

钉基单原子和团簇催化剂用于电催化碱性析氢反应

代子若, 王海斌, 丛媛媛*

(兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 近年来, 单原子催化剂(SAC)因其原子利用率高, 金属负载量低而得到广泛研究。然而, 由于单原子表面自由能过高, 原子处在不稳定状态, 在合成或催化过程中易发生团聚, 对于碱性析氢反应(HER)的活性不是很高。但将单原子与具有不同活性位点的团簇结合起来一定程度上可突破SAC在反应中间体等方面的瓶颈。SAC和团簇催化剂相互竞争产生的协同效应可以显著提高催化剂的性能。我们针对钉基单原子和团簇催化剂在HER方面的研究进行了概述, 同时对碱性HER的机理进行简要分析, 最后提出了碱性HER Ru基催化剂面临的挑战。

关键词: 碱性析氢反应; 钉基电催化剂; 单原子和团簇

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

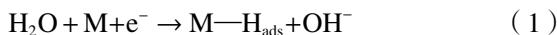
DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2024.05.007

随着全球工业化程度不断加深, 世界总能源需求预计将从2010年的16 TW增长到2030年的23 TW和2050年的30 TW^[1]。化石能源的消耗导致环境污染问题越发严重, 加之能源需求的增长和能源储量的下降, 迫切需要开发既高效又环保的新能源转换技术^[2]。为此, 可再生、稳定、环保、无害的能源转换和储存技术得以加速发展^[3-5]。氢能源因其能量密度高及无污染(燃烧产物为H₂O)被认为是一种有前途的绿色能源载体。目前已开发的几种生产绿氢的策略中, 光热催化水分解^[6-7]存在转化效率低的问题, 而甲烷水蒸气重整^[8]、生物质水蒸气重整^[9]和微生物催化脱氢^[10]等替代方法除了转化效率低还存在CO₂排量大的问题。相比之下, 通过电催化水裂解制氢具有显著优势, 可在适宜的温度和压力条件下产生高纯度的氢, 且避免了CO₂的排放。

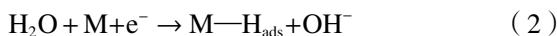
电化学水分解由HER和析氧反应(OER)两个半反应组成。在水分解过程中, 阳极的OER和阴极的HER分别析出O₂和H₂。反应在酸性和碱性环境中都可能发生。但在碱性环境中可以保护金属电极免受腐蚀, 是大规模工业应用的首选。然而, 碱性介质中的HER动力学比酸性介质低约2~3个数量级^[11]。碱性HER包括3个基本步骤^[12]: 第1步是Volmer反应, 其中1个电子(e⁻)在电极的活性位点(M)被水捕获, 产生吸附氢(H_{ads})(公式1)。这些吸附氢可以

通过两个不同的途径分别或同时结合成分子氢。在低H_{ads}覆盖下驱动的Heyrovsky反应涉及1个H_{ads}单元与1个H₂O分子的结合(公式2)。当催化剂上存在足够数量的H_{ads}时, Tafel反应就会进行, 并涉及两个H_{ads}的结合和催化剂表面H₂的后解吸(公式3)。

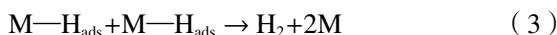
Volmer步骤—H₂O解离:



Heyrovsky步骤:



Tafel步骤—H₂O解离:



为了提高碱性电解制氢的效率并使其在经济上可行, 必须促进水的吸附/解离、H_{ads}的吸附以及H₂和OH⁻的解吸等^[13]。迄今为止, 铂(Pt)基催化剂表现出了最优越的HER性能, 但储量少和价格贵等因素极大地限制了它们的大规模商业应用^[14]。因Ru具有与Pt相似的物理和化学性质以及可调节的电子结构且成本较Pt低廉, Ru基材料作为潜在的替代品已被广泛研究^[15]。然而, Ru基催化剂在提高HER的内在活性方面仍面临重大挑战, 特别是Ru的高结合能在催化过程中会导致不可逆的团聚和结构坍塌^[16]。此外, Ru位点上的H吸附强度过强也阻碍了解吸步骤, 导致HER性能下降^[17]。

中国科学院大连化学物理研究所张涛、清华大

收稿日期: 2024-07-25; 修回日期: 2024-08-26。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No.22262018)(The National Natural Science Foundation of China(No.22262018))。

作者简介: 代子若(1999-), 女, 硕士研究生, 研究方向为电催化。E-mail: daiziruo0310@163.com(Dai Zi-ruo(1999-), female, master degree candidate, engaged in research of electrocatalysis. E-mail: daiziruo0310@163.com).

* 通信联系人, E-mail: congyuanyuan@lut.edu.cn.

学李隽及美国亚利桑那州立大学刘景月团队于2011年共同提出了“单原子催化剂”的概念。张涛团队^[18]首先通过共沉淀法合成了Pt₁/FeO_x催化剂，并观察到Pt单原子在载体FeO_x上的稳定存在，这归因于Pt—O—Fe键的形成。SAC的一个显著特点是金属以单原子的形式分散在载体中，每个单独的金属原子形成一个单独的催化活性中心暴露在催化剂表面，使原子利用率最大化^[19–20]。虽然单原子催化剂具有很高的原子利用率，但金属原子总是倾向于聚集形成晶体，这使得在单原子催化剂中提高金属负载量变得困难^[21]。此外，单原子催化剂在与特定金属态的多个原子或与金属-金属结合表面位点的反应中受到限制^[22]。

在团簇催化剂中，团簇内的所有原子都处于配位不饱和状态，与载体相互作用时转移更多的电荷，从而使金属带有更多的正电荷，实现更强的成键和活化^[23]。团簇具有较高的原子经济性和多个活性位点，可以改变反应物的吸附构型，进而改变反应机理。由此，团簇催化剂在能量转换和催化过程中变得越来越可行^[24]。但目前团簇催化剂的原子分布和原子构型本质上是不均匀的，决定催化剂反应活性和选择性的特定活性位点的几何形状和空间组装模式如果受到限制，催化剂的活性就会降低^[25]。但单原子和团簇之间的相互作用可以提高电催化应用的催化性能^[26]。因此，我们聚焦于同源和异源Ru基单原子及团簇催化剂用于提高碱性HER性能的策略。

1 同源钌基单原子和簇催化剂

同源催化剂是由具有相同金属元素的金属簇和单原子位组成的单原子和原子簇的均匀集成。即这两种活性物质含有相同的金属元素，但分散状态不同^[27]。

理论上原子利用率接近100%的SAC能够满足贵金属有效利用的需求，但多数已报道的催化剂性能还次于商业Pt/C。因此，在开发碱性HER的贵金属催化剂时应追求原子利用率和性能之间的平衡。如Zhu等^[28]在室温下通过便捷的阳离子交换反应，构建了具有双局部结构的负载Ru催化剂，其中非晶态氢氧化钌团簇与相邻的RuSACs被很好地分散并负载在层状钴酸钠(NaCoO₂)上。合成的单原子和团簇复合催化剂(Ru/NC)在10 mA·cm⁻²时，过电位为24 mV。其质量活度(在−0.2 V vs. RHE时为4.67 A·mg⁻¹)几乎是商用Pt/C(Pt载量为20%)的两倍，表明其具有巨大的实际应用潜力。

但由于缺乏阻止Ru原子聚集的约束力，很难

稳定催化剂中的Ru基团簇和单原子。Qian等^[29]设计了一种新的限域化学策略，以实现碳基质中的Ru单原子和簇修饰富氧空位ZnFe₂O_x作为低成本HER催化剂，其中富含缺陷的ZnFe₂O₄作为Zn基氧化物可以通过与O基团(Ru—O)的配位来稳定Ru单原子(图1(a))。理论模拟和实验结果表明，Ru簇与单原子之间形成竞争性配位对，参与氢的脱附过程，从而优化氢吸附的吉布斯自由能(ΔG_{H^*})，提高催化性能(图1(b)–(f))。在10 mA·cm⁻²电流密度下，Ru_{1,n}-ZnFe₂O_x-C的过电位分别为10.1和15.9 mV。

以上所提两种催化剂虽然性能优异但缺乏普适性。Cao等^[30]提出了一种通用、简便的室温浸渍策略，利用Ru-C₅单原子和氧化钌纳米团簇(≈ 1.5 nm)构建了Ru原子分散催化剂(Ru ADC)。合成步骤如图2(a)所示，这种简便的室温浸渍方法还可以扩展到制备Pt、Rh、Ir、Au、Mo等ADC，能够节省成本，促进未来ADC的实际应用。图2((b)–(e))为Ru ADC的电镜图，可清晰看到单原子和团簇的存在(红圈为单原子)。Ru ADC相对于Pt/C，有更低的过电位和更小的Tafel斜率(图2(f)–(g))。再结合图2((h)–(i))Ru-C₅单原子为水分子的有效捕获提供了空间，具有Ru-O₄构型的氧化钌纳米团簇与Ru-C₅单原子的耦合导致水分子中的键不对称地不稳定，有利于其解离成H和OH，由于单原子与亚纳米团簇之间的协同催化作用，其HER性能大幅度提高。

除以上几种负载Ru单原子和团簇的方法外，Gao等^[31]提出了一种铁诱导功能化策略，以空位和氧配位单原子铁位点(Fe-O₄)修饰的碳纳米管(CNT-V-Fe)作为载体负载Ru簇合物(CNT-V-Fe-Ru)，其HER活性得到了大幅度提高。

然而，上述大多数工作只能在小于200 mA·cm⁻²的有限电流密度下运行，这对实现高通量氢气生产是不利的。Yao等^[32]精心设计和制备了钌单原子与超细纳米团簇偶联在分级多孔氮掺杂碳(NMC-Ru_{SA+NC})上，首先采用软模板策略合成NMP，然后引入Ru³⁺，随后进行热还原，得到具有单Ru原子和超细Ru纳米团簇的NMC-Ru_{SA+NC}。如图3(a)–(b)和(d)所示，NMC-Ru_{SA+NC}样品的性能优于商业Pt/C及大多数催化剂。由图3((h)–(j))可观察到单原子与团簇共存(红圈为Ru单原子)。再结合图3((e)–(g))的理论计算表明，钌单原子与纳米团簇相互作用，产生强电子耦合效应，有利于实现水的快速解离和金属吸附物H*强度的优化。此外，分层多孔结构可以有效加快反应物的快速传输和H₂的及时去除，从

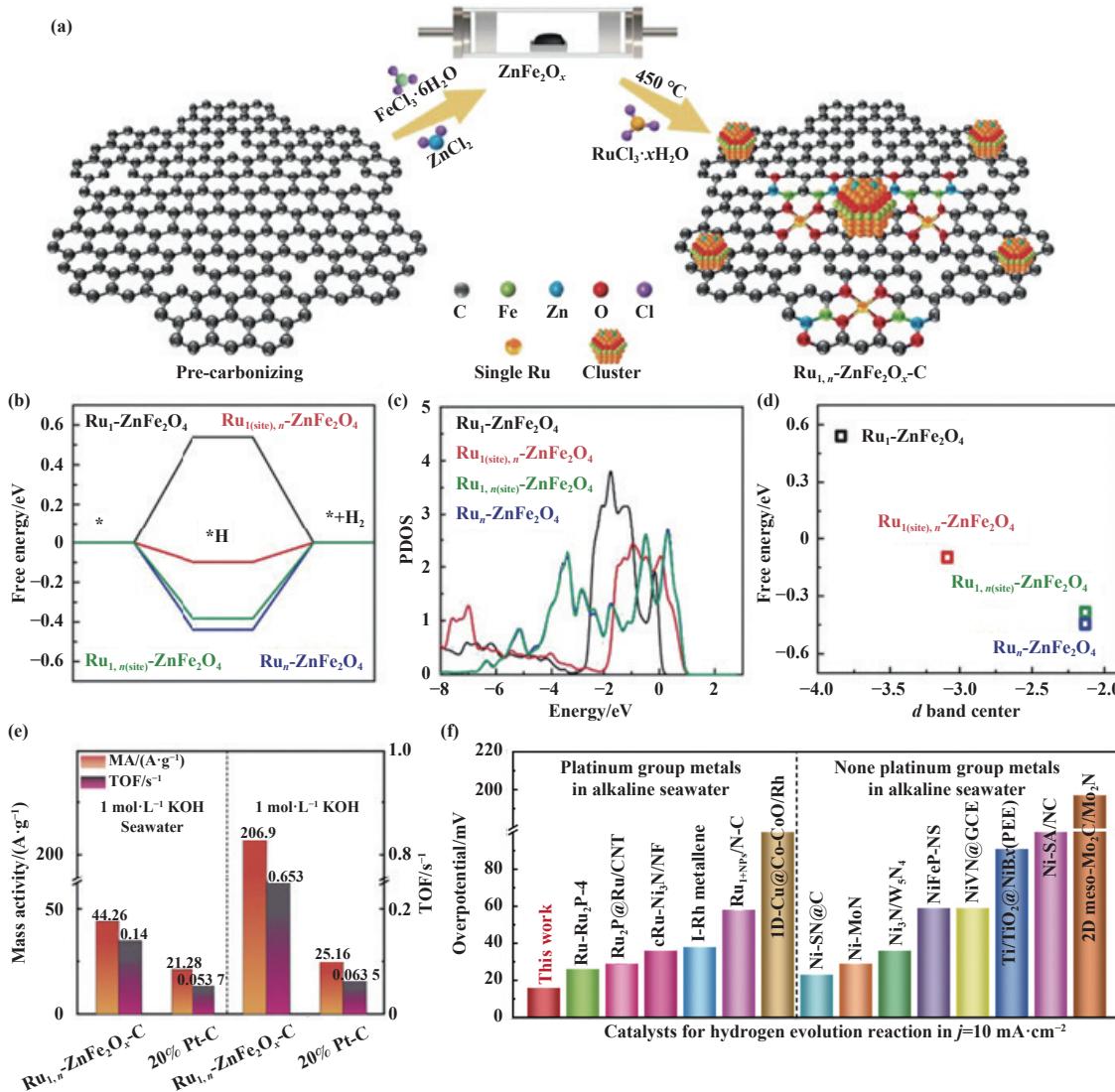


图 1 (a) $\text{Ru}_{1,n}\text{-ZnFe}_2\text{O}_x\text{-C}$ 催化剂合成示意图; (b) 自由能理论计算图; (c) PDOS 模拟图; (d) 催化剂 ΔG_{H^*} 和 d 带中心之间的线性图; (e) Ru/Pt 原子和质量活性的 TOF 曲线图以及 (f) 催化剂 HER 过电位对比图^[29]

Fig.1 (a) Schematic illustration of the preparation for $\text{Ru}_{1,n}\text{-ZnFe}_2\text{O}_x\text{-C}$; (b) Computed free energy diagram; (c) Calculated PDOS; (d) Linear relationship between ΔG_{H^*} and d band centers of catalysts; (e) TOF curves with respect to Ru or Pt atoms and mass activities and (f) Histograms of the overpotentials for HER^[29]

而使 NMC-Ru_{SA+NC} 在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 和 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H₂SO₄ 中, 在 $500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下, 分别具有 185 和 161 mV 超低过电位。

2 异源钌基单原子和簇催化剂

异源催化剂是单个原子和簇的异源整合, 其中单个原子和簇含有一种以上的金属元素。它由分散在同一衬底材料上的不同金属元素的团簇和单原子位^[27]。除了单一功能的催化剂(如 HER)外, 还有一些为多功能催化剂, 比如同时具有 HER、氢氧化(HOR)、氧析出(OER)、氧还原(ORR)中的两个至

多个功能的催化剂。在 2022 年, Zhang 等^[33]设计了 1 种独特的钌基催化剂, 由原子分散的铬与羟基团簇($\text{Ru}-\text{Cr}_1(\text{OH})_x$)协调锚定, 以加速 HOR 与 HER 动力学。我们围绕碱性 HER 展开综述, HOR 部分不做过多阐述。

在 2024 年, Zhang 等^[34]在氮掺杂碳纳米片(CN)上负载簇簇异质结构, 由结晶 Ru(*c*-Ru)簇和无定形 CrO_x(*a*-CrO_x)簇组成, 表示为 Ru-CrO_x@CN。重要的是, 由于强大的团簇相互作用(图 4(a)中黄色圆圈突出显示), 来自 Ru 团簇的 Ru 原子可以穿透界面进入 CrO_x。强的团簇相互作用和独特的互穿界

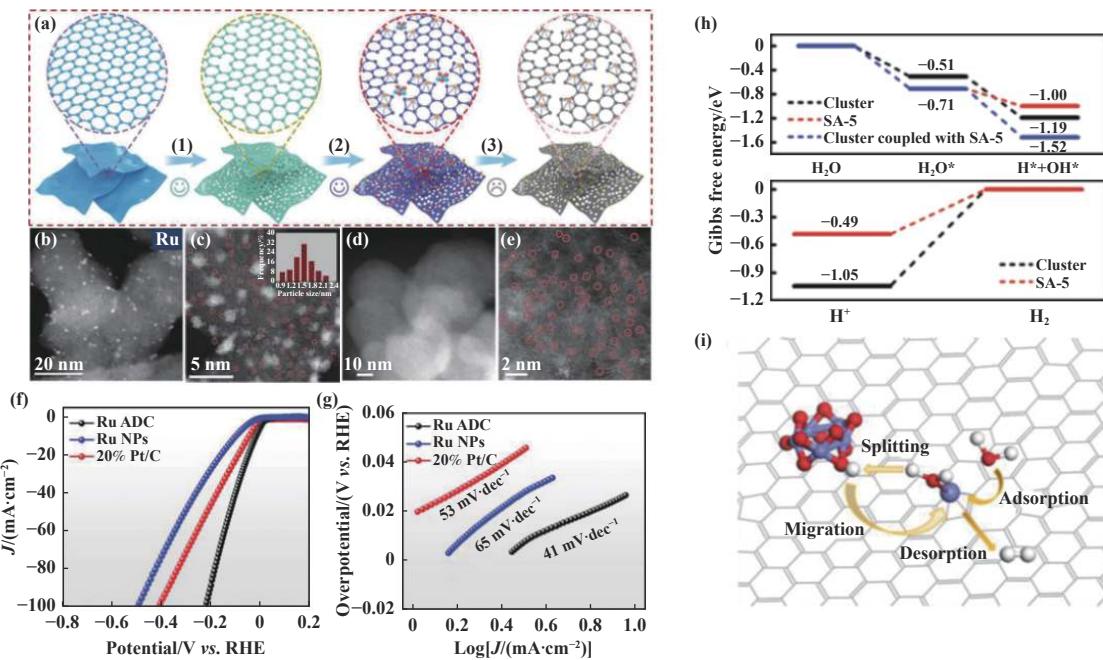


图2 (a) 催化剂合成路线; (b), (c) Ru ADC 的 AC-HAADF-TM 图; (d), (e) Ru SAC 的 AC-HAADF-TEM 图; (f) LSV 曲线;
(g) Tafel 曲线; (h) 自由能计算模拟图; (i) 协同催化碱性 HER 可能的路线图^[30]

Fig.2 (a) Synthesis route of catalysts; (b),(c) AC-HAADF-TEM images of Ru ADC; (d),(e) AC-HAADF-TEM images of Ru SAC;
(f) LSV curves for alkali HER; (g) Tafel plots of catalysts; (h) The free energy diagrams; (i) The schematic pathway
of the synergistic catalyzed alkaline HER^[30]

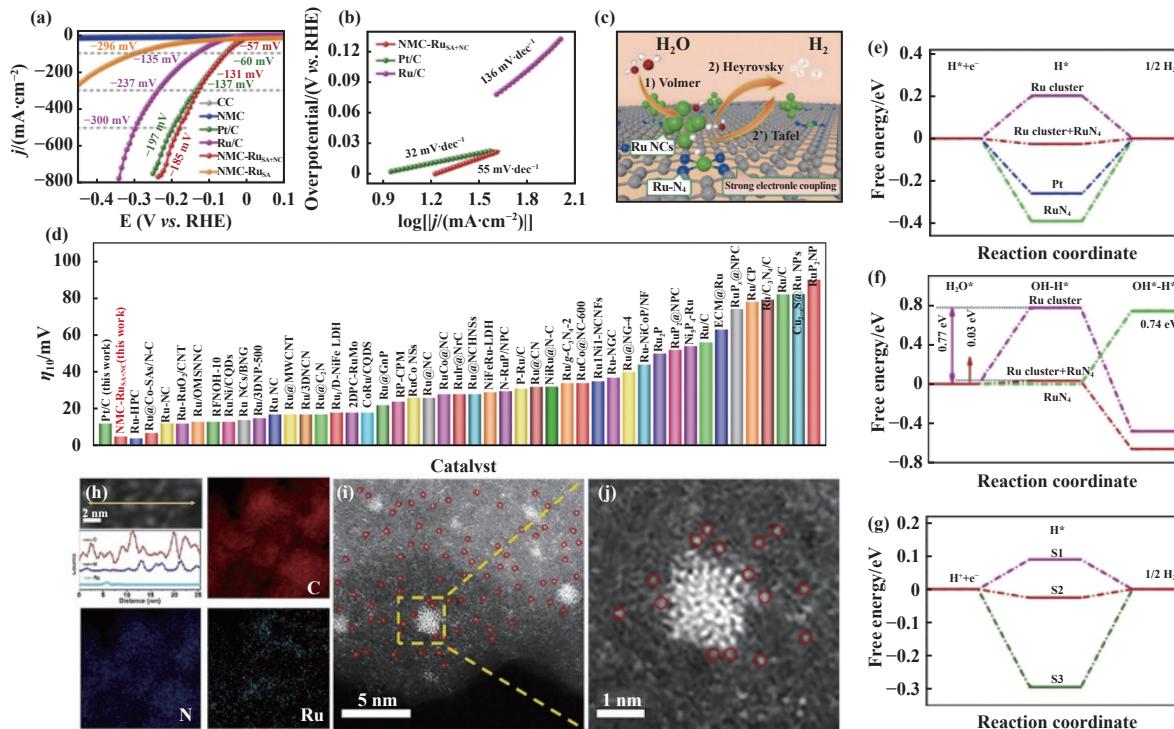


图3 (a) LSV 曲线; (b) Tafel 曲线; (c) HER 机制; (d) 催化剂过电位对比图; (e) 催化剂的 ΔG_{H^*} ; (f) H_2O 解离能计算; (g) Ru 活性位点的 ΔG_{H^*} ; (h) 催化剂元素 mapping 和 (i),(j) AC-HAADF-STEM 图^[32]

Fig.3 (a) LSV curves; (b) Tafel plots; (c) Possible HER mechanism; (d) Comparison of overpotentials; (e) Comparison of ΔG_{H^*} of HER; (f) The calculated energy barrier for water dissociation; (g) ΔG_{H^*} of possible Ru active sites; (h) Element mapping images and
(i), (j) AC-HAADF-STEM images of the NMC-RuSA+NC^[32]

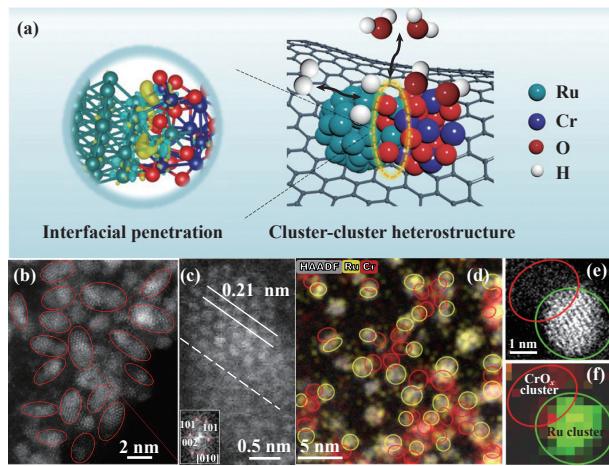


图 4 (a) Ru-CrO_x@CN 结构示意图; (b), (c), (d), (e), (f) 催化剂电镜图^[34]

Fig.4 (a) Structure illustration; (b), (c), (d), (e), (f)
AC-HAADF-STEM of Ru-CrO_x@CN^[34]

面在很大程度上改善了界面电荷的重新分配,使得反应中间体的吸附能得到优化。实验结果和DFT计算表明, Ru 渗透效应调控的 Ru—O—Cr 界面键显著提高了 HOR 和 HER 活性。独特的界面可以显著降低 H—OH 键断裂和形成的能垒,分别加速 HER 和 HOR 的水解离和形成。Ru-CrO_x@CN 达到 10 mA·cm⁻² 时过电位仅为 7.0 mV,远低于 Ru@CN (24 mV) 和 Pt/C(34 mV)。同时,过电位为 100 mV 时的质量活性 (23.0 A·mg⁻¹) 分别是 Ru@CN(10.7 A·mg⁻¹) 和 Pt/C(1.0 A·mg⁻¹) 的 2.1 倍和 23.0 倍。

与此类似的是, Zhao 等^[35]通过两步法合成 Ru@Cr-FeMOF 电催化剂。首先,选择泡沫镍作为衬底,将 Cr³⁺和 Fe³⁺与对苯二甲酸配位,得到掺 Cr 的 Fe MOF 衬底,记为 Cr-FeMOF/NF。随后,将合成的 Cr-FeMOF/NF 加入到含 Ru 盐的溶液中,通过二次

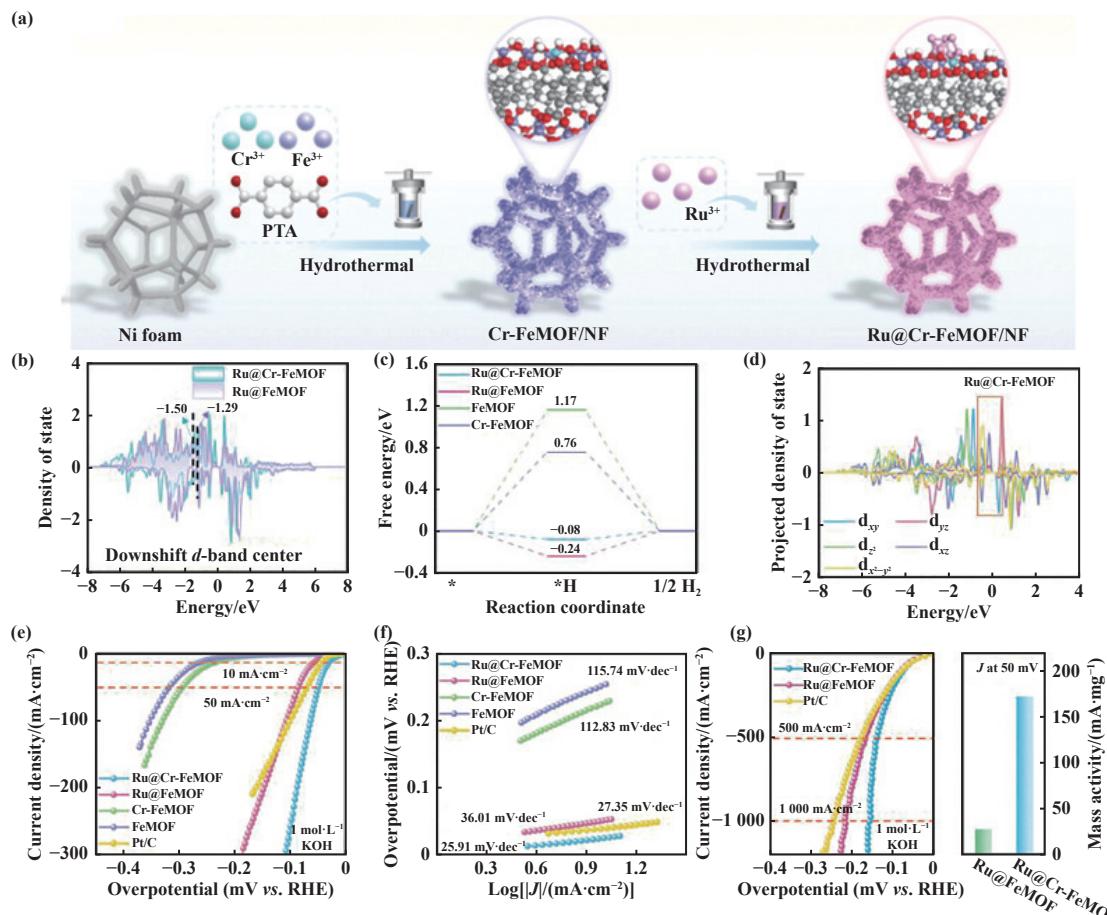


图 5 (a) Ru@Cr-FeMOF 制备示意图; (b) 态密度计算; (c) 自由能图; (d) Ru d 轨道的 PDOS 曲线; (e) LSV 曲线; (f) Tafel 曲线; (g) LSV 曲线和质量活度^[35]

Fig.5 (a) Schematic preparation of Ru@Cr-FeMOF; (b) The calculated density of states; (c) Free energy diagram of ΔG_{H^+} ; (d) PDOS curves of Ru d orbitals; (e) LSV polarization curve; (f) Tafel plots; (g) LSV polarization curves and mass activities^[35]

溶剂热反应在 Cr-FeMOF/NF 表面形成精细的纳米团簇, 最终产物记为 Ru@Cr-FeMOF(图 5(a)). 如图 5((b)–(d)) 的理论计算可知, d 带中心明显下移, 减弱了 Ru 对 H^* 的强吸附, 在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中 HER 反应活性为 $21 \text{ mV}@10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 优于商业 Pt/C(图 5(e)).

众所周知, Pt 基催化剂具有优异的性能, 但其储量少、价格贵, 故无法广泛应用. 利用痕量贵金属开发高活性、高稳定性的电催化剂用于 HER 是迫切需要的, 但仍具有挑战性. Chen 等^[36] 通过一步冷等离子体技术, 在商业乙炔黑(Acet)载体负载的超细钌纳米团簇上制备了原子分散的 Pt. Pt 含量为 0.47%(质量分数)的钌纳米团簇电催化剂 ($\text{Pt}_{0.47}\text{-Ru/Acet}$) 上的 Pt 单原子在所有 pH 下均表现出优异的 HER 活性, 在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH、 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 和 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS 中, 在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 分别实现了 17、28 和 8 mV 的超低过电位. 此外, 海水电解在

绿色氢的可再生生产领域也大有可为. Gu 等^[37] 用原子分散的非化学计量的 Cd_ySe_x 取代部分 Ru 原子, 可以在原位产生亚稳态对称性断裂的 Ru 团簇表面 ($\text{Ru}/\text{Cd}_y\text{Se}_x$) 和更多的原子空位, 调节了 Ru 原子的配位环境, 导致优化的 Ru—H 键和更多的 H 迁移通道. 与预期的一样, $\text{Ru}/\text{Cd}_{0.02}\text{Se}_4$ 在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时需要的过电位分别低至 4.2 和 6.3 mV, 在碱性和碱性海水中的转化频率 (TOF) 分别是 Ru/Se_x 的 8.1 倍和 9.6 倍, 优于 Pt/C 和迄今为止报道的大多数其他催化剂.

然而, 大多数已报道的催化剂在大电流密度下均会失活, 不满足工业条件. 为了突破这一瓶颈, Xu 等^[38] 通过引入异原子 P 的掺杂成功构建了具有“抗生长”的 Ru 基纳米团簇-单原子 (NC-SA) 催化剂, 这种独特的结构可以有效防止 Ru 团簇和单原子位点在电化学反应过程中的聚集 (图 6(a)). 基于密度泛函理论 (DFT) 发现, 与对比样相比, P/N 共掺杂

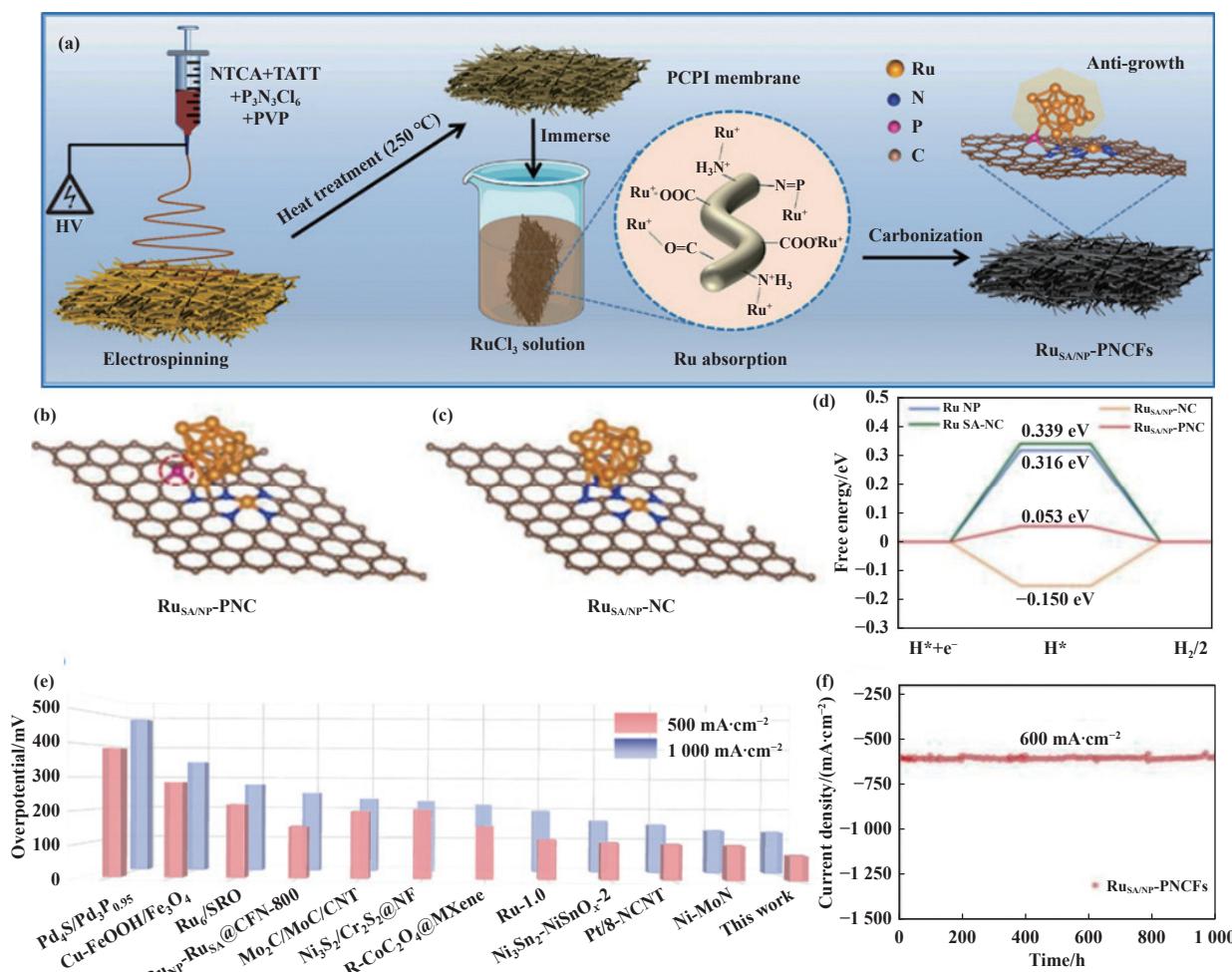


图 6 Ru_{SA/NP}-PNCFs: (a) 合成示意图; (b), (c), (d) 理论计算; (e) 过电位对比图; (f) 稳定性测试^[38]

Fig.6 Ru_{SA/NP}-PNCFs: (a) Schematic illustration; (b), (c), (d) Theoretical calculation; (e) Overpotential contrast; (f) Stability test^[38]

的Ru NC-SA系统表现出最佳的对氢吸附吉布斯自由能(0.053 eV)和水解离能垒(0.12 eV),说明该结构具有最佳的HER理论催化活性(图6(d)). P掺杂可以有效增强Ru团簇与碳基底之间的结合能以及Ru-N的轨道相互作用,从而Ru团簇和单原子位点的解离都显著增强,有效减缓金属位点在电化学反应过程中的聚集或脱落,提升催化剂的长期稳定性。如图6((e)-(f))所示,该催化剂在碱性环境中表现出卓越的电化学活性(8 mV vs. 10 mA·cm⁻²和132 mV vs. 1 000 mA·cm⁻²)及创记录的稳定性(100 000圈循环

仅有5 mV过电位增加;在600 mA·cm⁻²下,稳定运行1 000 h)。

为突出所述催化剂的优越性,我们列出表1以作对比。全表分为同源、异源Ru基单原子和团簇催化剂的HER性能,以及其他Ru基催化剂和非Ru基催化剂的HER性能。由表1可知,Ru基单原子和团簇催化剂的HER性能优于Pt基催化剂,且如前所述,前者在质量活性和经济效益上更有优势。此外,对比非Ru基催化剂和非贵金属催化剂,Ru基单原子和团簇催化剂的HER性能则更具优势。

表1 1.0 mol·L⁻¹ KOH中不同催化剂的HER性能

Table 1 HER properties of catalysts at 1.0 mol·L⁻¹ KOH

Type	Catalyst	^a η_{10} /mV	Tafel slope/(mV·dec ⁻¹)	Ref.
Homologous Ru single-atom and clusters	Au@Ru	67	114.8	[12]
	Ru/NC	24	29	[28]
	Ru _{1,y} -ZnFe ₂ O _x	10.1	22	[29]
	Ru ADC	18	41	[30]
	CNT-V-Fe-Ru	64	41	[31]
	NMC-Ru _{SA+NC}	5.0	55	[32]
Heterologous Ru single-atom and clusters	Ru-Cr ₁ (OH) _x	45	—	[33]
	Ru-CrO _x @CN	7.0	30.1	[34]
	Ru@Cr-FeMOF	21	36.01	[35]
	Pt _{0.47} -Ru/Acet	17	33.34	[36]
	Ru/Cd _{0.02} Se ₄	6.3	—	[37]
	Ru _{SA/NP} -PNCFs	8.0	21.7	[38]
Other Ru- and non-Ru-based catalysts	^b NiCe _M /NM	169	49	[39]
	Ru ₂ P/Ir ₂ P	23.2	30.7	[40]
	IrMo-CBC	12	28.06	[11]
	Pt-Ru/RuO ₂	18	18.5	[41]
	W/WO ₂	35	34	[42]
	Ru-V ₈ C ₇ /C	21	41	[43]
	CoFeW-LDH	41	35	[44]
	^c 20%Pt/C	30	28	[45]

a. η_{10} , potential vs. current density of 10 mA·cm⁻²; b. η_{500} , potential vs. current density of 500 mA·cm⁻²; c. Approximate value.

3 结论与展望

围绕电解水制氢中的半反应HER的反应机理和影响因素,概述了Ru基原子和团簇协同催化剂用于电催化碱性HER的研究进展。目前,此类催化

剂具有优异的性能,但还存在以下不足:单原子和团簇催化剂的竞争和协同机制尚不完全清楚。在反应过程中,单个原子和簇参与不同的反应途径,从而竞争活性位点,这种竞争会导致特定活性位点的堵塞或失活,从而影响反应的整体效率和选择性。相

反,单原子和团簇催化剂也可以利用各自在不同位置的优势,共同促进反应,通过协同作用增强催化效果;合成方法重复、冗杂,需探索更快捷、方便的合成方法。现有的方法大多为水热、浸渍、退火处理等,较新的合成方法为等离子喷涂和微波法等,还需进一步探索;大电流密度下催化剂失活,稳定性差,不适用于工业条件。

总的来说,Ru基碱性HER电催化剂的研究还停留在基础研究阶段,迫切需要开发合成方法简单且性能优异的催化剂用于工业级的电解水制氢。金属Ru作为Pt的一种很有前景的替代品,有望在HER电催化剂的大规模设计中得到广泛应用。

参考文献:

- [1] Lewis N S, Nocera D G. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization[J]. *P Natl A Sci USA*, 2006, **103**(43): 15729–15735.
- [2] Li F M, Xia C, Xia B Y. Exploration and insight of dynamic structure evolution for electrocatalysts[J]. *Acc Mater Res*, 2023, **4**(5): 427–437.
- [3] Zhang W, Chao Y, Zhang W, et al. Emerging dual-atomic-site catalysts for efficient energy catalysis[J]. *Adv Mater*, 2021, **33**(36): 2102576.
- [4] 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]. *Adv Energy Mater*, 2019, **9**(22): 1900624.
- [5] Chen R, Chen S, Wang L, et al. Nanoscale metal particle modified single-atom catalyst: Synthesis, characterization, and application[J]. *Adv Mater*, 2024, **36**(2): 2304713.
- [6] Zhao H, Yuan Z Y. Progress and perspectives for solar-driven water electrolysis to produce green hydrogen[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, **13**(16): 2300254.
- [7] Gopinath M, Marimuthu R. A review on solar energy-based indirect water-splitting methods for hydrogen generation[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2022, **47**(89): 37742–37759.
- [8] Wang H, Diao Y, Gao Z, et al. H₂ production from methane reforming over molybdenum carbide catalysts: From surface properties and reaction mechanism to catalyst development[J]. *ACS Catal*, 2022, **12**(24): 15501–15528.
- [9] Guo Heng-tao(郭恒涛), Wang Xue-tao(王学涛), Xing Li-li(邢利利), et al. Research advance in biomass steam catalytic reforming for hydrogen production(生物质水蒸气催化重整制氢研究进展)[J]. *Biomass Chem Eng(生物质化学工程)*, 2023, **57**(4): 60–70.
- [10] Chai Y, Lyu Z, Du H, et al. Recent progress on rational design of catalysts for fermentative hydrogen production[J]. *SusMat*, 2022, **2**(4): 392–410.
- [11] Xiao X, Li Z, Xiong Y, et al. IrMo nanocluster-doped porous carbon electrocatalysts derived from cucurbit [6] uril boost efficient alkaline hydrogen evolution[J]. *J Am Chem Soc*, 2023, **145**(30): 16548–16556.
- [12] Chen X, Wang X T, Le J B, et al. Revealing the role of interfacial water and key intermediates at ruthenium surfaces in the alkaline hydrogen evolution reaction[J]. *Nat Commun*, 2023, **14**(1): 5289.
- [13] Wang X, Long G, Liu B, et al. Rationally modulating the functions of Ni₃Sn₂-NiSnO_x nanocomposite electrocatalysts towards enhanced hydrogen evolution reaction[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, **62**(19): e202301562.
- [14] Yu X, Xu S, Wang Z, et al. An Mn-doped NiCoP flower-like structure as a highly efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in acidic and alkaline solutions with long duration[J]. *Nanoscale*, 2021, **13**(25): 11069–11076.
- [15] Gao T, Li X, Chen X, et al. Ultra-fast preparing carbon nanotube-supported trimetallic Ni, Ru, Fe heterostructures as robust bifunctional electrocatalysts for overall water splitting[J]. *Chem Eng J*, 2021, **424**: 130416.
- [16] Ding R, Lin L, Pei C, et al. Hierarchical architectures based on Ru nanoparticles/oxygen-rich-carbon nanotubes for efficient hydrogen evolution[J]. *Chem-Eur J*, 2021, **27**(43): 11150–11157.
- [17] Zheng J, Sheng W, Zhuang Z, et al. Universal dependence of hydrogen oxidation and evolution reaction activity of platinum-group metals on pH and hydrogen binding energy[J]. *Sci Adv*, 2016, **2**(3): e1501602.
- [18] Liang J, Yang X, Xu C, et al. Catalytic activities of single-atom catalysts for CO oxidation: Pt_y/FeO_x vs. Fe_y/FeO_x[J]. *Chin J Catal*, 2017, **38**(9): 1566–1573.
- [19] Feng D, Wang P, Qin R, et al. Flower-like amorphous MoO_{3-x} stabilized Ru single atoms for efficient overall water/seawater splitting[J]. *Adv Sci*, 2023, **10**(18): 2300342.
- [20] Liu X, Chen S, Wang H, et al. Lattice confined Ru single sites in hollow Co₉S₈ polyhedron triggering Co-S-Ru catalytic centers for rechargeable Zn-air battery[J]. *Nano Res*, 2023, **16**(5): 6701–6709.
- [21] Humayun M, Israr M, Khan A, et al. State-of-the-art

- single-atom catalysts in electrocatalysis: From fundamentals to applications[J]. *Nano Energy*, 2023, **113**: 108570.
- [22] Chen Y, Jiang B, Hao H, et al. Atomic-level regulation of cobalt single-atom nanozymes: Engineering high-efficiency catalase mimics[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2023, **62**(19): e202301879.
- [23] Tian C, Liu R, Zhang Y, et al. Ru-doped functional porous materials for electrocatalytic water splitting[J]. *Nano Res*, 2024, **17**(3): 982–1002.
- [24] Wei C, Xu W, Ji S, et al. Single-cluster electronics using metallic clusters: Fabrications, regulations, and applications[J]. *Nano Res*, 2024, **17**(1): 65–78.
- [25] Liu B, Yang H, Hu P, et al. Dimension engineering in noble-metal-based nanocatalysts[J]. *Catalysts*, 2024, **14**(1): 9.
- [26] Gao Y, Liu B, Wang D. Microenvironment engineering of single/dual-atom catalysts for electrocatalytic application[J]. *Adv Mater*, 2023, **35**(31): 2209654.
- [27] Liu L, Corma A. Bimetallic sites for catalysis: From binuclear metal sites to bimetallic nanoclusters and nanoparticles[J]. *Chem Rev*, 2023, **123**(8): 4855–4933.
- [28] Zhu Y, Fan K, Hsu C S, et al. Supported ruthenium single - atom and clustered catalysts outperform benchmark Pt for alkaline hydrogen evolution[J]. *Adv Mater*, 2023, **35**(35): 2301133.
- [29] Qian C, Shao W, Zhang X, et al. Competitive coordination-pairing between Ru clusters and single-atoms for efficient hydrogen evolution reaction in alkaline seawater[J]. *Small*, 2022, **18**(40): 2204155.
- [30] Cao D, Wang J, Xu H, et al. Construction of dual-site atomically dispersed electrocatalysts with Ru-C₅ single atoms and Ru-O₄ nanoclusters for accelerated alkali hydrogen evolution[J]. *Small*, 2021, **17**(31): 2101163.
- [31] Gao T, Tang X, Li X, et al. Understanding the atomic and defective interface effect on ruthenium clusters for the hydrogen evolution reaction[J]. *ACS Catal*, 2022, **13**(1): 49–59.
- [32] Yao H, Wang X, Li K, et al. Strong electronic coupling between ruthenium single atoms and ultrafine nanoclusters enables economical and effective hydrogen production[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2022, **312**: 121378.
- [33] Zhang B, Zhang B, Zhao G, et al. Atomically dispersed chromium coordinated with hydroxyl clusters enabling efficient hydrogen oxidation on ruthenium[J]. *Nat Commun*, 2022, **13**(1): 5894.
- [34] Zhang B, Wang J, Liu G, et al. A strongly coupled Ru-CrO_x cluster-cluster heterostructure for efficient alkaline hydrogen electrocatalysis[J]. *Nat Catal*, 2024, **7**(4): 441–451.
- [35] Zhao C, Wang J, Gao Y, et al. D-orbital manipulated Ru nanoclusters for high-efficiency overall water splitting at industrial-level current densities[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, **34**(7): 2307917.
- [36] Chen Y, Li J, Wang N, et al. Plasma-assisted highly dispersed Pt single atoms on Ru nanoclusters electrocatalyst for pH-universal hydrogen evolution[J]. *Chem Eng J*, 2022, **448**: 137611.
- [37] Gu X, Yu M, Chen S, et al. Coordination environment of Ru clusters with *in-situ* generated metastable symmetry-breaking centers for seawater electrolysis[J]. *Nano Energy*, 2022, **102**: 107656.
- [38] Xu Z, Zhu J, Shu Z, et al. Phosphorus-induced anti-growth of ruthenium clusters-single atoms for ultra-stable hydrogen evolution over 100, 000 cycles[J]. *Joule*, 2024, **8**(6): 1790–1803.
- [39] Wang A, Long G, Chen J, et al. Electrocatalysts with highly dispersed cerium in nickel matrix for hydrogen evolution in alkaline electrolyte[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, **14**(25): 2400647.
- [40] Hong Y, Jeong S, Seol J H, et al. Ru₂P/Ir₂P heterostructure promotes hydrogen spillover for efficient alkaline hydrogen evolution reaction[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, **14**(29): 2401426.
- [41] Zhu Y, Klingenhof M, Gao C, et al. Facilitating alkaline hydrogen evolution reaction on the hetero-interfaced Ru/RuO₂ through Pt single atoms doping[J]. *Nat Commun*, 2024, **15**(1): 1447.
- [42] Chen Z, Gong W, Wang J, et al. Metallic W/WO₂ solid-acid catalyst boosts hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte[J]. *Nat Commun*, 2023, **14**(1): 5363.
- [43] Long Y, Shen Y, Jiang P, et al. Ultrafine Ru nanoparticles stabilized by V₈C₇/C for enhanced hydrogen evolution reaction at all pH[J]. *Sci Bull*, 2024, **69**(6): 763–771.
- [44] Wang S, Wu J, Xu Y, et al. Boosting efficient alkaline hydrogen evolution reaction of CoFe-layered double hydroxides nanosheets via Co-coordination mechanism of W-doping and oxygen defect engineering[J]. *Small*, 2024, **20**(31): 2311221.
- [45] Tang C, Gan L, Zhang R, et al. Ternary Fe_xCo_{1-x}P nanowire array as a robust hydrogen evolution reaction electrocatalyst with Pt-like activity: Experimental and theoretical insight[J]. *Nano Lett*, 2016, **16**(10): 6617–6621.

Ru-based Single-atom and Cluster Catalysts for Alkaline Hydrogen Evolution Reaction

DAI Zi-ruo, WANG Hai-bin, CONG Yuan-yuan^{*}

(School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: In recent years, single-atom catalysts (SAC) have been widely studied because of their high atomic utilization and low metal loading. However, due to the high surface free energy of SAC, the atoms are in an unstable state and are easily to agglomerate during synthesis or catalysis process. The activity of ruthenium (Ru) SACs for alkaline hydrogen evolution reaction (HER) is not very high. Combining single atom and clusters with different active sites can break through the bottleneck of single atom catalysis in reaction intermediates to some extent. The synergistic competition effect between SAC and cluster catalyst can significantly improve catalyst performance. Herein, the research of ruthenium single atom and cluster catalysts on alkaline HER is reviewed, and the mechanism of alkaline HER is briefly described. Finally, the challenges faced by alkaline HER Ru-based catalysts are presented.

Key words: alkaline hydrogen evolution reaction; Ru-based electrocatalysts; single-atom and clusters