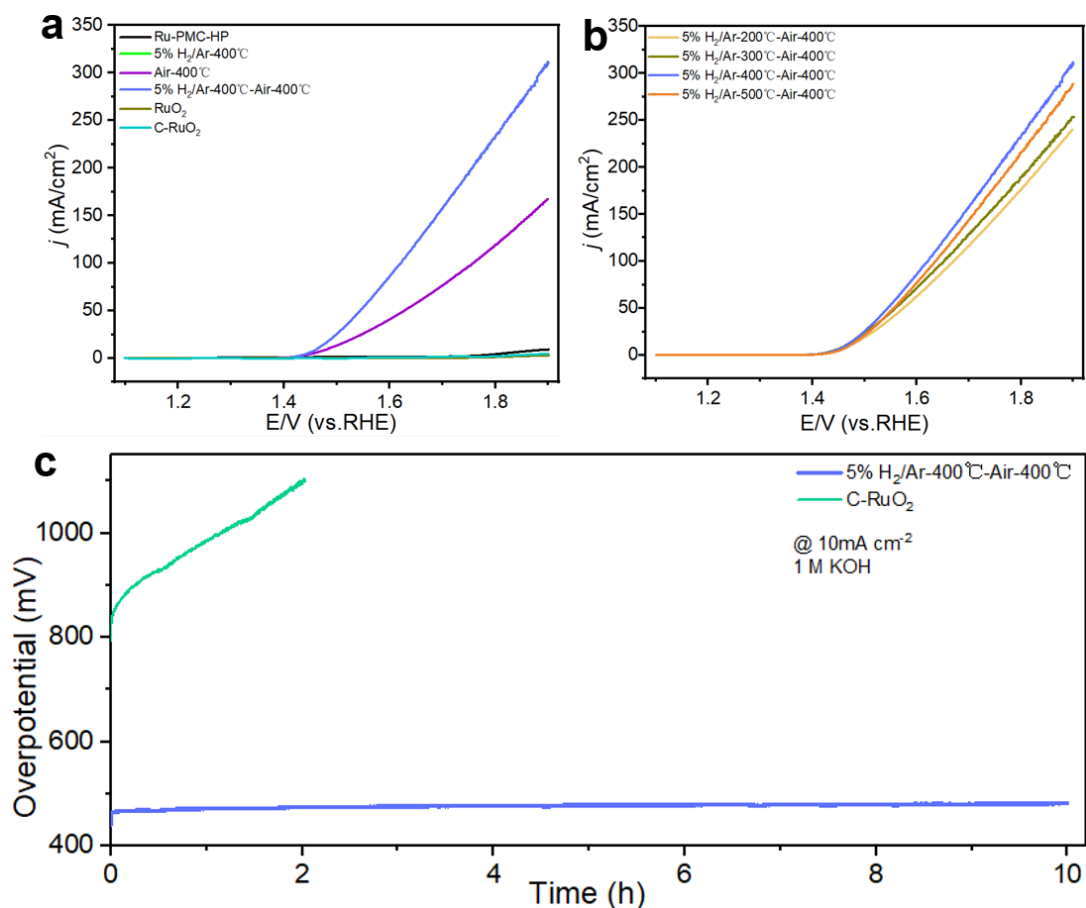


图 3-6 不同处理方式的阳极电极材料的电化学性能 LSV 曲线(a); 不同温度条件下氢
 氩还原后空气煅烧的阳极电极材料的电化学性能 LSV 曲线(b); 最优条件电极材料和 C-
 RuO_2 在 10 mA/cm^2 电流密度下的稳定性测试(c)

Figure 3-6 Electrochemical performance LSV curves of anode electrode materials under different processing methods (a); LSV curves of anode electrode materials after hydrogen and argon reduction and air calcination at different temperatures (b); Stability test of electrode material and C- RuO_2 at 10 mA/cm^2 current density under optimal conditions (c)

对性能较好的样品在 10 mA/cm^2 以及 50 mA/cm^2 电流密度下的过电位进行了统计, 如图 3-7 (a-b) 所示, 在 10 mA/cm^2 的电流密度下最优的电极材料过电位仅为 233 mV , 而在 50 mA/cm^2 的电流密度下过电位为 314 mV , 显著优于只进行一步煅烧过后的电极材料。

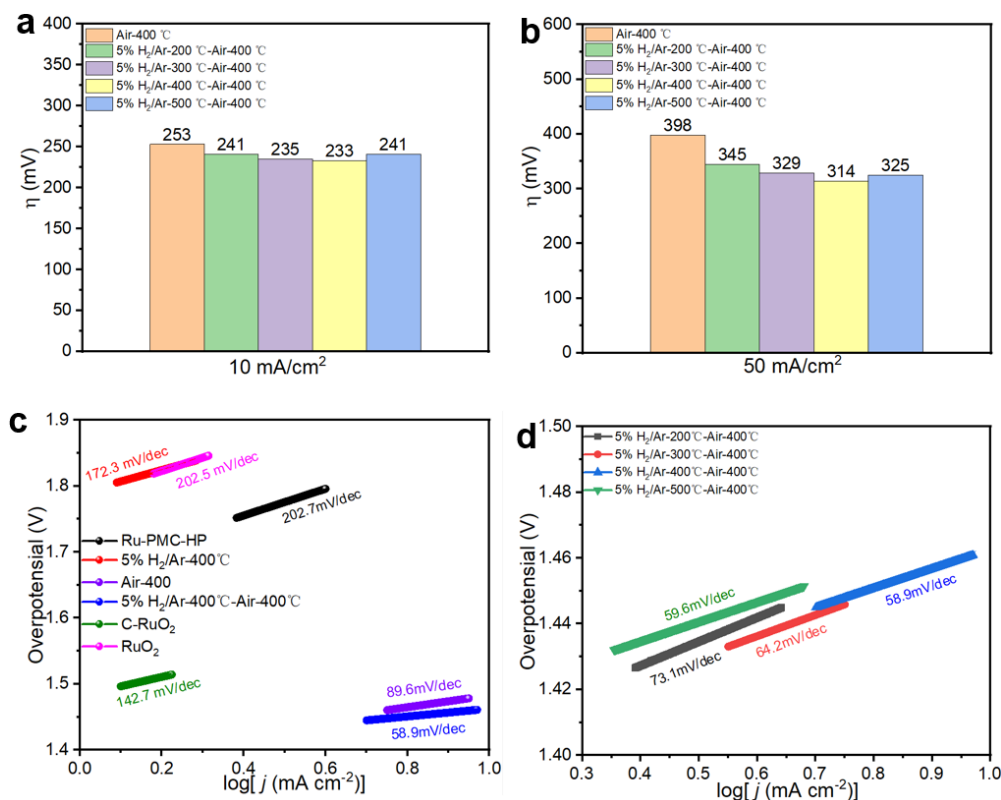


图 3-7 不同电极材料在 10 mA/cm^2 电流密度下的过电位(a); 不同电极材料在 50 mA/cm^2 电流密度下的过电位(b); 不同电极材料的 Tafel 斜率(c-d)

Figure 3-7 Overpotential of different electrode materials at 10 mA/cm^2 current density (a); Overpotential of different electrode materials at 50 mA/cm^2 current density (b); Tafel slopes of different electrode materials (c-d)

将不同条件热处理的电极材料点电化学性能曲线进行 Tafel 斜率统计, 如图 3-7 (c-d) 所示, 最优的样品 Ru- H_2/Ar -400 °C-Air-400 °C 的 Tafel 斜率仅为 58.9 mV/dec , 而未进行热处理的 Ru-PMC-HP 达到了 202.7 mV/dec , 而只进行了空气热处理的 Ru-Air-400 °C 电极材料为 89.6 mV/dec 样品 Ru- H_2/Ar -200 °C-Air-400 °C 的 Tafel 斜率为 73.1 mV/dec , 样品 Ru- H_2/Ar -300 °C-Air-400 °C 的 Tafel 斜率为 64.2 mV/dec

mV/dec, 样品 Ru-H₂/Ar-200 °C-Air-400 °C 的 Tafel 斜率为 73.1 mV/dec, 样品 Ru-H₂/Ar-500 °C-Air-400 °C 的 Tafel 斜率为 59.6 mV/dec, 在不同的 5% H₂/Ar 条件下先热处理完之后再继续进行空气煅烧的 Tafel 斜率也都明显的优于只进行空气煅烧的电极材料, 这也体现了两步煅烧的优越性及必要性。

3.2.5 Ru 基阳极电极材料的电解水制氢性能评估

进一步的, 测试完电极材料的电化学性能后, 对电极材料的电解水制氢性能进行了验证。图 3-8 所示为 Ru 基电极材料分别作为阴阳极的碱性电解水制氢性能。如图 3-8 (a) 所示, 在析氧反应中, 阳极选用了最优电极 Ru-5% H₂/Ar-400 °C-Air-400 °C、Nichet-net、Foamed nicket、C-RuO₂ 以及自制的 RuO₂ 做对比, 阴极选用 60% Pt/C 作为阴极电极, 阴阳极电极有效面积为 2*2 cm, 测试条件为 10 wt% KOH 以及 60 °C 条件下。

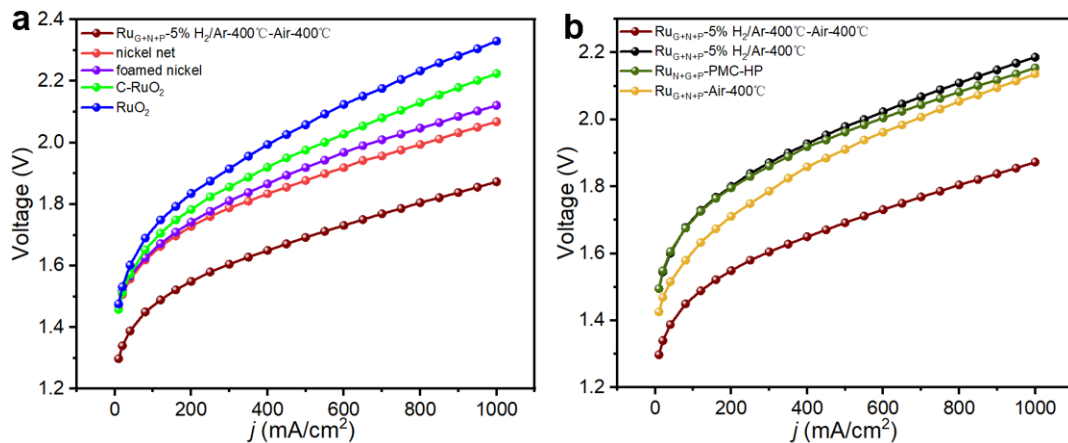


图 3-8 不同电极材料(a)及通过不同处理方式(b)的碱性电解水制氢性能极化曲线

Figure 3-8 Polarization curves of hydrogen production by alkaline electrolysis water under different electrode materials (a) and through different processing methods (b)

由图可知, Ru-5% H₂/Ar-400 °C-Air-400 °C 电极材料性能极其优越, 显著优于商业的 RuO₂, 且随着电流的加大, 相对应的电压差距就越大, 这表明 Ru-5% H₂/Ar-400 °C-Air-400 °C 电极具有更加优越的传质通道。传质方面的性能与商业的 Ni 电极传质性能一致, 但是商业的 Ni 电极在低温低碱条件的活性很低。而 Foamed nicket、C-RuO₂ 以及自制的 RuO₂ 既未表现出优良的活性, 也未体现出优

异的传质性能。将 Ru-PMC-HP 通过不同处理方式煅烧出来的电极材料电解水制氢性能进行对比, Ru-PMC-HP 没有良好的活性, 但拥有优良的传质性能, 而经过空气煅烧后, 活性提升很多, 但传质性能却变差了; 经过 5% H_2/Ar 气还原过后, 活性和传质都较差, 而经过 5% H_2/Ar 以及空气煅烧后, 拥有了最优的性能, 传质和活性都得到大幅提升, 如图 3-8 (b) 所示。

为了进一步说明多级孔结构的优势, 对原料 PVP、 NaNO_3 以及葡萄糖的添加也进行了深入的研究, 如图 3-9 (a) 所示。尽管都是分散良好的 PMC 浆料, 但是性能就差别很大。不加 NaNO_3 制备的电极材料活性很高, 但在大电流条件下工作性能较差, 说明传质阻力较大; 而 NaNO_3 和 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 都不加制备的电极变得更差, 同样表现在电流越大, 性能差距越大; 不加 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 制备的电极材料在活性上下降了很多, 而传质性能并未受到太大影响; 不加 PVP 制备的电极材料在活性和传质性能都受到了大幅度的影响。

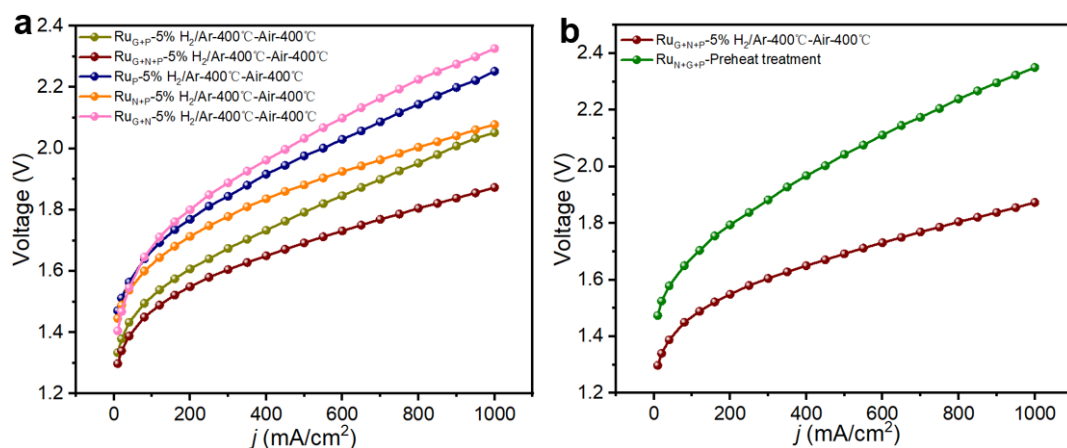


图 3-9 添加不同原料对电解水制氢性能影响(a)Ru-PMC-HP 衍生电极与先热处理后制备的电极的电解水制氢性能(b)极化曲线对比

Figure 3-9 Effects of adding different precursor materials on hydrogen production performance of electrolysis water splitting (a) Hydrogen production performance of Ru-PMC-HP derived electrode and electrode prepared after pre-treatment (b) Comparison of polarization curves

通过将 Ru-PMC-HP 衍生的阴阳极电极与直接热处理得到的阴阳极电极作对比, 如图 3-9 (b) 所由图可知, 直接热处理的粉末浆料制备而出的电极性能差距

较大，并且随着电流的增大差距越大，相对比可知，由 Ru-PMC-HP 衍生的电极材料拥有者优异的传质性能，传质的阻力较小，因而在大电流下性能的差距更加明显。

3.2.6 Ru 基阳极电极材料的电解水制氢稳定性性能评估

对最优阳极电极材料进行稳定性测试，阳极电极材料为 Ru-H₂/Ar-400 °C-Air-400 °C，电极有效面积为 2*2 cm，Ru 的载量约为 1 mg/cm²，阴极电极材料为 60% Pt/C，Pt 的载量约为 0.3 mg/cm²。在温度为 60 °C，电解液浓度为 10 wt% KOH 条件下进行稳定性性能评估，电流密度为 500 mA/cm²。由图 3-10 所示，在前六个小时的时间里，电压略有上升，但在后续的测试中，电压趋于稳定，并保持至少 40 个小时无明显电压波动。说明已达到稳定状态。

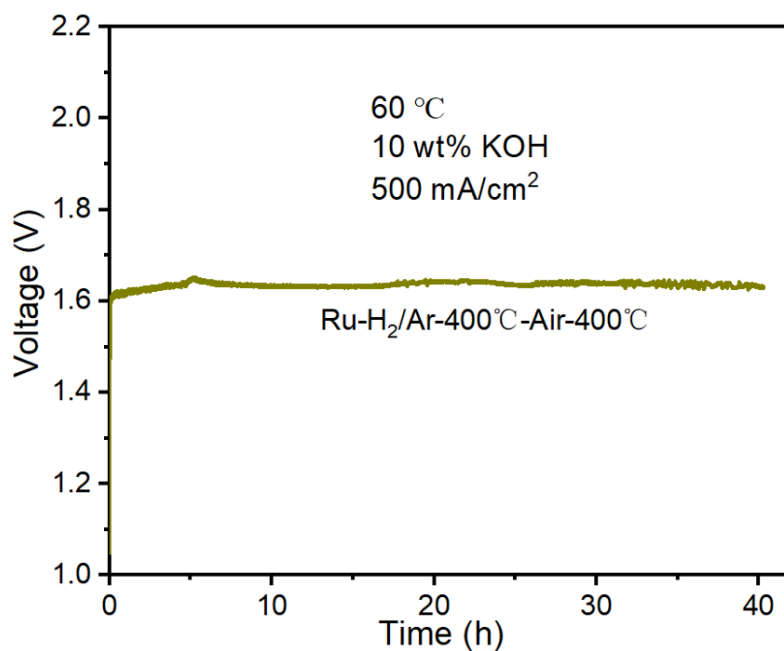


图 3-14 Ru-H₂/Ar-400 °C-Air-400 °C在 500 mA/cm² 电流密度下的稳定性测试

Figure 3-14 Stability test of Ru-H₂/Ar at 400 °C in air at 400 °C under 500 mA/cm² current density

3.3 本章小结

(1) 制备的 Ru-PMC-HP 容易得到分散性良好的浆料，从而易得到表面状态均匀的电极材料，再通过热处理得到的 Ru 基阳极电极材料，通过对比传统先热处理后制备电极材料的方式，充分体现了此种方法制备出电极材料的优越性。

(2) 探索原料中成分硝酸钠、葡萄糖以及 PVP 在电解水制氢性能中的作用，发现硝酸钠影响着电极材料的传质性能，葡萄糖对电极材料的活性有着很大的影响，而 PVP 对活性和传质性能都有着一定的影响。

(3) 本章制备的 Ru 基阳极电极材料显现出卓越的点催化性能。在 10 mA/cm^2 的电流密度下，过电位仅为 233 mV ，且在 10 mA/cm^2 的电流密度下测试其稳定性，10 小时后电位几乎无差别，显著优于商业 RuO_2 的稳定性。在 60°C ，浓度为 $10 \text{ wt\%}$ 的 KOH 测试条件下，测试其碱水制氢性能，在 1 A/cm^2 电流密度下，电压仅为 1.873 V (Ru 负载量: 1 mg/cm^2)，显著优于商业 RuO_2 的 2.224 V 。

这项工作为获得碱水制氢阳极电极材料提供了一种新思路，且为实现高效的碱性电解水提供了一种新途径。

第 4 章 多级孔 Ru 基阴极电极材料的制备及碱性电解水制氢性能研究

氢气作为一种极具发展潜力的二次能源载体, 凭借其零碳排放、高能量密度以及优异的储运特性, 已成为清洁能源体系中的重要组成部分^[127-128]。水电解法是以原料为水生产高纯度氢的方法, 因而其最具持续和环保性^[129-131]。电解水过程包含析氢反应和析氧反应两个关键步骤, 其整体效率主要取决于催化材料的本征活性。碱性条件下的 HER 进程比较复杂, 因在碱性溶液中需裂解水分子以及质子还原, 因而提升催化剂对 OH^* 和 H^* 吸附/脱附能力是调节碱性 HER 反应速率的关键因素^[132-135]。

Pt 基贵金属材料凭借其低 Tafel 斜率和析氢过电位, 被公认为 HER 性能评价的基准体系。但不幸的是, 贵金属 Pt 因其高成本, 低丰度以及耐久性差从而限制了 Pt 基催化剂的大规模商业化使用^[136]。Ru 具有类 Pt 的电子结构, 成本也仅为 Pt 的六分之一, 因而有望取代 Pt 基成为新一代析氢催化剂。在过去的几十年中, 一系列过渡金属催化剂 (Fe、Co、Ni、Mo), 包括其碳化物, 硫化物, 氮化物, 氢氧化物及磷化物, 因其廉价、高效而备受重视^[137-139]。已有研究表明, 在此基础上, 将贵金属引入到过渡金属中, 可调控其电荷分布, 并优化其电子结构, 进而获得较低的金属-氢结合能, 改善 HER 性能^[140]。

本章通过采用微液滴限域法耦合微液滴限域气体析出合成制备出的大孔-介孔多级孔结构的 Ru 基高分子金属配合物颗粒配置成浆料喷涂于泡沫镍后进行热处理, 得到阴极电极材料, 对其进行电化学性能测试, 最优电极材料在 50 mA/cm^2 的电流密度下过电位为 77 mV , 对其进行碱性电解水性能研究, 在 1000 mA/cm^2 的电流密度下, 电压为 2.081 V (Ru 负载量: 1 mg/cm^2), 优于 $60 \% \text{ Pt/C}$ 催化剂的 2.184 V (Pt 负载量: 1 mg/cm^2)。且在自制的工业级电解槽上进行测试, 有效电极面积 ($30 \times 30 \text{ cm}$ 圆形电极), 在 50°C , 浓度为 $10 \text{ wt\%}$ 的 KOH 测试条件下, 300 mA/cm^2 电流密度下, 电压仅为 1.81 V (Ru 负载量: 1 mg/cm^2)。且拥有良好的稳定性能, 在 300 mA/cm^2 的电流密度下可以至少维持 78 小时, 极化电压仅升高 10 mV 。另外, Ru 电极可以直接使用, 无需活化, 而商业 Ni 电极需要长

达 10 小时以上的活化时间。

4.1 实验部分

4.1.1 实验药品

本章节所使用的药品与第三章相同，详情见表 3-1。

4.1.2 实验仪器

本章节所使用的仪器与第三章相同，详情见表 3-2。

4.1.3 实验气体

本章节所使用的气体与第三章相同，详情见表 3-3。

4.1.4 阴极电极材料的制备

(1) Ru-PMC-HP 的制备

将 0.0761 g 硝酸钠、0.0867 g 葡萄糖、0.0433 g PVP 依次加入至装有 6.1 mL H_2O 的烧杯中，超声震荡混合均匀后，加入 1.12 mL 的 $RuCl_3$ (0.2 M)，超声震荡均匀后将溶液加入至超声雾化器中，超声雾化，在真空泵的作用下，引导生成的微雾滴通过管式炉，进行高温处理，温度为 700 °C，在管式炉另一端收集得到褐色粉末。再经过 3 遍超纯水加 1 遍乙醇离心洗涤后放置真空干燥箱中干燥得到多级孔 Ru 基高分子配合物。合成流程如图 2-1 所示。

(2) 浆料的配置及电极的制备

取一定干燥完的 Ru-PMC-HP 与玻璃瓶中，加入异丙醇和 5 wt% Nafion（比例为 99: 1），配成浓度为 4 mg/mL 的浆料，后在超声机中超声五分钟。将超声完的浆料填充进细奉 X100 喷涂仪中，喷涂与泡沫镍上，喷涂面积为 1*1 cm（电化学性能测试使用），Ru 载量约为 0.2 mg/cm²（热处理后），以及喷涂面积为 2*2 cm 的用于电解水测试，Ru 载量约为 1 mg/cm²（热处理后）。随后将喷制完成 2*2 cm 的电极材料在氩气气氛条件下升温至 400 °C（升温速率 2 °C/min），后自然冷却至室温，再将此电极材料置于空气炉煅烧至 400 °C（升温速率 2 °C/min），后自然冷却至室温得到阴极电极材料。

4.1.5 阴极电极材料的电化学性能评价

在本章节的实验中，电化学性能测试采用三电极体系，使用的是 DH7003B 型号的电化学工作站。利用电化学工作站对阴极的电极材料的电化学性能进行了评估。在三电极的体系中，对电极使用的是铂片，工作电极选用的是铂片电极夹，参比电极选用的为 Ag/AgCl 参比电极。电解液为 1 M KOH (pH=13.6)，温度为 25℃，使用循环水以确保温度的准确性。测试结果根据能斯特方程转换成相对可逆氢电极电势

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{SCE}} + 0.198 + 0.0592 \times \text{pH} \quad (4.1)$$

4.1.6 阴极电极材料的电解水性能评价

本章节实验中，电解水性能在由安徽枞水新能源科技公司生产的 AEM 测试台上进行实验。实验测试条件如下，电解液：10 wt% KOH，温度：60℃。测试阴极电极材料时，阴极材料为自制的阴极电极材料，阳极为商业的镍网催化剂，镍的载量为 30 mg/cm²。

4.1.7 催化剂的表征

本章节表征仪器与第三章一致。

4.2 结果与讨论

4.2.1 Ru 基阴极电极材料的 XRD 表征及分析

由图 4-1 所示为 Ru-Ar-400℃、Ru-Ar-400℃-Air-400℃以及 60% Pt/C 对应的 XRD 谱图。由图可知，Ru-PMC-HP 在经过 Ar-400℃显示为金属 Ru 的信号峰，而继续经过空气煅烧后，部分金属 Ru 转化为 RuO₂，呈现 Ru 与 RuO₂ 共存的状态。而对于 60% Pt/C，其 Pt 的峰明显更宽，也体现了在样品中其晶面 Pt 的含量比较多。

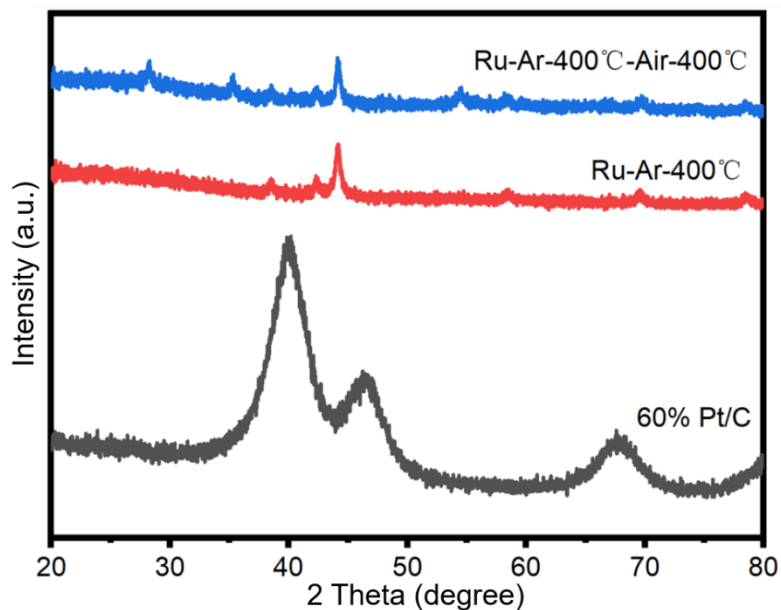


图 4-1 Ru-Ar-400 °C、Ru-Ar-400 °C-Air-400 °C以及 60% Pt/C 的 XRD 图

Figure 4-1 XRD patterns of Ru-Ar-400 °C, Ru-Ar-400 °C-Air-400 °C and 60% Pt/C

4.2.2 Ru 基阴极电极材料的 TEM 表征及分析

经过氩气环境下煅烧后的 Ru-PMC-HP 的 STEM 图像及 EDS-mapping 如图 4-2 所示。

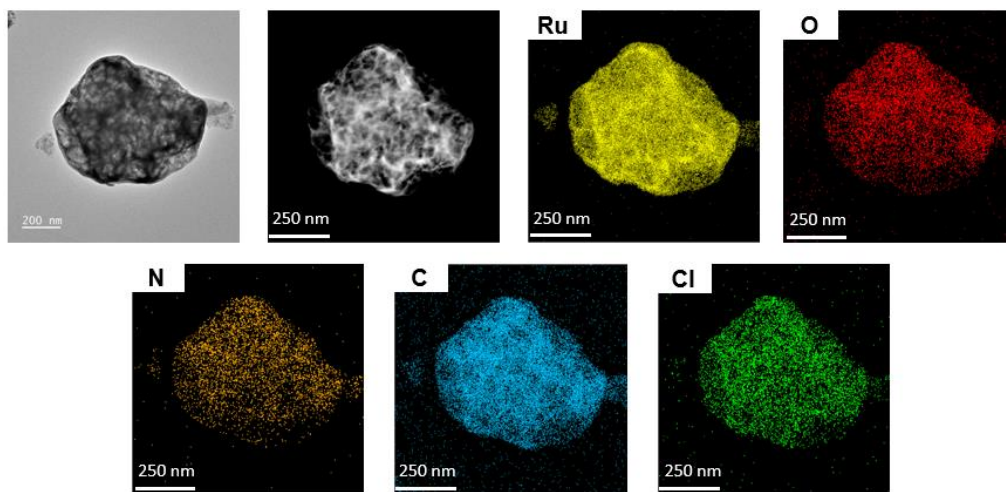


图 4-2 Ru-PMC-HP 在 Ar-400 °C条件下煅烧后电极的 TEM 图片及 EDS 元素。

Figure 4-2 TEM image and EDS elemental mappings of the electrode after Ru-PMC-HP calcination at 400 °C in Ar.

其形貌呈现为不规则的多孔微球，通过 EDS-mapping 图像，Ru 及其它元素均匀分布于多孔微球上，且 Ru 和 C 的含量相较于其它元素更多。

经过氩气及空气环境下煅烧后的 Ru-PMC-HP 的 STEM 图像及 EDS-mapping 如图 4-3 所示。形貌呈现为不规则的多孔微球，通过 EDS-mapping 图像，Ru 及其它元素均匀分布于多孔微球上，O 元素的含量对比于只进行氩气环境下煅烧后的样品出现明显的增多。

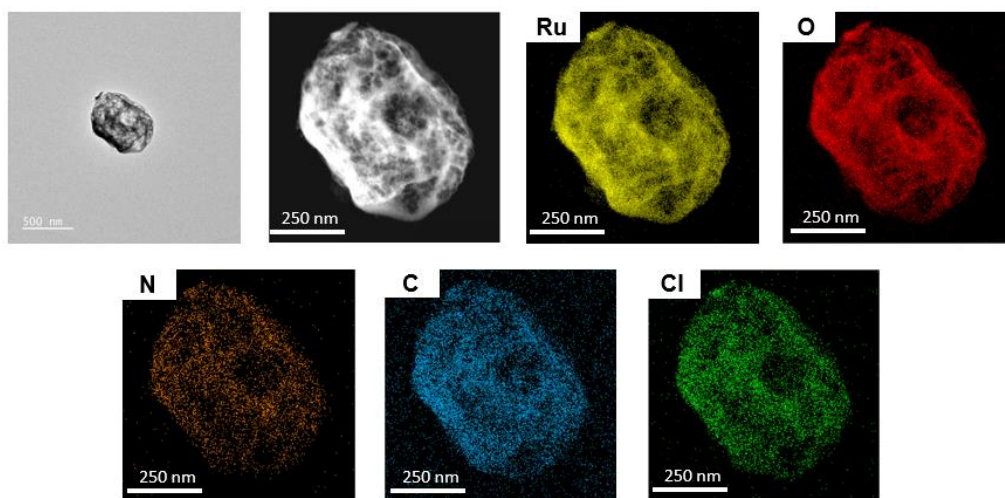


图 4-3 Ru-PMC-HP 在 Ar-400 °C-Air-400 °C煅烧后电极的 TEM 图片及 EDS 元素。

Figure 4-3 TEM image and EDS elemental mapping of the electrode after Ru-PMC-HP calcination at 400 °C in Ar atmosphere followed by calcination at 400 °C in air.

4.2.3 Ru 基阴极电极材料的 XPS 表征及分析

图 4-4 所示为阴极材料在 Ar-400°C及 Ar-400 °C-Air-400 °C条件下煅烧后的 XPS 数据图。图（a）所示为 Ru 3d XPS，Ru-PMC-HP 在氩气气氛下煅烧后显示为金属 Ru 状态，进一步在空气气氛下煅烧后被氧化成 Ru^{4+} ，存在形式变为 RuO_2 。而对比于 O 1s 的 XPS，在氩气气氛下煅烧后 O 1s 的信号较弱，只存在少量的吸附氧，进一步通过空气气氛煅烧后，O 1s 中的氧状态变得丰富，由表面吸附水、缺陷氧以及晶格氧所组成，由图（b）所示。

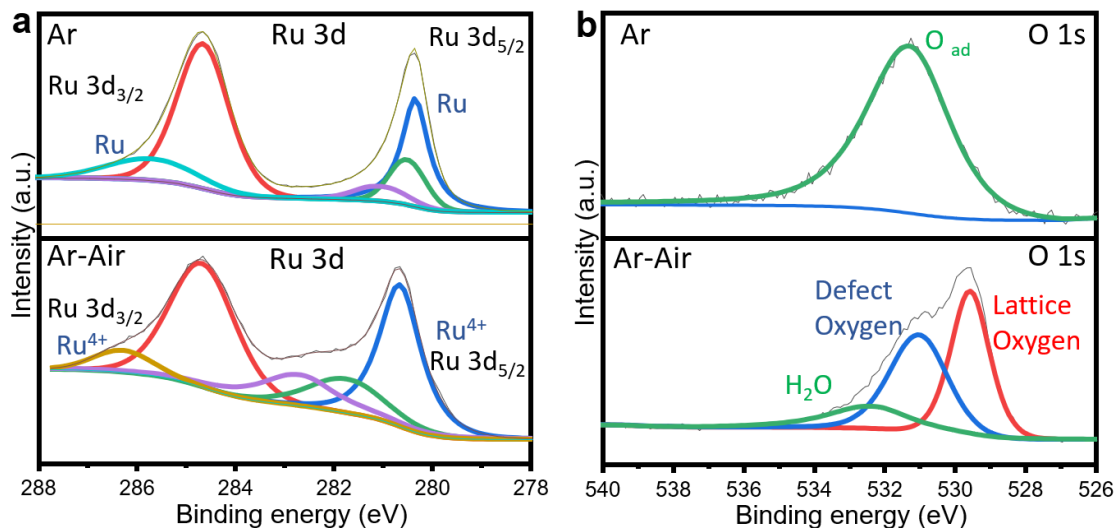


图 4-4 Ru-PMC-HP 在 Ar-400 °C 及 Ar - 400 °C-Air-400 °C 条件下煅烧后电极的 Ru 3d(a)和 O 1s(b) XPS。

Figure 4-4 XPS spectra of Ru 3d (a) and O 1s (b) of Ru-PMC-HP electrode after calcination at 400 °C in Ar and Ar-400 °C-Air-400 °C atmospheres.

4.2.4 Ru 基阴极电极材料的电化学性能测试

对制备的 Ru-Ar-400 °C、Ru-Ar-400 °C-Air-400 °C、60% Pt/C 以及商业的镍网催化剂进行电化学测试，如图 4-5 所示。

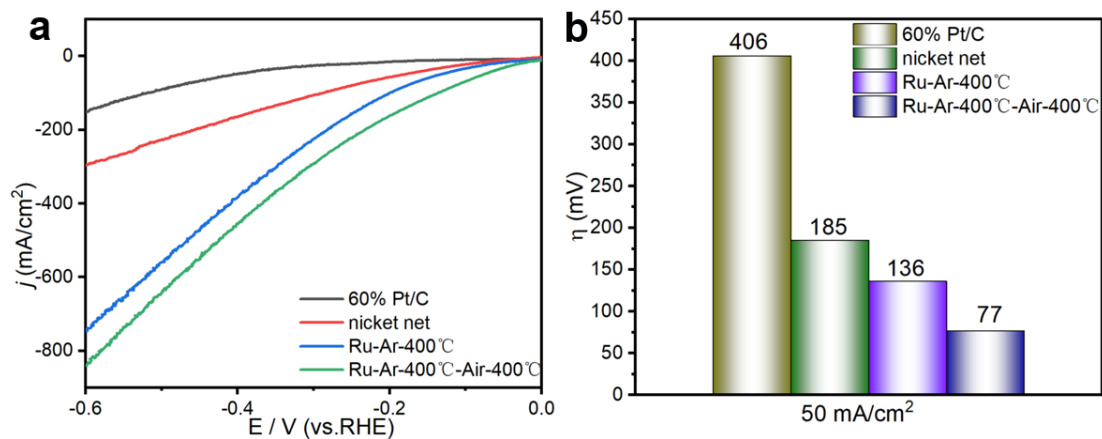


图 4-5 不同电极材料的 HER 电化学性能曲线 (a) 及在 50 mA/cm² 电流密度下的过电位柱状图 (b)。

Figure 4-5 Electrochemical performance curves of HER for different electrode materials (a) and the column chart of overpotential under the current density of 50 mA/cm² (b).

如图 4-6 (a) 所示对比了 60% Pt/C、商业的镍网催化剂、Ru-Ar-400 °C 以及 Ru-Ar-400 °C-Air-400 °C 四个电极材料, 对比发现他们的性能差异较大, 尤其是 60% Pt/C 对比于自制的 Ru-Ar-400 °C-Air-400 °C 的电极材料。在 50 mA/cm² 的电流密度下, 60% Pt/C 的过电位为 406 mV, 商业的镍网催化剂的过电位为 185 mV, Ru-Ar-400 °C 电极材料过电位为 136 mV, Ru-Ar-400 °C-Air-400 °C 电极材料过电位为 77 mV, 如图 4-5 (b) 所示。

4.2.5 Ru 基阴极电极材料的电解水制氢性能测试

进一步的, 对 Ru-Ar-400 °C、Ru-Ar-400 °C-Air-400 °C、60% Pt/C、商业的镍网催化剂以及 Ru-PMC-HP 进行电解水制氢性能测试, 如图 4-6 所示。

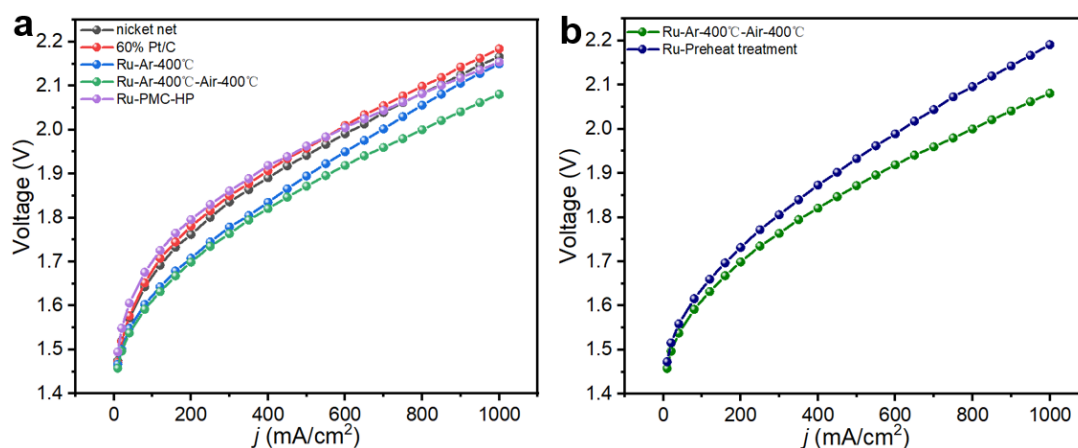


图 4-6 不同阴极电极材料(a)不同处理方式电极材料(b)电解水制氢性能极化曲线对比

Figure 4-6 Comparison of polarization curves for water electrolysis hydrogen production performance using different cathode electrode materials (a) electrode materials under different processing methods (b)

如图 4-6 (a) 所示, 对比 Ru-Ar-400 °C 和 Ru-Ar-400 °C-Air-400 °C 这两个电极材料可以看出, 多经过一步空气煅烧后, 电极材料的电阻减小, 传质性能有了明显的提升, 随着电流的增大, 差距更加的明显, 这可能是经过空气煅烧后, 烧除了部分碳, 从而暴露出更多 Ru 活性位点, 从而提升了其传质性能。而 Ru-PMC-HP 电极材料活性明显低于热处理过后的电极材料的活性。观察商业的镍网催化剂, 对比可知, 其活性低于制备的 Ru-Ar-400 °C-Air-400 °C 电极材料, 但也具备

着优异的传质性能。图 4-6 (b) 所示为 Ru-Ar-400 °C-Air-400 °C 电极材料和 Ru-Pretreatment 电极材料, 通过对比两种不同方式制备的电极材料可知, 先喷涂完再进行热处理的电极材料在传质性能上具备着很大的优势, 虽然都是同种材料, 在小电流密度下活性相差无几, 但随着电流的加大, 由于电极材料传质的影响, 两者的差距越来越大。这也体现了此种方式制备出的电极材料的优势所在。

4.2.6 Ru 基电极材料的自制工业级电解槽电解水性能测试

进一步的, 由于电极材料易于制备的优势, 因而自制设计了工业级别的电解槽, 自制的工业级电解槽由四个电解槽分槽组成。

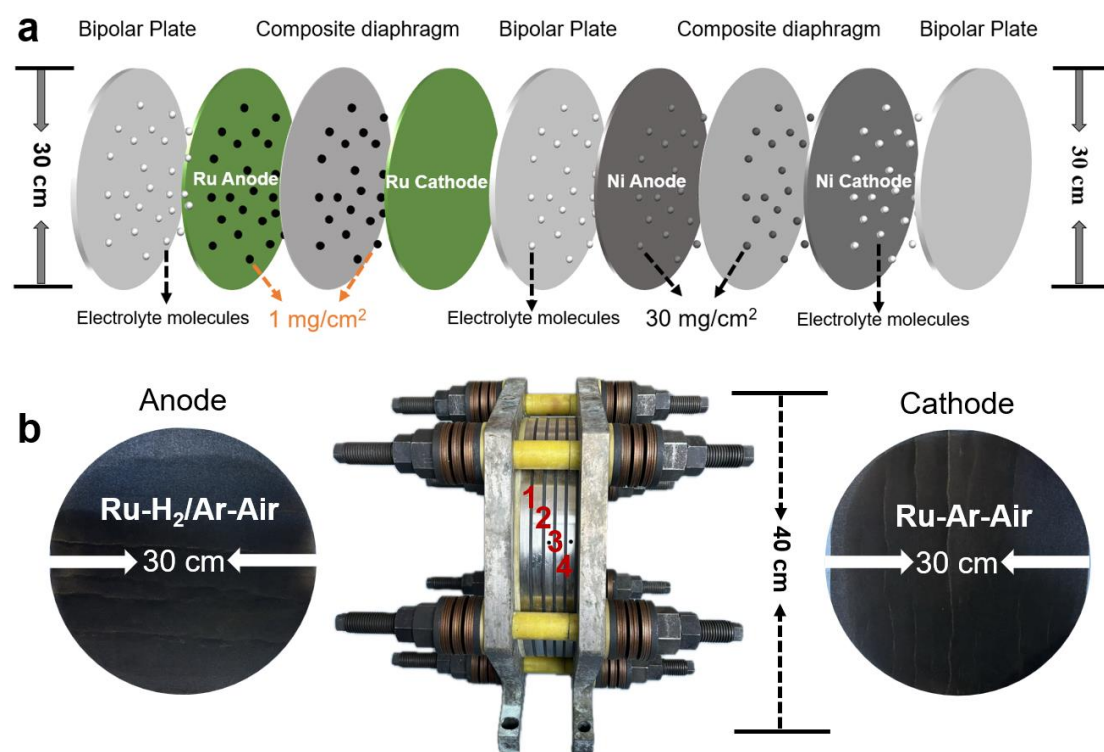


图 4-7 Ru-H₂/Ar-Air || Ru-Ar-Air 组成的分槽与商业镍电极组成的分槽结构示意图(a); 制备的 Ru 基阴阳电极实物图片及自制大电解槽实物图(b)

Figure 4-7 Schematic diagram of the divided-cell structure composed of Ru-H₂/Ar-Air || Ru-Ar-Air (a) and that composed of commercial nickel electrodes; Physical image of the fabricated Ru-based anode and cathode electrodes and the physical image self-assembled large-scale electrolyzer(b)

从最左侧正极开始,第一个电解槽分槽包括电极板、商业镍网催化剂阳极电极材料、复合隔膜、商业镍网催化剂阴极电极材料;后经过双极板的分隔到达第二个电解槽分槽。第二个电解槽分槽由自制的 Ru 基阳极电极材料、复合隔膜、Ru 基阴极电极材料组成;经过第二个双极板的分隔到达第三个电解槽分槽,第三个电解槽分槽由商业镍网催化剂阳极电极材料、复合隔膜、商业镍网催化剂阴极电极材料组成;经过第三个双极板的分隔到达第四个电解槽分槽,按顺序以此为商业镍网催化剂阳极电极材料、隔膜、商业镍网催化剂阴极电极材料,后经过负极电极板组成一个完整的电解槽结构, Ru-H₂/Ar-Air || Ru-Ar-Air 组成的分槽与商业镍电极组成的分槽结构示意图。图 4-7 (b) 所示为自制的电解槽高度为 40 cm,制备的 Ru 基电极材料为直径 30 cm 的圆形电极。

大电解槽的具体结构设计清楚后,成功加工制备出实物。经过组装和测试后,对自制的阴阳电极材料组成的电解槽分槽进行电解水制氢性能的测试,对比样为商业镍网催化剂组成的电解槽分槽,自制的 Ru 基阴阳电极材料 Ru 的载量为 1 mg/cm²,商业镍网催化剂 Ni 的载量为 30 mg/cm²。在 50 °C, 10 wt% KOH 的条件下进行电解水制氢性能测试。如图 4-8 (a) 所示,对比了 Ru-H₂/Ar-Air || Ru-Ar-Air 组成的分槽与商业镍电极组成的分槽的电解水极化曲线,由图可知,在同等电流密度下,自制衍生的 Ru 基电极组装的电解小室拥有着更低的分解电压,且随着电流密度的增大,自制衍生的 Ru 基电极组装的电解小室与商业镍网电极组成的电解小室差距越大。随后,对自制衍生的 Ru 基电极组装的电解小室与商业镍网电极组成的电解小室进行稳定性测试对比,由图 4-8 (b) 所示,商业的镍电极在前 10 个小时内一直处于活化的过程,随后达到稳定状态,而对比于自制衍生的 Ru 基电极则无需进行活化,可以直接使用。在经过 78 小时后的稳定性测试,自制衍生的 Ru 基电极极化电压仅升高 10 mV,因而自制衍生的 Ru 基电极材料拥有者优异的稳定性。

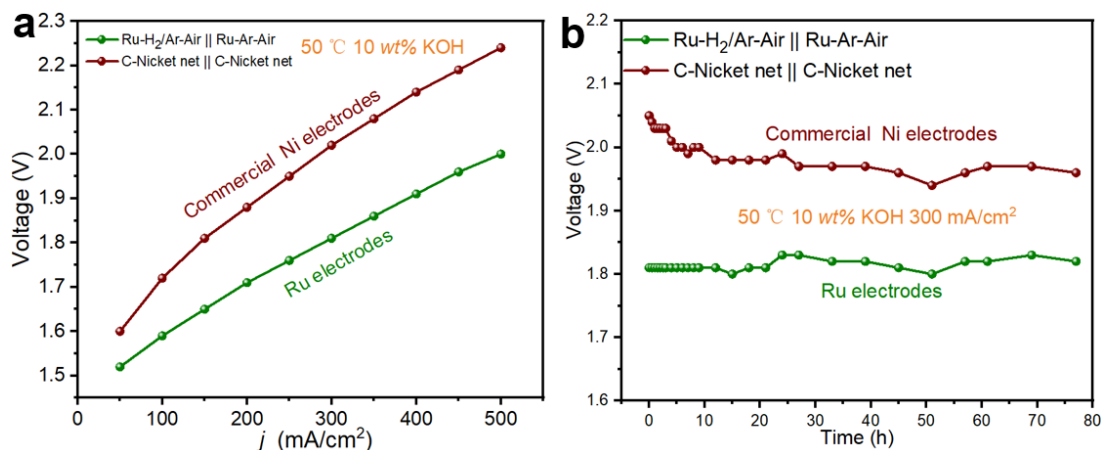


图 4-8 Ru-H₂/Ar-Air || Ru-Ar-Air 组成的分槽与商业镍电极组成的分槽极化曲线对比(a); Ru-H₂/Ar-Air || Ru-Ar-Air 组成的分槽与商业镍电极组成的分槽稳定性对比(b)

Figure 4-8 Comparison of polarization curves between the divided-cell composed of Ru-H₂/Ar-Air || Ru-Ar-Air and the divided-cell composed of commercial nickel electrode (a); Stability comparison between divided-cell composed of Ru-H₂/Ar-Air || Ru-Ar-Air and the divided-cell composed of commercial nickel electrode (b)

4.3 本章小结

(1) 将制备的 Ru-PMC-HP 容易得到分散性良好的浆料，从而易得到表面状态均匀的电极材料，再通过热处理得到的 Ru 基阴极电极材料，通过对比传统先热处理后制备电极材料的方式，可以充分体验此种方法制备出电极的优越性。

(2) 本章制备的 Ru 基阴极电极材料表现出优异的催化活性。在 50 mA/cm² 电流密度下过电位仅为 77 mV，性能明显优于 60% Pt/C。在 60 °C，浓度为 10 wt% 的 KOH 测试条件下，测试其碱性电解水制氢性能，在 1 A/cm² 电流密度下，电压仅为 2.081 V (Ru 负载量: 1 mg/cm²)，显著优于商业镍网催化剂的 2.166 V (Ni 负载量: 30 mg/cm²)。

(3) 设计并自制了工业级的大电解槽，结合第二章制备的最优阳极电极材料以及本章制备的阴极电极材料，制备出 30*30 cm 圆形阴阳电极材料，对阴阳电极组成的小室对比于镍网电极组成的小室进行电解水制氢极化曲线及稳定性进行对比。在低碱浓度 (10 wt% KOH)、低温 (50 °C) 的温和条件下，300 mA/cm²

电流密度下，阴阳电极组成的小室的工作电压仅需 1.81 V，而商业 Ni 电极的极化电压高达 2.01 V。且通过稳定性结果来看，自制衍生的 Ru 基电极材料无需进行活化处理，而商业 Ni 电极材料却需经过长达十小时的活化处理。

这项工作为获得碱性电解水制氢阴极电极材料提供了一种新思路，且为实现低温、低碱条件下获得高效的碱性电解水性能提供了一种新途径。

总结与展望

氢能产业迎来快速发展，作为清洁能源的重要载体，氢能在交通、储能、工业等领域的应用不断深化。其中，碱性电解水制氢技术凭借其成熟可靠、成本较低等优势，成为规模化绿氢生产的主要路径之一。Ru 基催化剂因其活性高、可应用电解水制氢阴阳双极材料等优势而被广泛研究。本论文提出微液滴限域配位合成法制备多级孔 Ru 基高分子金属配合物前驱体，后衍生出具有高活性和高传质性能的水分解电极材料，主要研究内容如下：

(1) 基于微液滴限域配位合成方法，合成出具有介孔-大孔多级孔结构的 Ru 基高分子金属配合物。对方法的普适性进行了验证，相同方法合成出 Fe、Gd、La、Yb、Ru、Pt、Ir、RuCo、RuCoZn、RuIrCoNi、RuIrCoNiCu 等一系列高分子金属配合物。以 Ru 基高分子金属配合物为例，将其配制成浆料，通过对比先喷涂后热处理制备成的电极材料以及先热处理后喷涂的电极材料，证明了先喷涂后热处理方法制备成的电极材料更加的均匀，性能更加的优异。

(2) 衍生的 Ru-H₂/Ar-400 °C-Air-400 °C 阳极电极材料拥有最佳性能。在 10 mA/cm² 的电流密度下的电压仅为 233 mV，与商业 RuO₂ 进行 10 小时的 10 mA/cm² 的电流密度的稳定性测试，结果明显优于商业 RuO₂。碱性电解水（60 °C、10 wt%KOH、Ru 负载量：1 mg/cm²，阴极 Pt/C 催化剂）性能测试结果表明：1 A/cm² 电流密度的电压为 1.873 V，显著优于商业 RuO₂（2.224 V）。

(3) 衍生的 Ru-Ar-400 °C-Air-400 °C 阴极电极材料拥有最佳性能。在 50 mA/cm² 的电流密度下的电压仅为 77 mV。碱性电解水（60 °C、10 wt%KOH、阳极：商业 Ni 网电极，Ru 负载量：1 mg/cm²）性能测试结果表明：在 1 A/cm² 电流密度下，电压为 2.081 V，低于 60% Pt/C 催化剂 2.184 V。进一步制备出直径为 30*30 cm 的圆形泡沫镍电极材料，工业级电解槽测试（50 °C、10 wt%KOH）表明：1）自制的 Ru 基电极材料在 300 mA/cm² 电流密度的电压为 1.81 V，显著优于商业镍电极（2.01 V）；2）具有良好的稳定性，300 mA/cm² 电流密度下连续电解测试 78 小时，电压升高 10 mV；3）Ru 电极可快速进入稳定工作状态，而商业 Ni 电极需要长达 10 小时以上的活化时间。

拥有碱性电解水制氢性能优异的前提是配制出好的浆料,从而通过浆料的优越性得到性能优异的电极材料,进而获得卓越的电解水制氢性能。本文通过制备出多级孔 Ru 基高分子配合物解决了浆料难分散、易沉降、稳定性不足的问题,独特的电极材料制备方式为工业化电极材料生产奠定了基础,此工作为获得 PMC-HP 提供了一种新方式,为低温低碱条件下的碱性电解水制氢提供了一条新路径。

基于微液滴限域配位合成多孔钌基电极材料及碱性制氢应用的研究。为解决本论文研究中的不足之处,后续可以从以下方面深入研究:

- 1): 多级孔 Ru 基电极材料如何协调促进电催化反应的进行,对其反应机理进一步深入分析与研究;
- 2): 结合 DFT 理论计算进一步探讨结构与性能的关系;
- 3): 反应之后的 XRD 及 TEM 等表征进一步确定电极材料失活的机理。

参考文献

- [1] Yang Y, Fu J J, Tang T, et al. Regulating surface In-O in In@InO core-shell nanoparticles for boosting electrocatalytic CO₂ reduction to for mate[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2022, 43(7): 1674-1679.
- [2] Li M, Duanmu K, Wan C, et al. Single-atom tailoring of platinum nanocatalysts for high-performance multifunctional electrocatalysis[J]. Nature Catalysis, 2019, 2: 495-503.
- [3] Du X, Huang J, Zhang J, et al. Modulating electronic structures of inorganic nanomaterials for efficient electrocatalytic water splitting[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(14): 4484-4502.
- [4] Li X, Wang S, Li L, et al. Opportunity of atomically thin two-dimensional catalysts for promoting CO₂ electroreduction[J]. Accounts of Chemical Research, 2020, 53(12): 2964-29674.
- [5] Su K, Deng S, Li L, et al. G-C₃N₄ derived materials for photocatalytic hydrogen production: A mini review on design strategies[J]. Journal of Renewable Materials, 2022, 10: 653-663.
- [6] Hu J, Pu X, Yang H, et al. A flutter-effect-based triboelectric nanogenerator for breeze energy collection from arbitrary directions and self-powered wind speed sensor[J]. Nano Research, 2019, 12(12): 3019-3023.
- [7] Qi J, Zhang W, Cao R. Solar-to-hydrogen energy conversion based on water splitting[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 8(5): 1701620.
- [8] Alvarez E A, Rico-Secades M, Suárez D F, et al. Obtaining energy from tidal microturbines: A practical example in the Nalón River[J]. Applied Energy, 2016, 183: 100-112.
- [9] Vorlet S L, De Cesare G. A comprehensive review on geomembrane systems application in hydropower [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2024, 189: 113951.
- [10] Sun H, Lian Y, Yang C, et al. A hierarchical nickel-carbon structure templated by metal-organic frameworks for efficient overall water splitting[J]. Energy & Environment

- Science, 2018, 11(9): 2363-2371.
- [11] Chen G, Wang T, Zhang J, et al. Accelerated hydrogen evolution kinetics on NiFe-Layered double hydroxide electrocatalysts by tailoring water dissociation active sites[J]. Advanced Materials, 2018, 30(10): 1706279.
- [12] Zhang H, Li X, Hähnel A, et al. Bifunctional heterostructure assembly of NiFe LDH nanosheets on NiCoP nanowires for highly efficient and stable overall water splitting[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(14): 1706847 .
- [13] Hu E, Feng Y, Nai J, et al. Construction of hierarchical Ni-Co-P hollow nanobricks with oriented nanosheets for efficient overall water splitting[J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(4): 872-880.
- [14] Kim J, Jung S M, Lee N, et al. Efficient alkaline hydrogen evolution reaction using superhydrophobic Ni nanoarrays with accelerated H₂ bubble release[J]. Advanced Materials, 2023, 35(52): 2305844.
- [15] Schmidt O, Gambhir A, Staffell I, et al. Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(52): 30470.
- [16] Schalenbach M, Zeradjanin A R, Kasian O, et al. A perspective on low-temperature water electrolysis—challenges in alkaline and acidic technology[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2018, 13(2): 1173.
- [17] Zeng K, Zhang D K. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2010, 36(3): 307.
- [18] Carmo M, Fritz D L, Mergel J, et al. A comprehensive review on PEM water electrolysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(12): 4901.
- [19] Kuckshinrichs W, Ketelaer T, Koj J C. Economic analysis of improved alkaline water electrolysis[J]. Frontiers in Energy Research, 2017, 5: 1.
- [20] Zhang J Y, Dang J, Zhu X H, et al. Ultra-low Pt-loaded catalyst based on nickel mesh for boosting alkaline water electrolysis[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 325: 122296.

- [21] Galani S M, Mondal A, Srivastava D N, et al. Development of $\text{RuO}_2/\text{CeO}_2$ heterostructure as an efficient OER electrocatalyst for alkaline water splitting[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(37): 18635-18644.
- [22] Zhao Y, Wang Z, Guan S Y, et al. Atomically dispersed Ir lewis acid sites on (111)-oriented CeO_2 enable enhanced reaction kinetics for Li- O_2 batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 500: 156972.
- [23] Gan J C, Jiang Z F, Fang K M, et al. Low Rh doping accelerated HER/OER bifunctional catalytic activities of nano-flower-like Ni-Co sulfide for greatly boosting overall water splitting[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2025, 677(Pt B): 221-231.
- [24] Kwon I S, Kwak I H, Zewdie G M, et al. $\text{MoSe}_2\text{-VSe}_2\text{-NbSe}_2$ ternary alloy nanosheets to boost electrocatalytic hydrogen evolution reaction[J]. Advanced Materials, 2022, 34(41): 2205524.
- [25] Zhao G, Chen J, Sun W, et al. Non-platinum group metal electrocatalysts toward efficient hydrogen oxidation reaction[J]. Advanced Functional Materials, 31: 2010633.
- [26] Reier T, Oezaslan M and Strasser P, Electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt catalysts: a comparative study of nanoparticles and bulk materials [J], Acs Catalysis, 2012, 2 (8): 1765-1772.
- [27] Cherevko S, Zeradjanin A R, Topalov A A, et al. Dissolution of noble metals during oxygen evolution in acidic media [J], ChemCatChem, 2014, 6 (8): 2219-2223.
- [28] Kötze R, Stucki S, Scherson D, et al., In-situ identification of RuO_4 as the corrosion product during oxygen evolution on ruthenium in acid media [J], Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1984, 172 (1-2): 211-219.
- [29] Ma Z, Zhan S, Xie Y, et al. Conjugated coordination polymer aerogels with increased accessibility of well-defined single-atom metal sites as a new paradigm of electrocatalysts[J]. Advanced Materials, 2025, e2420565.
- [30] Yang Y, Zhang C, Zhang C, et al. Ligand-tuning copper in coordination polymers for efficient electrochemical C-C coupling[J]. Nature Communications, 2024,15(1): 6316-6316.
- [31] Zhu Y, Zhang S Q, Chen R Z, et al. Controllable electronic transfer tailoring d-band

- center via cobalt-oxygen-bridged Ru/Fe dual-sites for boosted oxygen evolution[J]. *Small*, 2024, 20(25): 2310611.
- [32] Liu X J, Liu Y R, Yang W X, et al. Controlled modification of axial coordination for transition-metal single-atom electrocatalyst[J]. *Chemistry A European Journal*, 2022, 28(59): e202201471.
- [33] Roy C, Sebok B, Scott S B, et al. Impact of nanoparticle size and lattice oxygen on water oxidation on NiFeO_xH_y [J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(11): 820-829.
- [34] Tang Y, Shen K, Zheng J, et al. D-Band center modulating of CoO_x/Co₉S₈ by oxygen vacancies for fast-kinetics pathway of water oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 130915.
- [35] Sultan S, Tiwari J N, Singh A N, et al. Single atoms and clusters based nanomaterials for hydrogen evolution, oxygen evolution reactions, and full water splitting[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(22): 1900624.
- [36] You B, Sun Y. Innovative strategies for electrocatalytic water splitting[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2018, 51(7): 1571-1580.
- [37] Yang H, Driess M, Menezes P W. Self-supported electrocatalysts for practical water electrolysis[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(39): 2102074.
- [38] Gao L, Cui X, Sewell C D, et al. Recent advances in activating surface reconstruction for the high-efficiency oxygen evolution reaction[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(15): 8428-8469.
- [39] Lu F, Zhou M, Zhou Y, et al. First-row transition metal-based catalysts for the oxygen evolution reaction under alkaline conditions: basic principles and recent advances[J]. *Small*, 2017, 13(45): 1701931.
- [40] Zhang L, Zhao H, Xu S, et al. Recent advances in 1D electrospun nanocatalysts for electrochemical water splitting[J]. *Small Structures*, 2021, 2(2): 2000048.
- [41] You B, Tang M T, Tsai C, et al. Enhancing electrocatalytic water splitting by strain engineering[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(17): 1807001.
- [42] Zhang H, Wang J, Qin F, et al. V-doped Ni₃N/Ni heterostructure with engineered interfaces as a bifunctional hydrogen electrocatalyst in alkaline solution:

- Simultaneously improving water dissociation and hydrogen adsorption[J]. *Nano Research*, 2021, 14(10): 3489–3496.
- [43] Ma M, Xu J, Wang H, et al. Multi-interfacial engineering of hierarchical CoNi₂S₄/WS₂/Co₉S₈ hybrid frameworks for robust all-pH electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 297: 120455.
- [44] Yang M, Shang C, Li F, et al. Synergistic electronic and morphological modulation on ternary Co_{1-x}V_xP nanoneedle arrays for hydrogen evolution reaction with large current density[J]. *Science China Materials*, 2021, 64(4): 880-891.
- [45] Chen Z, Duan X, Wei W, et al. Recent advances in transition metal-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(25): 14971-15005.
- [46] 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.
- [47] 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.
- [48] 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.
- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] Yao R, Sun K, Zhang K Y, et al. Stable hydrogen evolution reaction at high current densities via designing the Ni single atoms and Ru nanoparticles linked by carbon bridges[J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 2218.

- [52] Hu T, Zhang D, He N, et al. Laser ultrafast confined alloying of sub-5 nm RuM (M = Cu, Rh, and Pd) particles on carbon nanotubes for hydrogen evolution reaction[J]. *Advanced Science*, 2025, e2415065.
- [53] Zhang Y J, Li Z J, Jang H, et al. In situ grown RuNi alloy on ZrNiN_x as a bifunctional electrocatalyst boosts industrial water splitting[J]. *Advanced Materials*, 2025, 2501586.
- [54] 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.
- [55] Li Y P, Wang W T, Cheng M Y, et al. Arming Ru with oxygen-vacancy-enriched RuO₂ sub-nanometer skin activates superior bifunctionality for pH-universal overall water splitting[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(24): 2206351.
- [56] Zhu X Y, Fang M H, Ke S R, et al. Rapid synthesis of an aluminum-doped ultrathin Ru_x-RuO₂ heterostructure optimized through combined wet-dry microwave radiation for efficient acidic and alkaline overall water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13, 5091-5105.
- [57] 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.
- [58] Cheng T, Ling C, Haijing L, et al. Tailoring acidic oxygen reduction selectivity on single-atom catalysts via modification of first and second coordination spheres[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(20): 7819-7827.
- [59] 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.
- [60] Wang B X, Sun H C, Chen M P, et al. Ru single-atom regulated Ni(OH)₂ nanowires coupled with FeOOH to achieve highly efficient overall water splitting at industrial current density[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 479: 147500.
- [61] Shi N N, Xue W C, Liu P P, et al. Atomically dispersed Ru on NiFeV layered triple hydroxides for enhanced water oxidation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025,

- 2421740.
- [62] Guo Y Q, Yang D Z, Li B, et al. Effect of dispersion solvents and ionomers on the rheology of catalyst inks and catalyst layer structure for proton exchange membrane fuel cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(23): 27119-27128.
 - [63] Wang M, Teng J J, Shahid Z, et al. Optimized mass transfer in a Pt-based cathode catalyst layer for PEM fuel cells[J]. Green Chemistry, 2024, 26: 4432-4448.
 - [64] Tian C G, Liu R, Zhang Y, et al. Ru-doped functional porous materials for electrocatalytic water splitting[J]. Nano Research, 2023, 17(3): 982-1002.
 - [65] Li L G, Wang P T, Shao Q, Huang X Q. Recent progress in advanced electrocatalyst design for acidic oxygen evolution reaction[J]. Advanced Materials, 2021, 33(50): 2004243.
 - [66] Rong C L, Shen X J, Wang Y, et al. Electronic structure engineering of single-atom Ru sites via Co-N₄ sites for bifunctional pH-universal water splitting[J]. Advanced Materials, 2022, 34(21): 2110103.
 - [67] 喻琪,陈瑶,张振杰,等.结晶性的多孔高分子-金属配合物的最新研究进展——合成、表征和性质（英文）[J]. 无机化学学报, 2017,33(11): 1991-2004.
 - [68] 邵子厚,余学海,杨昌正.高分子金属配合物功能材料[J].功能材料,1991,(01):14-20+60.
 - [69] Benjamin J B, Stuart J R. Multistimuli, multiresponsive metallo-supramolecular polymers[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(46): 13922-13923.
 - [70] George R W, Martin D H, Ulrich S S, et al. Functional soft materials from metallopolymer and metallosupramolecular polymers[J]. Nature Materials, 2011,10(3): 176-188.
 - [71] George R N, Carol S. Dendrimers derived from 1 → 3 branching motifs[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(10): 6338-442.
 - [72] Hwang S H, Sheriner C D, Moorefield C N, et al. Recent progress and applications for metallodendrimers[J]. New Journal of Chemistry, 2007, 31(7): 1192-1217.
 - [73] Didier A. Electron-transfer processes in dendrimers and their implication in biology, catalysis, sensing and nanotechnology[J]. Nature Chemistry, 2012, 4(4): 255-67.

- [74] Yanlan W, Didier A, Abd-Ei-Aziz A S. Metallopolymers for advanced sustainable applications[J]. Chemical Society Reviews, 2019,48(2): 558-636.
- [75] Abd-Ei-Aziz A S, Abdelghani A A, Wagner B D. Advances in light emitting dendimers, Macromol. Macromolecular Rapid Communications, 2019, 40: 1800711.
- [76] Abd-El-Aziz S A, Shipman O P, Boden N B, et al. Synthetic methodologies and properties of organometallic and coordination macromolecules[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(6): 714-836.
- [77] Markus G, Christian R. Recent trends in metallopolymer design: redox-controlled surfaces, porous membranes, and switchable optical materials using ferrocene-containing polymers[J]. Chemistry, 2018, 24(40): 10006-10021.
- [78] Paola M B, Valentina C A, Frank H, et al. Investigating the electrochemically driven capture and release of long-chain PFAS by redox metallopolymer sorbents[J]. ACS applied materials & interfaces, 2023, 15(18): 22112-22122.
- [79] Lian H, Cheng X Z, Haotian H, et al. Metal-containing organic compounds for memory and data storage applications[J]. Chemical Society Reviews, 2022, 51(6): 1926-1982.
- [80] Krzysztof M, Tsarevsky N V. Macromolecular engineering by atom transfer radical polymerization[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(18): 6513-6533.
- [81] Gu H B, Mu S D, Qiu G R, et al. Redox-stimuli-responsive drug delivery systems with supramolecular ferrocenyl-containing polymers for controlled release[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2018, 364, 51-85.
- [82] Zhao L, Liu X, Zhang L, et al. Metal lomacromolecules containing cobalt sandwich complexes: Synthesis and functional materials properties[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2017, 337: 34-79.
- [83] Astruc D. Why is ferrocene so exceptional?[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2017, 1: 6-29.
- [84] Chen B L, Wong W Y. Introducing a redox-active ferrocenyl moiety onto a polythiophene derivative towards high-performance flexible all-solid-state symmetric supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry, 2022, 10: 7968–7977.

- [85] Weixu F, Yujuan H, Yan Z, et al. Water-soluble cationic Eu^{3+} -metallopolymer with high quantum yield and sensitivity for intracellular temperature sensing[J]. ACS applied materials & interfaces, 2023, 15(13): 17211-17221.
- [86] Liu X, Liu F F, Tursun A, et al. Recent progress on controlled polymerizations for functional metallopolymers[J]. Polymer Reviews, 2024, 64(1): 306-370.
- [87] Bentz K C, Cohen S M. Supramolecular metallopolymers: from linear materials to infinite networks[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(46): 14992-15001.
- [88] Liu F F, Liu X, Tursun A, et al. Heterometallic macromolecules: Synthesis, properties and multiple nanomaterial applications[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2024, 500: 215544.
- [89] Seh W Z, Kibsgaard J, Dickens F C, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design[J]. Science, 2017, 355(6321): eaad4998.
- [90] Grigoriev S, Fateev V, Bessarabov D, et al. Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(49): 26036-26058.
- [91] Chi J, Yu H. Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, 39(3): 390-394.
- [92] Kou T Y, Wang S W, Li Y. Perspective on high-rate alkaline water splitting[J]. ACS Materials Letters. 2021, 3(2): 224-234.
- [93] ZiYou Y, Yu D, XingYu F, et al. Clean and affordable hydrogen fuel from alkaline water splitting: Past, recent progress, and future prospects[J]. Advanced Materials, 2021, 33(31): e2007100-e2007100.
- [94] Li X, Zhao L, Yu J, et al. Water splitting: from electrode to green energy system[J]. Nano-Micro Letters, 2020, 12(1): 872-880.
- [95] Brauns J, Turek T. Alkaline water electrolysis powered by renewable energy: A review[J]. Processes, 2020, 8(2): 248-248.
- [96] David M, Ocampo-Martínez C, Sánchez-Peña R. Advances in alkaline water electrolyzers: A review[J]. Journal of Energy Storage, 2019, 23: 392-403.

- [97] Wilhelm K, Thomas K, Christian J K. Economic analysis of improved alkaline water electrolysis[J]. *Frontiers in Energy Research*, 2017, 5: 5.
- [98] Chen Z, Wu R, Liu Y, et al. Ultrafine Co nanoparticles encapsulated in carbon-nanotubes-grafted graphene sheets as advanced electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(30): 1802011-180202
- [99] Zong L, Chen X, Liu S, et al. Ultrafine Fe/Fe₃C decorated on Fe-N_x-C as bifunctional oxygen electrocatalysts for efficient Zn-air batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 56: 72-79.
- [100] Streckova M, Petrus O, Guboova A, et al. Nanoarchitectonics of binary transition metal phosphides embedded in carbon fibers as a bifunctional electrocatalysts for electrolytic water splitting[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 923: 1664721-1664737.
- [101] Lv Y, Gong J.R. In situ growth of MOF-derived ultrafine molybdenum carbide nanoparticles supported on Ni foam as efficient hydrogen-evolution electrocatalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(27): 15246-15253.
- [102] Han X, Wu X, Deng Y, et al. Electrocatalysis: ultrafine Pt nanoparticle-decorated pyrite-type CoS₂ nanosheet arrays coated on carbon cloth as a bifunctional electrode for overall water splitting[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(24): 1870110-1800946.
- [103] Zong W, Chui N, Tian Z, et al. Ultrafine MoP nanoparticle splotted nitrogen-doped carbon nanosheets enabling high-performance 3D-printed potassium-ion hybrid capacitors[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(7): 2004142-200415.
- [104] Zhu B, Xia D, Zou R. Metal-organic frameworks and their derivatives as bifunctional electrocatalysts[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, 376: 430-448.
- [105] Patil S J, Chodankar N R, Hwang S K, et al. Co-metal-organic framework derived CoSe₂@ MoSe₂ core-shell structure on carbon cloth as an efficient bifunctional catalyst for overall water splitting[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132379-132409.
- [106] Shreyanka S N, Theerthagiri J, Lee S J, et al. Multiscale design of 3D metal-organic frameworks (M-BTC, M: Cu, Co, Ni) via PLAL enabling bifunctional electrocatalysts for robust overall water splitting[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137045-137055.

- [107] Wu Z, Li P, Qin Q, et al. N-doped graphene combined with alloys (NiCo, CoFe) and their oxides as multifunctional electrocatalysts for oxygen and hydrogen electrode reactions[J]. Carbon, 2018, 139: 35-44.
- [108] Liu M, Sun Z, Li S, et al. Hierarchical superhydrophilic/superaerophobic CoMnP/Ni₂P nanosheet-based microplate arrays for enhanced overall water splitting[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(38): 22129-22139.
- [109] Zheng J, Zhang J, Zhang L, et al. Ultrafast carbothermal shock constructing Ni₃Fe_{1-x}Cr_x intermetallic integrated electrodes for efficient and durable overall water splitting[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(17): 19524-19533.
- [110] Wu Q, Luo M, Han J, et al. Identifying electrocatalytic sites of the nanoporous copper-ruthenium alloy for hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte[J]. ACS Energy Letters, 2019, 5(1): 192-199.
- [111] Liu Z, Zha M, Wang Q, et al. Overall water-splitting reaction efficiently catalyzed by a novel bi-functional Ru/Ni₃N-Ni electrode[J]. Chemical Communications, 2020, 56(15): 2352-2355.
- [112] Sun L, Luo Q, Dai Z, et al. Material libraries for electrocatalytic overall water splitting[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2021, 444: 214049-214085.
- [113] Pei Z, Lu X F, Zhang H, et al. Highly efficient electrocatalytic oxygen evolution over atomically dispersed synergistic Ni/Co dual sites[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 134(40): e202207537.
- [114] Al-Naggar A H, Shinde N M, Kim J S, et al. Water splitting performance of metal and non-metal-doped transition metal oxide electrocatalysts[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2023, 474: 214864-214921.
- [115] Khiarak B N, Golmohammad M, Shahraki M M, et al. Facile synthesis and self-assembling of transition metal phosphide nanosheets to microspheres as a high-performance electrocatalyst for full water splitting[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 875: 160049-160060.
- [116] Zhang X, Zhang B, De L P, et al. Theory-driven design of high-valence metal sites for water oxidation confirmed using in situ soft X-ray absorption. Nature Chemistry, 2018,

- 10(2): 149–154.
- [117] Suen N T, Hung S F, Quan Q, Zhang, N, Xu Y J, Chen H M. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(2): 337–365.
- [118] Tran N Q, Le T A, Kim H, Hong Y, Cho Y, Park G H, Kim H, Kim M, Lee J, Yoon W S, Lee H. Low iridium content confined inside a Co_3O_4 hollow sphere for superior acidic water oxidation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(19), 16640-16650.
- [119] Hu W, Zhong H, Liang W, Chen S. Ir-Surface enriched porous Ir-Co oxide hierarchical architecture for high performance water oxidation in acidic media. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(15): 12729-12736.
- [120] Abdullah M I, Hameed A, Hu T, Zhang N, Ma M. Crystalline multi-metal nanosheets array with enriched oxygen vacancies as efficient and stable bifunctional electrocatalysts for water splitting. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(12): 8919-8929.
- [121] Bick D S, Krebs T B, Kleimaier D, Zurhelle A F, Staikov G, Waser R, Valov I. Degradation kinetics during oxygen electrocatalysis on perovskite-based surfaces in alkaline media. *Langmuir*, 2018, 34(4): 1347-1352.
- [122] Yao Y, Hu S, Chen W, Li W X, Strasser P, Wu Y, Li Y, et al. Engineering the electronic structure of single atom Ru sites via compressive strain boosts acidic water oxidation electrocatalysis. *Nature Catalysis*, 2019, 2(4): 304-313.
- [123] Reier T, Oezaslan M, Strasser P. Electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt catalysts: A comparative study of nanoparticles and bulk materials. *ACS Catalysts*, 2012, 2(8): 1765-1772.
- [124] Sun H, Tung C W, Qiu Y, Zhang W, Wang Q, Li Z, Tang J, Chen H C, Wang C, Chen H M. Atomic metal-support interaction enables reconstruction-free dual-site electrocatalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(3): 1174-1186.
- [125] Reier T, Nong H N, Teschner D, Schlögl R, Strasser P. Electrocatalytic oxygen evolution reaction in acidic environments— reaction mechanisms and catalysts. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(1): 1601275.

- [126] Kuznetsov D A, Naeem M A, Kumar P V, Abdala P M, Fedorov A, Müller C R. Tailoring lattice oxygen binding in ruthenium pyrochlores to enhance oxygen evolution activity. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(17): 7883-7888.
- [127] Tian J, Hu Y, Lu W, et al. Dealloying of an amorphous TiCuRu alloy results in a nanostructured electrocatalyst for hydrogen evolution reaction[J]. *Carbon Energy*, 2023, e322.
- [128] Cui Z, Duan S, Yao S, et al. Investigation of the electrocatalytic activity of CuRu alloy and its mechanism for hydrogen evolution reaction[J]. *ChemElectroChem*, 2021, 8(4): 705-711.
- [129] Boiadjieva-Scherzer T, Kronberger H, Faflek G, et al. Hydrogen evolution reaction on electrodeposited Zn-Cr alloy coatings[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, 783: 68-75.
- [130] Shetty S, Hegde A C. Magnetically induced electrodeposition of Ni-Mo alloy for hydrogen evolution reaction[J]. *Electrocatalysis*, 2017, 8(3): 179-188.
- [131] Li H, Xu S, Wang M, et al. Computational design of (100) alloy surfaces for the hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(35): 17987-17997.
- [132] Blochl P E, Tong T, Fan K, et al. In situ of Ni-Mo bimetal sulfide hybrid as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution over a wide pH range[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(9) :6179-6187.
- [133] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [134] 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. *Advanced Materials*, 2018, 30(31): 1800676.
- [135] Wang Y, Xu C Q, Liu S J, et al. Three-dimensional open nano-netcage electrocatalysts for efficient pH-universal overall water splitting[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 4875.
- [136] Kwon I S, Kwak I H, Zewdie G M, et al. MoSe₂-VSe₂-NbSe₂ ternary alloy nanosheets

- to boost electrocatalytic hydrogen evolution reaction[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(41): 2205524.
- [137] Guan J, Duan Z, Zhang F, et al. Water oxidation on a mononuclear manganese heterogeneous catalyst[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(11): 870-877.
- [138] Cui X, Li W, Ryabchuk P, et al. Bridging homogeneous and heterogeneous catalysis by heterogeneous single-metal-site catalysts[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(6): 385-397.
- [139] Han J, Guan J. A macro library for monatomic catalysts[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2023, 44: 1-3.
- [140] Wang K, Xia M, Xiao T, et al. Metallurgically prepared NiCu alloys as cathode materials for hydrogen evolution reaction[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 186: 61-66.

攻读学位期间发表的学术论文、专利和获奖

一、论文

1. **Zhu Qishuai**, Wang Shunsheng, Kuai Long*, Cs-Ba-Ru/La₂O₃-MgO Catalysts from Microdrop-Confined Pyrolysis for Superior NH₃ Synthesis under Mild Conditions. Inorganic Chemistry. 2024, 63(42): 19864-19871.

二、专利

1. 蒯龙、汪顺生、陈昌雨、**朱其帅**，“一种花状原子级 Ru/MgO 高效合成氨催化剂及其制备方法”，授权，2024-05-10，授权专利号：ZL 202310739970.2

三、获奖

- 汪顺生、**朱其帅**，安徽工程大学专利大赛 2022 年优秀奖
- 朱其帅**、汪顺生、杨晓良、沈岁豹、傅锦杰、乔巧，安徽工程大学大学生创新大赛，2024，三等奖

致谢

光阴荏苒，三载倏忽而逝。忆昔初入安工程，犹在昨日。彼时怀揣鸿鹄之志，负笈而来，欲穷经史之奥，探天人之际。然学海无涯，常感力不从心，幸得恩师指点，同窗砥砺，方得渐入佳境。三载寒窗，夙兴夜寐，孜孜以求。或埋首典籍，或实验探究，或论文撰述，皆尽心竭力。其间虽有困顿挫折，然未尝轻言放弃。今回首往事，深感时光之匆匆，岁月之无情。然三载光阴，亦收获颇丰，学识渐长，心智日臻成熟。毕业在即，借此特向曾帮助我的人表达吾之最真挚的感谢。

首先，衷心感谢研究生导师蒯龙老师。蒯龙老师学识渊博，德被后生；循循善诱，诲人不倦，吾得以窥学术之堂奥，探真理之玄妙。自蒙教诲，如沐春风，获益良多。吾虽愚顿，然受教以来，亦感稍有进益。铭记研二尾声时，实验坎坷难进，终日愁容满面，幸得蒯龙老师指导，终渡难关。他说过这样的一段话，做人知足，心安身安；做事知不足，业精于勤；做学问不知足，方能登堂入室，窥天地之奥妙。这也将作为学生一辈子的座右铭。

感谢已毕业的师姐刘丽、项琳琳、师兄汪顺生对于我实验的启蒙，让我学习到做实验时应有的专注与认真。感谢杨老师、许雯丽、胡允芹对我实验上鼓励与帮助；感谢沈岁豹、傅锦杰、乔巧、徐妍等师弟师妹在实验过程中对于我的帮助。平生知心者，屈指能几人？感君一诺重，山岳亦为轻。感谢我的室友张峻彬、吴祥、丁雷、宋玉全、陆伟在三年研究生生活中带给我的欢声与笑语。

执子之手，与子偕老。特别的，感谢我的女朋友白馨琦，她的开导与鼓励是我坚持下来的动力，她的特殊给我研究生生活添加了别样的风采。

椿萱并茂恩难报，惟愿时光慢白头。最后，感谢我的父母，因为他们的理解与支持，让我的三年研究生生活可以全身心的投入学习中。

笔驻斯处，万绪萦怀，感谢所有三年来对我帮助过关心过我的人。