

文章编号:0253-2328(2025)03-0279-13

基于掺杂策略改性的RuO₂基催化电极的研究进展

张军军¹, 杜晓倩¹, 周轩宇¹, 李佩轩¹, 王虹艳¹, 石晨雨¹, 张鹏飞^{1,2}

(1. 宁夏大学 化学化工学院, 宁夏 银川 750021; 2. 上海交通大学 化学化工学院, 上海 200240)

摘要: 鉴于近年来在RuO₂基催化剂研究方面取得的多项突破, 总结通过掺杂策略提升RuO₂基催化剂性能的相关进展, 系统分析贵金属掺杂、稀土金属掺杂、非贵金属掺杂和非金属掺杂等对RuO₂基催化剂性能提升的内在机制, 并对RuO₂基催化剂的发展方向提出展望。研究结果在电驱动制氢领域, 特别是酸性电解水过程, 具有重要的参考价值。

关键词: 氢能; RuO₂; 掺杂; 电子结构; 质子交换膜(PEM)电解槽

分类号: (中图)TQ426

文献标志码: A

能源与环境压力促使人们不断寻求化石资源的替代物。随着光伏发电、风能发电等技术日趋成熟, 我国新能源装机数量不断被刷新, 但是由于新能源受到时间和空间的影响, 需要对新能源进行转化与利用^[1]。光伏发电过程中产生的低压电, 如果能被原地利用(通过电解水装置生产H₂), 是一种可行的消纳途径。同时, 产生的绿氢可被广泛用于交通运输、化工、医疗和农业等方面^[2](图1)。然而, 目前工业上使用的H₂只有4%左右来源于电解水, 其原因是电解水制H₂的成本, 与其他制H₂工艺相比较^[1-3]。目前, 中国市场成熟的电解水技术, 主要使用碱性电解水装置, 虽具有很多优点, 但仍存在启停复杂、电流密度和能量转换效率低等不足。质子交换膜(proton exchange membrane, PEM)电解槽的结构紧凑, 响应速率快, 但由于使用贵金属(Pt-C, RuO₂, IrO₂)基催化剂^[3-6], 实验成本较高。研究者通过各种各样的策略, 尝试在降低贵金属催化剂用量的同时, 提升催化剂的性能, 并取得了一系列研究进展。文中对通过掺杂策略改性的RuO₂基催化剂的研究进展进行系统总结, 对该类催化剂的性能调控掺杂策略进行分类归纳, 并深入探究在催化过程中掺杂策略引起催化性能提升的构效关系。同时, 对RuO₂基催化剂的研究与发展方向提出展望。

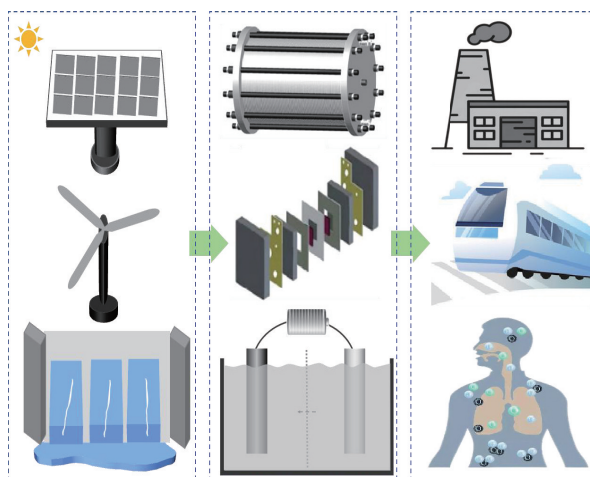


图1 基于新能源驱动的制氢及其应用

1 电解水原理

电催化过程包含物质传输和电子传输^[4], 同时优化物质传输和电子传输, 可保证物质传输和电子传输平衡, 进而提升反应效率^[5]。研究者采取多种策略对催化剂进行性能改进, 包括金属性、共价性、氧化态、异质复合、缺陷形貌和浸润性等多种调控手段^[6]。通过这些策略, 可从催化位点数量和单个位点催化功效(位点质量)等方面提升催化剂的性能(图2)。

收稿日期: 2025-02-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22469018); 宁夏自然科学基金资助项目(2024AAC05028); 宁夏教育厅高等学校科研基金资助项目(NYG2024021)

作者简介: 张军军(1988—), 男, 副教授, 博士研究生导师, 主要从事能源相关催化研究, (电子信箱)zhangjj089@nxu.edu.cn。

引用格式: 张军军, 杜晓倩, 周轩宇, 等. 基于掺杂策略改性的RuO₂基催化电极的研究进展[J]. 宁夏大学学报(自然科学版中英文), 2025, 46(3): 279-291, 316.



图 2 电催化剂问题本质、调控策略和最终目标

电解水过程是指在电压驱动下,电解液中的 H_2O 分解产生 O_2 和 H_2 的过程。在电解水过程中,阳极发生氧化反应,反应过程涉及多个电子和质子的转移,该反应是电解反应的速率控制步骤;阴极发生还原反应,两个氢离子得到电子生成 H_2 。电解水析氢步骤包含 Volmer 反应(电化学吸附)、Tafel 反应(复合脱附)及 Heyrovsky 反应(电化学脱附)等过程。在酸性 Volmer 反应过程中,氢离子接受电子生成吸附态氢原子,这是整个析氢过程的开始,该反应速率通常取决于电极材料的性质及表面状态等因素。Tafel 反应是指两个吸附态的氢原子结合形成 H_2 ,并从电极表面脱附的反应,该反应速率与电极表面吸附氢原子的覆盖度等因素有关^[7-9]。Heyrovsky 反应是指吸附态的氢原子与溶液中的氢离子结合,并同时接受一个电子,进而产生 H_2 的反应。然而在碱性介质中,析氢反应的起始物质是 H_2O ,而非氢离子。因此,在碱性条件下, H_2O 先在催化剂表面发生解离吸附产生氢离子和氢氧根离子等,以为后续反应进行提供中间体。相比析氢反应,析氧反应过程要复杂得多,涉及的催化机制也较多。目前,成熟的析氧机制有吸附体演化机制(adsorbate evolution mechanism, AEM)、晶格氧参与机制(lattice oxygen oxidation mechanism, LOM)、氧化路径机制(oxide pathway mechanism, OPM)等^[10]。

2 掺杂策略调控 RuO_2 基催化剂

电解水过程中,通常使用高效催化剂来降低反应过程的反应能垒^[11]。 IrO_2 , RuO_2 是酸性介质中最常用的析氧端催化剂,其不但成本高,且在运行条件下可能发生表面溶解和过度氧化等情况,从而导

致该类催化剂的催化活性持续降低^[12-15]。对该类催化剂的本征活性和活性位点数量等进行调控,可提升该类催化剂的性能(特别是稳定性),这对电解水制氢行业的降本增效有重要意义。

对 IrO_2 , RuO_2 等催化剂性能调控的策略主要有 4 种:(1)对该类催化剂的形貌、晶界或缺陷等进行调控,此过程不涉及掺杂和异质结引入;(2)通过引入金属或者非金属离子等,调控该类催化剂的性能;(3)通过引入其他催化剂构建异质结(复合催化剂),进而调控复合催化剂的界面特性,从而提升复合催化剂在电极表面的催化性能;(4)多因素多策略调控催化剂性能,即在一种催化剂中同时使用多种调控策略,通过多策略协同作用来调节催化剂的性能。文中主要针对第二种策略分析,对贵金属掺杂、稀土掺杂、非贵金属掺杂、非金属掺杂、双金属掺杂、金属-非金属协同掺杂和多金属掺杂等进行系统阐述。大量的研究结果显示,掺杂的金属和非金属对催化剂中过渡金属的 d 带中心能量、配位环境、金属-氧键的键长、缺陷水平和晶格氧的稳定等具有重要影响^[16-40]。

2.1 贵金属掺杂

将 Pt, Ir 等引入 RuO_2 催化剂,对调控 RuO_2 基催化剂的电子结构和稳定性具有重要意义。研究结果显示,在 RuO_2 催化剂空心球中引入单位点 Pt 物种,制备出的具有间隙 C 原子的单位点 Pt 掺杂 RuO_2 空心纳米球(SS Pt- RuO_2 HNSs)催化剂,表现出高的析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)与析氧反应(oxygen evolution reaction, OER)活性(图 3(a)~(b))^[12]。在酸性环境中,SS Pt- RuO_2 HNSs 只需要 228 mV 过电势就可以产生 10 mA/cm^2 的输出电流,电极极化过程的塔菲尔斜率为 51 mV/dec ,低于商业 RuO_2 催化剂。进一步的研究结果显示,该催化剂中存在的间隙 C 原子,可增大催化剂中金属-氧键(Ru-O , Pt-O 键)的键长,而单位点 Pt 能影响催化剂的电子结构,降低反应能垒(使限制反应速率步骤的反应能垒从 2.020 eV 降至 1.738 eV),提高 O^* 中间体的解离能(引入 Pt 后解离能增加 1.22 eV)(图 3(c))^[12]。在上述掺杂单位点贵金属策略基础上,Zhu 等^[13]在 Ru-RuO_2 异质结中引入单原子 Pt 位点,大大提升了 RuO_2 基催化剂在碱性条件下的制氢能力。由于 Pt 单原子的引入, RuO_2 基催化反应的塔菲尔斜率从 55.0 mV/dec 降至 18.5 mV/dec 。一系列的实验与理论计算结果显示, RuO_2 基催化剂中的 RuO_2 加速了水的解离,而 Pt 单原子和 Ru 金属位点可以协同加快 H^+ 结合步

骤^[13]。Savinova等^[14]使用近环境压力 X-射线光电子能谱 (near ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy, NAP-XPS), 分别原位监测含有 RuO₂、双金属氧化物 (Ir_{0.7}Ru_{0.3}O₂) 的阳极膜电极组件在水分解过程中的表面状态, 发现 Ir 保护下的 Ru 可

形成稳定的水合 Ru(IV) 氧化物, 使双金属氧化物电极具有较强的耐腐蚀性。同时发现, 催化剂表面上的 Ru(VIII) 中间体促进了水分解反应进行^[14]。Park等^[15]将 Ir 原子引入 RuO₂ 催化剂, 发现 Ir 发挥了稳定 Ru 中心和使活性 Ir 位点参与催化的双重作用。

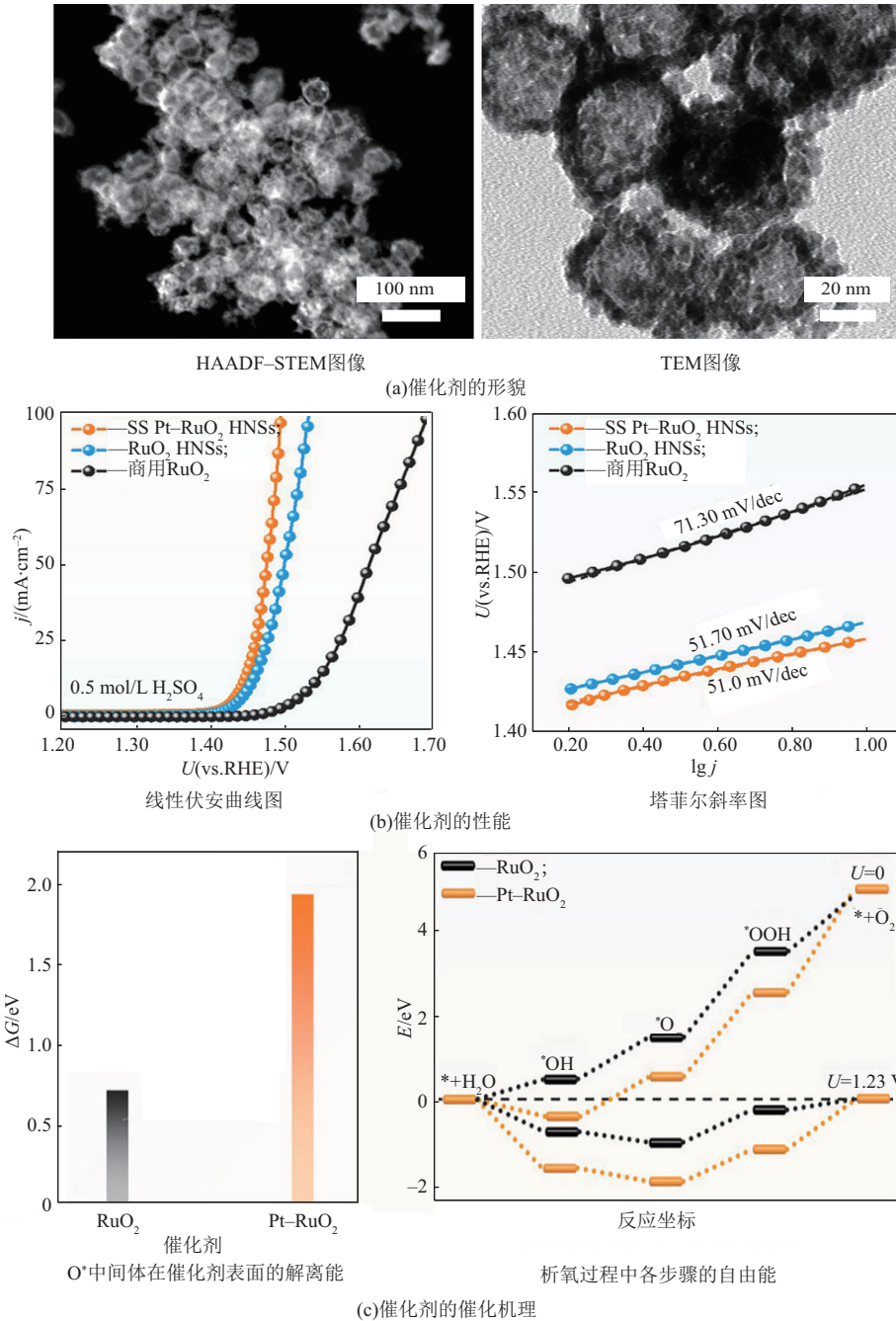


图 3 贵金属 Pt 掺杂的 RuO₂ 基催化剂的形貌、性能和机理^[12]

原位 X-射线吸收近边结构 (*in-situ* X-ray absorption near edge structure, *in-situ* XANES) 的分析结果和理论计算结果显示, 共存金属 (Ru, Ir) 活性位点的协同作用, 可优化氧中间体结合能和稳定 Ru 位点。(RuIr)₂ 催化剂主要通过 AEM 路径发挥作用, 进而提高晶格氧的稳定性。在 RuO₂ 催

化剂中引入 Pt, Ir 等贵金属, 显著调控了催化剂的电子结构和催化反应微环境, 掺杂剂和 Ru 之间的协同作用是降低催化过程中限制反应速率步骤反应能垒的关键。同时, 为了降低催化剂的制备成本, 贵金属催化剂一般以单原子形式引入 RuO₂ 催化剂^[12-15]。

2.2 稀土离子掺杂

稀土离子具有丰富的4f轨道电子结构,常被掺杂于催化剂,以调控催化剂的性能^[16-17]。Li等^[16]通过理论计算研究稀土(La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu等)离子掺杂引起的RuO₂基催化剂的能量变化。理论计算结果显示,在几种稀土离子掺杂的RuO₂基催化剂中,La-RuO₂,RuO₂的能量差距最小,表明La-RuO₂催化剂最容易形成。由于半径与电负性差异,La原子引发RuO₂中晶格膨胀,使在La位点附近的Ru原子上电荷被重排与优化,进而使制备出的La_{0.1}Ru_{0.9}O₂催化剂在10 mA/cm²电流下输出的过电位达188 mV。氧同位素标记示踪研究(对电解液进行标记)的结果显示,³⁶O₂信号最强,³²O₂信号可忽略,说明反应过程中产生的O₂并非来源于催化剂中的晶格氧,而是来源于电解液中水产生的O₂,表明催化过程沿AEM路径进行(图4(a))。理论计算结果显示,加入少量La,降低了Ru的d带中心能量,进而降低了限制反应速率步骤

的反应能垒(反应能垒从掺杂前的1.998 eV降至掺杂后的1.802 eV)。同时,O₂的吸附能也从-1.539 eV变为-1.077 eV(图4(b))^[16]。Li等^[17]将稀土Nd引入RuO₂催化剂,在Nd的最佳掺杂量(质量分数)为10%时,RuO₂基催化剂在酸性介质中产生10 mA/cm²电流、211 mV过电势,过电势高于La掺杂的。该反应的塔菲尔斜率,相比未掺杂的RuO₂催化剂,从63 mV/dec降至50 mV/dec。掺杂稀土Nd,导致RuO₂基催化剂中Ru的d带中心能量适当降低,平衡了相关氧中间体的吸附解析能。同时,在掺杂催化剂中发现更多4价态的Ru物种,这些Ru物种抑制了活性金属溶解,使掺杂催化剂展现出较好的稳定性。综上所述,掺杂稀土金属元素,可调控RuO₂基催化剂中Ru的d带中心能量、反应能垒和金属中心的价态等,对提升RuO₂基催化剂的活性和稳定性起到非常重要的作用。同时,稀土金属元素的引入量较低能大大提升RuO₂基催化剂的稳定性^[16-17]。

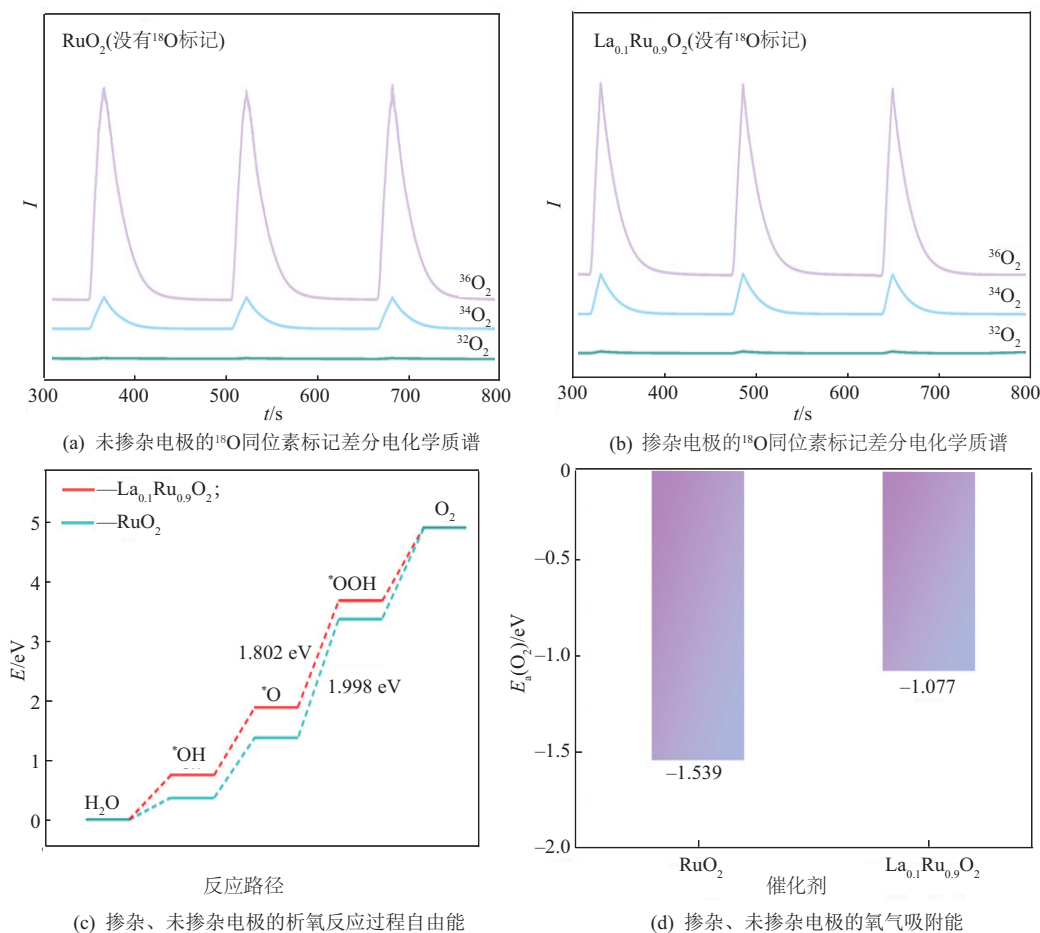


图4 稀土金属La掺杂的RuO₂基催化剂的性能提升机制^[16]

2.3 非贵金属掺杂

近年来,有关非贵金属掺杂提升RuO₂基催化剂性能的研究越来越多。相比贵金属,非贵金属

储量丰富、价格更低,可进一步降低催化反应的成本。同时,对比发现,一些非贵金属掺杂对RuO₂基催化剂性能的提升效果甚至超过贵金属^[12-45]。

研究结果显示,将Cu, Fe, Co, Ni, Li, In, Ti, Ta等金属引入RuO₂催化剂,可提升RuO₂基催化剂的活性和稳定性^[18, 20, 23, 33-34, 45](图5)。此外,研究者还研究掺杂Mo, Zn, Mn, Cr, Sr, Ca, Pb,

Bi, Ga, W等金属对RuO₂基催化剂催化性能的影响。这些研究对系统掌握通过非贵金属引入提升RuO₂基催化剂在酸性条件下的催化性能具有重要意义^[18-45]。

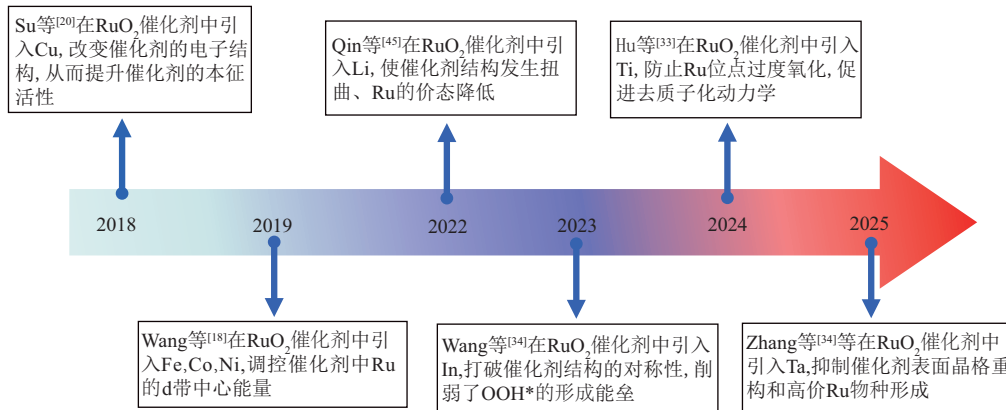


图5 非贵金属掺杂的RuO₂基催化剂的代表性研究

在电催化过程中,Fe, Co, Ni等是最常见的掺杂金属。Wang等^[18]将Fe, Co, Ni等分别掺入RuO₂纳米线催化剂,得到表面具有丰富缺陷的网状结构催化剂。在上述3种掺杂金属的RuO₂基催化剂中,Co掺杂的RuO₂基催化剂具有最佳OER性能。但在HER过程中,Ni掺杂的RuO₂基催化剂具有最强催化活性。第一性原理计算结果显示,掺杂过渡金属,可对催化剂中过渡金属的d带中心能量起到优化作用,从而调控中间体的吸附自由能。Zhang等^[19]采用浸渍煅烧法制备Mo-RuO₂球形催化剂。当Mo的掺杂质量分数为15%时,该催化剂在酸性条件下表现出高性能,即在147 mV过电势下可产生10 mA/cm²的输出电流。催化剂性能的提升,主要是由于大比表面积介孔球形结构、互通介孔框架结构和掺杂Mo导致Ru活性中心电子结构改变。Su等^[20]采用离子交换法与煅烧法,制备出Cu掺杂的中空多孔多面体结构RuO₂基催化剂。实验结果显示,高指数面上高度不饱和的Ru位点被逐渐氧化,降低了反应决速步骤的反应能垒。加入的Cu还可改变RuO₂基催化剂的电子结构,增强RuO₂基催化剂的本征活性。当然,掺杂的Cu在优化RuO₂基催化剂形貌中同样发挥了积极作用^[21]。

Ta具有出色的化学稳定性和耐腐蚀性,在催化领域被广泛应用。Wang等^[22]在RuO₂催化剂中引入Ta单原子构建Ru-O-Ta不对称活性单元,Ta的引入引起显著的拉伸应变,调控了Ru位点的d带中心能量、降低了金属-氧键的共价性,最终使氧中间体的吸附能得到优化。电子通过氧桥从Ta转移到Ru,稳定了催化剂活性位点的结构。同时,引入的Ta-

O键具有强的耐腐蚀性,对催化剂稳定性的提升具有显著作用。同样,Zhang等^[23]制备出Ta掺杂的RuO₂基催化剂,有效解决了催化剂溶出、重构问题,增强了催化剂的固有活性。在1.0 A/cm²大电流密度下运行2 800 h后,该催化剂的性能几乎没有衰减。将Ta掺入NiFe-LDH, IrO_x, Co₃O₄等催化剂,均能提升电解水中催化剂的性能,证明金属Ta在电解水制氢催化过程中发挥了积极作用^[24-26]。

过渡金属Mn具有丰富的可变价态,在电池、化工和电子等领域被广泛使用^[27-32]。Xiao等^[27]通过热推动的快速固相转化法,将Ru-Mn合金转变为Mn-RuO₂纳米线催化剂,产生的扭曲结构催化剂中存在的交替压缩和拉伸应力,激活了Ru-O-Mn位点的活性。同时,原子级应变波通过吸附金属位点的氧离子填充空位,触发Ru-O-Mn位点再生。掺杂Mn的研究还有很多。例如,Xu等^[28]制备的Ru_{0.1}Mn_{0.9}O_x催化剂在酸性海水电解过程中展现出高活性。研究结果显示,与含氯体系不同,*Cl优先占据Ru位点,使催化剂的析氧活性位点转移至Mn,抑制Ru位点上晶格氧的消耗和金属的溶解。激活的Mn位点能高效吸附OH*中间体,改善催化过程的微环境。在此基础上,Li等^[29]通过静电纺丝和煅烧相结合的方法,制备出Mn掺杂的RuO₂纳米纤维状催化剂。掺杂Mn,调节了催化剂的电子结构,减弱了O-H键的强度。同时,p-d轨道重叠程度加强,使轨道更靠近费米能级,降低了O*中间体的吸附强度。以上研究都是掺杂Mn,但是制备出的催化剂的结构和掺杂引起的效果存在差异,说明电催化过程受多因素影响^[27-29]。

在掺杂 Mn 的基础上,引入无定型结构,可制备出多孔富非晶结构的 A-RuMnO_x 气凝胶催化剂。研究结果显示,非晶结构削弱了 Ru—O 共价键的强度,抑制了晶格氧的氧化^[30]。另一方面,掺杂与非晶相策略结合,使金属 Ru 位点的电子结构得到优化,进而降低速率控制步骤 O[•]→OOH[•](AEM 机制)的反应能垒。Li 等^[31]的研究结果显示,当 Mn 的掺杂质量分数为 52% 时,掺杂催化剂优先经过 AEM 机制反应。Jun 等^[32]合成出掺杂 Mn, Ru 的金红石相 MnRu 固溶体氧化物(Mn_xRu_{1-x}O₂)催化剂,研究 Mn 掺杂对该催化剂的催化活性与稳定性的影响,发现掺杂一定质量的 Mn 会提高 Ru—O 共价键的强度,并将 OER 机制从 AEM 机制转变为 LOM 机制。Mn 的掺杂质量过高,会导致强的 LOM 机制,进而产生氧空位和金属溶解等现象,表明掺杂一定质量的 Mn 会影响催化剂的稳定性和催化反应机制。

掺入在光催化领域被广泛使用的过渡金属(Ti, In, Zn, Bi 等),也可提升 RuO₂ 基催化剂的电解水性能。Hu 等^[33]制备出一种 RuTiO_x 固溶体催化剂,该催化剂中的桥连氧作为质子受体,能够加速去质子化过程。AEM 机制中的去质子化过程,提升了催化剂的活性和稳定性(催化剂在 50 mA/cm² 下可稳定运行 1 400 h)。Wang 等^[34]通过离子吸附方法,在石墨烯表面负载超细 In 掺杂的 RuO₂ 纳米颗粒催化剂。实验结果显示,引入的 In 成分,破坏了 Ru—O—Ru 单元的对称性结构,调控了该催化剂的电子环境和局部金属—氧键的强度。该催化剂具有较高活性,主要是因为 In 掺杂稳定了 Ru—O 键和与不对称 Ru—O—In 结构中活性位点的协同作用。Ge 等^[35]采用煅烧法结合酸刻蚀方法,在 RuO₂ 催化剂中引入 Zn,制备出缺陷丰富的 RuO₂ 纳米晶体催化剂。掺杂 Zn,有效缩小了 RuO₂ 基催化剂的尺寸,增大了 RuO₂ 基催化剂的电化学活性比表面积。同时,丰富的缺陷结构提升了 RuO₂ 基催化剂的内在活性。理论计算结果显示,缺陷结构可改变五配位 Ru 原子的电子结构,进而提升 RuO₂ 基催化剂的本征活性。Chen 等^[36]将 Bi 引入 RuO₂ 催化剂,发现 Bi 不仅可以降低速率控制步骤的反应能垒,还能向 Ru 位点转移电子,并抑制 Ru 位点过度氧化。制备出的 RuO₂ 基催化剂表现出高的活性和稳定性,在 100 mA/cm² 下可稳定运行 300 h,而商业 RuO₂ 催化剂在 25 h 内就基本失去高活性。同时,掺入 Bi 的 RuO₂ 基催化剂通过 AEM 机制电解水,提升了电解反应的稳定性。Yang 等^[37]通过晶相工程,将 Bi 掺入金红石型 RuO₂ 纳米晶体,得到 Bi—RuO₂ 单原子合金氧化物(SAAO)催化剂。实验结果显示,引入

Bi,促使 Ru 价态升高,使 SAAO 催化剂中产生更多的氧缺陷,这些变化增加了 SAAO 催化剂在 AEM 机制中的稳定性。

为进一步提升 RuO₂ 基催化剂的稳定性,研究者将 Cr, Pb, Ga, Sn 等引入 RuO₂ 催化剂。Shen 等^[38]设计一种 Cr 掺杂的 Cr_{0.2}Ru_{0.8}O_{2-x} 催化剂,发现 Cr 掺杂和氧缺陷协同作用,引发的掺杂位点介导羟基溢流反应机制,即从掺杂位点到金属位点的羟基溢流,有效降低了 OOH[•]→O₂ 过程的反应能垒。同时,掺杂剂和缺陷对 Ru—O—Cr 单元中表面 Ru 和晶格氧的稳定具有积极作用。Zhou 等^[39]在 RuO₂ 催化剂中引入耐酸性 Pb,有效缩短了氧的移动距离,降低了晶格氧的反应性,提升了 RuO₂ 基催化剂的稳定性。所制备的 RuO₂ 基催化剂在酸性电解液中可稳定运行 1 100 h 以上,并表现出低的降解效率。理论和实验结果显示,由于轨道之间的杂化(6s-2p-4d),金属—氧键的共价性降低,增大了晶格氧的损失能。同时,掺杂 Pb 也可抑制 Ru 的过度氧化。Wu 等^[40]将一系列 p 区金属(Ga, In, Sn)掺入 RuO₂ 催化剂,通过引入金属元素改变催化剂的电子结构和金属—氧键的作用,提升酸性条件下 RuO₂ 基催化剂的性能。原位光谱学表征结果显示,在优化的氢键网络连通性下,掺杂创造的连续界面自由水富集的局部微环境,导致双电层中的电子转移效率加快,降低了水解离的反应能垒。

碱土金属在 RuO₂ 基催化剂性能提升方面发挥了积极作用,在稳定氧阴离子和制造缺陷等方面也有重要作用。Xue 等^[41]利用 Ba 锚定的硫酸盐保护 RuO₂ 基催化剂中晶格氧,同时掺杂 W,以降低水氧化过程的过电位。制备出的 RuO₂ 基催化剂不仅能加速水的解离,也表现出较强的稳定性,即在催化反应中可以稳定运行 1 000 h。An 等^[42]在 RuO₂ 催化剂中引入 Sr(最佳掺杂质量分数为 10%),有效调控了 RuO₂ 基催化剂的氧化态和氧空位,使 RuO₂ 基催化剂产生较多的 Ru⁴⁺ 物种。实验和理论研究结果显示,产生的氧缺陷可抑制 Ru 的过度氧化,从而提升 RuO₂ 基催化剂的稳定性(催化剂在 10 mA/cm² 下可稳定运行 240 h)。Zou 等^[43]创新性提出一种 Ca²⁺ 触发策略,采用熔盐法结合电化学方法,制备出富含氧空位的 RuO₂ 纳米颗粒(RuO₂-Ov)催化剂。该催化剂在酸性 OER 中表现出 198 mV 的超低过电位(电流密度为 10 mA/cm²),其催化活性是商用 RuO₂ 催化剂的 17.9 倍。同时,氧空位调控了 RuO₂ 基催化剂的电子结构与原子排列,进而提升了该催化剂的催化活性与稳定性。Yang 等^[44]将 Ba 引入 RuO₂ 催化剂,使金属—氧键的键长变长、共价性

降低。掺杂Ba,使RuO₂基催化剂优先选择AEM机制路径反应,降低了金属Ru的溶解度。同时,掺杂Ba,可优化中间体的吸附能,提升RuO₂基催化剂在酸性介质中的活性。除了碱土金属,Qin等^[45]将碱金属Li引入RuO₂催化剂,提高了RuO₂基催化剂在酸性条件下的催化性能。掺杂Li,可提供额外电子并产生扭曲结构,使RuO₂基催化剂中Ru的价态降低,形成稳定的Li-O-Ru局部结构;减弱Ru-O键的强度,抑制金属溶解。这些为提升掺杂贵金属RuO₂基催化剂的性能研究提供了更多可能。

非贵金属掺杂提升RuO₂基催化剂性能的原因有4个:①结构特性方面。引入非贵金属后,RuO₂基催化剂的结晶度、缺陷度、比表面积、浸润性、孔结构和尺寸等可能发生变化,进而影响RuO₂基催化剂中电子转移和物质转移。②电子结构方面。引入非贵金属后,RuO₂基催化中Ru的d带中心能量和金属-氧键的共价键发生变化,调控了RuO₂基催化剂的反应路径或各个反应步骤的反应能垒,进而提升了RuO₂基催化剂的活性。掺杂非贵金属,破坏了RuO₂基催化剂的对称结构,有效抑制了活性中心金属的过度氧化与溶出,提升了RuO₂基催化剂的稳定性。③晶格氧的稳定方面。掺杂剂能有效调控水氧化机制,使RuO₂基催化剂中晶格氧的稳定性提升,减少晶格氧在催化过程中参与,使AEM机制成为主导反应。分析相关文献,发现大多数RuO₂基催化剂在酸性条件下通过AEM机制电解水。④活性位点方面。掺杂的非贵金属可与宿主金属协同产生催化作用,两(多)金属协同催化作用降低了催化过程的反应能垒,提升了RuO₂基催化剂的稳定性和活性。掺入的金属在提升RuO₂基催化剂的本征活性同时,也增加了RuO₂基催化剂的活性位点数量。

2.4 双金属掺杂

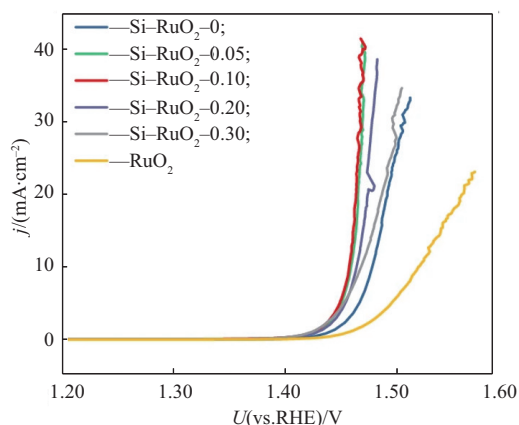
与单金属掺杂相比,双金属掺杂可能具有更广泛的调控作用^[46-50]。Wu等^[47]将贵金属Pt和过渡金属Co引入RuO₂催化剂。在制备的PtCo-RuO₂-C催化剂中,Co被溶解,形成的阳离子空位可作为活性中心。掺杂的Pt和形成的阳离子空位,能降低Ru的d带中心能量,减弱吸附能,促进OOH^{*}的吸附和去质子化过程(AEM机制)。双金属掺杂产生的独特作用,使PtCo-RuO₂-C催化剂在212.6 mV过电位下就能达到10 mA/cm²的输出电流,而Pt-RuO₂-C催化剂要达到10 mA/cm²的输出电流需要274.1 mV的过电位^[46]。将Ni,Co掺入RuO₂催化剂,当Co,Ni的掺杂质量之比为1.5、掺杂总质量分数为10%时,所制备的RuO₂基催化剂具有最佳活

性^[48]。研究结果显示,不同金属掺杂的RuO₂基催化剂的性能差异主要是由氧缺陷引起。在上述研究基础上,将Fe,Mn掺入RuO₂催化剂,当Fe,Mn的掺杂质量之比为1.0、掺杂总质量分数为10%时,所制备的RuO₂基催化剂具有最佳的催化性能。X-射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)表征分析结果显示,Mn位点的高氧化态和氧空位增加,使宿主金属的催化性能提升。Hao等^[49]将W,Er掺入RuO₂催化剂,以调节RuO₂基催化剂的电子结构和氧空位形成能。实验结果显示,当W,Er的掺杂总质量分数为30%、掺杂质量之比为2.0时,所制备的RuO₂基催化剂的催化性能最佳,表明双金属掺杂改变了RuO₂基催化剂中电荷分配和电子结构,大大减少可溶性Ru物质产生,进而降低了氧中间体的吸附能。Zhou等^[50]采用溶胶-凝胶法制备出Zn,W掺杂的Ru₃Zn_{0.85}W_{0.15}O_x(RZW)三元氧化物催化剂。该催化剂在10 mA/cm²下只需200 mV过电位,就能使催化反应的塔菲尔斜率从41.8 mV/dec降低到37.6 mV/dec。该催化剂具有超过4 000 h的长时间稳定性,而C-RuO₂催化剂的稳定性较差。高电负性W的加入,促进了OER过程中对牺牲Zn释放的电子的有效捕获,并将电子传递到Ru位点。在稳定的Ru-O-W基序单元中,电子密度增加,显著提高了Ru活性位点的抗过氧化性能。双金属掺杂的协同促进、分工合作,在催化剂的制造缺陷和提升RuO₂基催化剂的催化性能方面具有较大优势。相信未来结合双金属掺杂策略,能更好地对RuO₂,IrO₂基催化剂进行性能和稳定性的提升与改性^[46-50]。

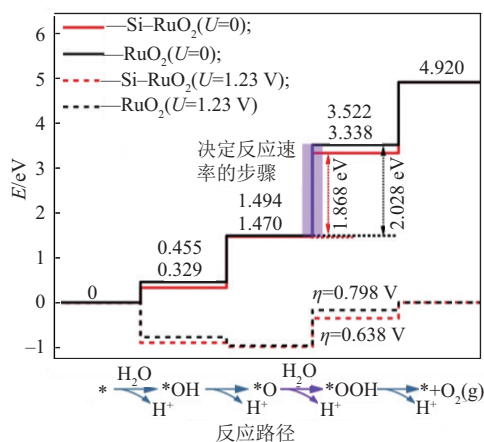
2.5 非金属掺杂

与金属掺杂相比,非金属原子的电负性更大。掺杂非金属原子,可能在改变催化剂中化学键的极性和电子排布等方面发挥重要作用。同时,常见的非金属,如C,N,S等,在自然界中储量丰富,可进一步降低催化剂的制备成本。在非金属掺杂的RuO₂基催化剂研究中,对N,S,Si,B,P,Cl等非金属材料掺杂进行系统研究^[51-56]。比较发现,掺杂B,Cl后,RuO₂基催化剂的性能提升,甚至超过了很多贵金属和非贵金属掺杂的RuO₂基催化剂^[12,14,18,29,34,44,46,48,54,56]。例如, Lee等^[51]将N引入RuO₂催化剂,制备出N-RuO₂催化剂。该催化剂表面的^{*}N比^{*}O更缺电子,具有较弱的质子结合能力,而催化剂中的^{*}Ru位点比未掺杂的RuO₂催化剂有较多电子。电子结构变化利于解吸过程,进而提升了该催化剂的析氢能力。Liu等^[52]使用硫醇制备出掺

杂微量 S 的 RuO_2 基催化剂, 该催化剂在酸性条件下表现出高催化性能。引入 S, 降低了 RuO_2 基催化剂中 Ru 的 d 带中心能量, 稳定了金属和晶格氧。Ping 等^[53] 将 Si 引入 RuO_2 催化剂, 以稳定高活性的 Ru 位点, 同时抑制晶格氧的氧化, 使 RuO_2 基催化剂具有低的降解率与高的活性。进一步的研究结果显示, 耐酸性 Si 引入形成的 Si—O 键, 可削弱 Ru—O 键的强度, 有效抑制 LOM 机制发生。在 Si 的掺杂质量分数为 0.10 时(图 6(a)), 降低了 $\text{O}^* \rightarrow \text{OOH}^*$ 步骤的反应能垒(AEM 机制), 使反应能垒从 2.028 eV 降到 1.868 eV(图 6(b))。Chen 等^[54] 在 RuO_2 催化剂中引入非金属 B, 产生了长程无序和非对称性的 B—Ru—O 结构单元, 使金属 Ru 上的电子发生重排, RuO_2 基催化剂在 250 mA/cm^2 下可稳定运行 300 h。硼化同样是提高贵金属氧化物催化剂催化性能的有效策略。Zhang 等^[55] 采用静电纺丝法结合煅烧法, 将 P 引入 RuO_2 催化剂, 以调控 Ru 的 d 带中心能量, 进而降低析氢反应和析氧反应的反应能垒, 从而增强电解水的能力。



(a) Si 掺杂催化剂的性能



(b) Si 掺杂催化剂的催化机制

图 6 非金属 Si 掺杂的 RuO_2 基催化剂的性能和催化机制^[53]

Jim 等^[56] 合成出含 Cl 的 RuO_2 基催化剂。掺入 Cl, 增强了 RuO_2 基催化剂的稳定性, 使该催化剂在

100 mA/cm^2 下可稳定运行 1 200 h 以上。研究结果显示, Cl 通过取代桥接 O 原子来稳定 RuO_2 基催化剂, 从而抑制晶格析氧和 Ru 金属脱除。同时, Cl 的取代反应, 加强了反应过程中 OOH^* 中间体的结合作用, 从而降低了速率决定步骤的反应能垒。分析非金属掺杂 RuO_2 基催化剂的研究进展, 发现引入非金属后, RuO_2 基催化剂中 Ru 的 d 带中心能量和金属中心的电子结构等发生变化, 这些变化对金属—氧键的调节起到关键作用, 进而影响反应过程中关键步骤的反应能垒。同时, 这些变化对晶格氧的稳定和抑制中心金属溶出等有积极作用。对其他非金属掺杂和多种非金属掺杂引起的效果进行研究, 发现非金属掺杂可进一步提升 RuO_2 基催化剂的稳定性和活性^[52-56]。

2.6 金属与非金属掺杂

Huang 等^[57] 通过 Se 辅助策略制备出 Ru—Se— RuO_2 基催化剂, 该催化剂具有较强的电子转移能力和长久耐受性, 其优异催化性能来源于电子转移过程中相互作用增强和 Ru— RuO_2 异质结的形成。Ru, Se 共修饰, 降低了 RuO_2 基催化剂表面形成 OOH^* 的反应能垒, 从而显著提高了其 OER 性能。Jeon 等^[58] 制备出的具有 RuO_2 核、Si, W 共掺杂的 RuO_x 壳催化剂, 展现出较高的活性和较强的析氧、析氢能力, 在 10 mA/cm^2 下可稳定运行 100 h。同时, Si, W 共掺杂, 影响 RuO_2 基催化剂中 Ru 的 d 带中心能量和原子构型, 调控了该催化剂的氢吸附强度, 进而提升了该催化剂的性能。Li 等^[59] 在 RuO_2 纳米纤维催化剂中构建 Ru—B—Cr 基团, 合成出金属和非金属掺杂的 RuO_2 基催化剂。在该催化剂中, Ru—B—Cr 基团通过 B 原子连接 Ru, Cr, 进而激活 Ru 位点的活性, 促进电子转移, 有效防止了 RuO_2 在水氧化过程中被过氧化, 从而提高了 RuO_2 基催化剂的稳定性。Ru—B—Cr 基团的形成, 可优化催化剂的原子构型, 并调节反应中间体的吸附、脱附自由能, 从而使 RuO_2 基催化剂表现出优异的析氧、析氢能力。金属和非金属共修饰策略在调控电极方面显示出较强的潜力。同时, 结合上述金属掺杂和非金属掺杂研究, 相信非金属和金属结合的掺杂策略, 能够更好地提升 RuO_2 基催化剂的性能和稳定性。

2.7 多金属掺杂(高熵策略)

近年来, 高熵催化剂研究受到广泛关注。Hu 等^[60] 通过快速非平衡策略制备出高熵 Ru 基氧化物 M— RuIrFeCoNiO_2 催化剂, 多元素协同和丰富的晶界使该催化剂表现出高活性。多金属掺杂显著提升了该催化剂的耐久性, 使其在 1.0 A/cm^2 下可稳定运行 500 h 以上。原位同位素示踪微分电化学质

谱 (differential electrochemical mass spectrometry, DEMS) 表征分析结果显示,多金属掺杂可抑制 LOM 机制。Wu 等^[61]通过脱合金、退火方法制备出 FeCoNiCrTi-RuO₂ 催化剂。研究结果显示,多组分阳离子掺杂,引发电子聚集在不饱和的 Ru 位点附近,使析氧反应的过电位降低。Zhang 等^[62]通过基于金属离子配位环境发展的裸金属离子组装和空气熔盐界面氧化技术,制备出原子层厚度高熵氧化物催化剂 RuIrFeCoCrO₂。原位拉曼光谱分析结果显示,该催化剂中 Ru³⁺-Ru⁴⁺ 的质量远大于 RuO₂ 基催化剂中 Ru³⁺-Ru⁴⁺ 的质量,同时掺入 Cr 有效抑制了高价态 Ru 的形成与溶解。进一步的研究结果显示,Cr, Co, Ir 为活性中心, Cr 可以减弱 Ru-O 键的强度,将反应由 LOM 机制转变为 AEM 机制,大幅度提升该催化剂的稳定性。鉴于多金属的无数种搭配方式,采用 AI 驱动的催化剂筛选技术和更加高效的催化剂性能描述符,可促进该领域快速发展^[60-62]。

综上所述,掺杂改性 RuO₂ 基催化剂的研究进展见表 1。

3 结论与展望

从掺杂角度对 RuO₂ 基催化剂的性能改善进行总结,分类总结在稀土掺杂、贵金属掺杂、非贵金属掺杂、非金属掺杂和复合掺杂等多种掺杂情况下, RuO₂ 基催化剂中电子结构、晶格氧、金属中心稳定

性和活性位点等的变化。发现掺杂剂通过对催化微环境、电子转运和物质传输产生影响,进而对 RuO₂ 基催化剂的性能进行优化与提升。同时,对通过掺杂改性,以提升 RuO₂ 基催化剂的研究与发展,作两方面展望。

1) 宏观方面。电解水要走向商业化,降低成本是必然选择。在对催化剂性能提升研究的基础上,探索大规模制备的成本降低路径,并进一步系统研究实况下催化剂性能变化的影响因素和解决策略,能促进更多性能优异催化剂从实验室走向市场^[63]。

2) 微观方面。与均相电催化过程相比,非均相电催化过程较复杂,因此对析氧反应微观机制的认识,仍需要进一步加强。通过对该机制的进一步研究,可更好地促进催化剂的理性设计。同时,通过各种原位表征手段(原位拉曼光谱、原位红外光谱、原位微分电化学质谱、原位 X-射线吸收光谱等)对催化机理进行分析^[64-65]。理论与实验结合,可更好地从原子、分子尺度理解催化剂的构效关系。结合人工智能和大数据等先进手段与技术,可加快高效催化剂的筛选,从而提升性能优异催化剂的发现速度。在掺杂基础上,引入异质结、应力调控等策略,对提升电催化剂的工作效率有重要作用^[66-67]。总之,通过宏观和微观的同步提升和发展,可大大降低电驱动制绿氢的成本,促进电解水制绿氢的规模化发展和市场化应用,为实现双碳目标贡献更大力量^[68]。

表 1 掺杂改性 RuO₂ 基催化剂的研究进展

掺杂类型	催化剂	掺杂剂	电解液浓度	U/mV	j/(mA·cm ⁻²)	文献
贵金属掺杂	SS Pt-RuO ₂	Pt	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	228	10	[12]
	Ir _{0.7} Ru _{0.3} O ₂	Ir	0.05 mol/L H ₂ SO ₄	225	0.01	[14]
	(RuIr) ₂ -C	Ir	0.1 mol/L HClO ₄	174	10	[15]
稀土掺杂	La _{0.1} Ru _{0.9} O ₂	La	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	188	10	[16]
	Nd _{0.1} RuO _x	Nd	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	211	10	[17]
非贵金属掺杂	Ni-doped RuO ₂	Ni	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	220	10	[18]
	Fe-doped RuO ₂	Fe	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	230	10	[18]
	Co-doped RuO ₂	Co	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	200	10	[18]
	Mo _{0.15} -RuO ₂	Mo	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	147	10	[19]
	Cu-doped RuO ₂	Cu	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	188	10	[20]
	Ta-RuO ₂	Ta	0.1 mol/L HClO ₄	201	10	[22]
	Ta _{0.1} Ru _{0.9} O ₂	Ta	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	226	10	[23]
	Mn-RuO ₂	Mn	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	168	10	[27]
	Ru _{0.1} Mn _{0.9} O _x	Mn	模拟酸性海水	210	10	[28]
Mn _{0.05} Ru _{0.95} O ₂	Mn	1.0 mol/L KOH	269	1 000	[29]	
a-RuMnO _x	Mn	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	145	10	[30]	

续表

掺杂类型	催化剂	掺杂剂	电解液浓度	U/mV	$j/(mA \cdot cm^{-2})$	文献
非贵金属掺杂	$Ru_{0.48}Mn_{0.52}O_2$	Mn	0.5 mol/L H_2SO_4	154	10	[31]
	$RuTiO_x$	Ti	0.5 mol/L H_2SO_4	198	10	[33]
	In-RuO ₂ -G	In	0.5 mol/L H_2SO_4	187	10	[34]
	UfD-RuO ₂ -CC	Zn	0.5 mol/L H_2SO_4	179	10	[35]
	$Bi_{0.05}Ru_{0.95}O_2$	Bi	0.5 mol/L H_2SO_4	203.5	10	[36]
	Bi-RuO ₂ SAAO	Bi	0.5 mol/L H_2SO_4	192	10	[37]
	$Cr_{0.2}Ru_{0.8}O_{2-x}$	Cr	0.1 mol/L $HClO_4$	170	10	[38]
	Pb-RuO ₂	Pb	0.5 mol/L H_2SO_4	188	10	[39]
	Ga-RuO ₂	Ga	0.5 mol/L H_2SO_4	217.5	10	[40]
	$Sr_{0.1}RuO_x$	Sr	0.5 mol/L H_2SO_4	201	10	[42]
RuO ₂ -Ov	Ca	0.5 mol/L H_2SO_4	198	10	[43]	
Ba-RuO ₂	Ba	0.5 mol/L H_2SO_4	229	10	[44]	
Li_xRuO_2	Li	0.5 mol/L H_2SO_4	156	10	[45]	
双金属掺杂	PtCo-RuO ₂ -C	Pt, Co	0.1 mol/L $HClO_4$	212.6	10	[46]
	$Mn_xFe_yRu_{1-x-y}O_2$	Mn, Fe	0.1 mol/L $HClO_4$	270	10	[48]
	NiCo _{1.5} Ru-90	Co, Ni	0.1 mol/L $HClO_4$	—	—	[47]
	$W_{0.2}Er_{0.1}Ru_{0.7}O_{2-\delta}$	W, Er	0.5 mol/L H_2SO_4	168	10	[49]
	$Ru_3Zn_{0.85}W_{0.15}O_x$	Zn, W	0.1 mol/L $HClO_4$	200	10	[50]
非金属掺杂	Ru-S NSs-400	S	0.5 mol/L H_2SO_4	219	10	[52]
	Si-RuO ₂ -0.1	Si	0.1 mol/L $HClO_4$	226	10	[53]
	LD-B-RuO ₂	B	0.5 mol/L H_2SO_4	175	10	[54]
	10%P-RuO ₂ NFs	P	1.0 mol/L KOH	250	10	[55]
	RuO ₂ Cl-PtTi	Cl	0.5 mol/L H_2SO_4	176	10	[56]
金属和非金属协同掺杂	Ru-Se-RuO ₂	Ru, Se	0.5 mol/L H_2SO_4	190	10	[57]
	Cr, B-doped RuO ₂	Cr, B	0.5 mol/L H_2SO_4	379	1 000	[59]
	RuSiW	Si, W	0.5 mol/L H_2SO_4	142	10	[58]
多金属掺杂 (高熵策略)	M-RuIrFeCoNiO ₂	Ir, Fe, Co, Ni	0.5 mol/L H_2SO_4	189	10	[60]
	FeCoNiCrTi-RuO ₂	Fe, Co, Ni, Cr, Ti	0.5 mol/L H_2SO_4	167	10	[61]
	RuIrFeCoCrO ₂	Ir, Fe, Co, Cr	0.5 mol/L H_2SO_4	185	10	[62]

参考文献:

- [1] 虎雅荣,李三秀,彭娟. 海参状 $Cu_2O-Cu@N-C$ 的制备及电化学还原 CO_2 制甲酸盐[J]. 宁夏大学学报(自然科学版), 2024, 45(4): 379-388.
- [2] DING Mingyu, JIANG Wenjie, YU Tianqi, et al. Electronically modulated FeNi composite by CeO_2 porous nanosheets for water splitting at large current density[J]. Journal of Electrochemistry, 2023, 29(5): 2208121. DOI: 10.13208/j. electrochem. 2208121.
- [3] 廖凡,陈子亮,康振辉. 主族元素在过渡金属基电催化水催化剂中的应用研究进展[J]. 稀有金属, 2023, 47(1): 1-27.
- [4] 余德和,左川,高勇,等. 电解水析氢贵金属电催化剂的研究进展[J]. 稀有金属, 2023, 47(11): 1573-1586.
- [5] MA Haibin, ZHOU Xiaoyan, LI Jiayi, et al. Rational design of heterostructured nanomaterials for accelerating electrocatalytic hydrogen evolution reaction kinetics in alkaline media [J]. Journal of Electrochemistry, 2024, 30(1): 2305101. DOI: 10.13208/j. electrochem. 2305101.
- [6] ZHANG Junjun, BAO Weiwei, FENG Xiaohua, et al. Layered double hydroxides as a robust catalyst for water oxidation through strong substrate-catalytic layer interaction [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(90): 35038-35049.

- [7] YANG Chaoyi, LI Yunbo, YUE Jianchao, et al. Promoting water formation in sulphate-functionalized Ru for efficient hydrogen oxidation reaction under alkaline electrolytes [J]. *Chemical Science*, 2023, 14 (23) : 6289-6294.
- [8] YANG Kaicong, MA Hualong, REN Renjie, et al. Multidimensional electrochemistry decodes the operando mechanism of hydrogen oxidation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63 (24) : e202318389. DOI: 10.1002/anie.202318389.
- [9] ZHANG Junjun, LI Mengyang, LI Xiang, et al. Chromium-modified ultrathin CoFe LDH as high-efficiency electrode for hydrogen evolution reaction [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12 (7) : 1227. DOI: 10.3390/nano12071227.
- [10] ZHANG Mengyuan, ZHOU Xuanyu, LUO Kongliang, et al. High entropy spinel oxide (Ni_{0.2}Co_{0.2}Zn_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2})Fe₂O₄ nanofibers for efficient oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13(2): 1287-1301.
- [11] 杜盛郁,牛强,张鹏飞. 反应性挤出技术制备碳基乙炔氯化催化剂[J]. *宁夏大学学报(自然科学版)*, 2024, 45(3):273-281.
- [12] WANG Juan, YANG Hao, LI Fan, et al. Single-site Pt-doped RuO₂ hollow nanospheres with interstitial C for high-performance acidic overall water splitting [J]. *Science Advances*, 2022, 8 (9) : eabl9271. DOI: 10.1126/sciadv. abl9271.
- [13] ZHU Yiming, KLINGENHOF M, GAO Chenlong, et al. Facilitating alkaline hydrogen evolution reaction on the hetero-interfaced Ru/RuO₂ through Pt single atoms doping [J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 1447. DOI:10.1038/s41467-024-45654-9.
- [14] SAVELEVA V A, WANG Li, LUO Wen, et al. Uncovering the stabilization mechanism in bimetallic ruthenium-iridium anodes for proton exchange membrane electrolyzers [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(16):3240-3245.
- [15] PARK Y, JANG H Y, LEE T K, et al. Atomic-level Ru-Ir mixing in rutile-type (RuIr)O₂ for efficient and durable oxygen evolution catalysis [J]. *Nature Communications*, 2025, 16: 579. DOI: 10.1038/s41467-025-55910-1.
- [16] LI Conghui, YUAN Chengzong, HUANG Xiaolei, et al. Tailoring the electron redistribution of RuO₂ by constructing a Ru-O-La asymmetric configuration for efficient acidic oxygen evolution [J]. *eScience*, 2025, 5(1):100307. DOI: 10.1016/j.esci.2024.100307.
- [17] LI Lu, ZHANG Gengwei, XU Jingwen, et al. Optimizing the electronic structure of ruthenium oxide by neodymium doping for enhanced acidic oxygen evolution catalysis [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33 (10) : 2213304. DOI: 10.1002/adfm.202213304.
- [18] WANG Juan, JI Yujin, YIN Rongguan, et al. Transition metal-doped ultrathin RuO₂ networked nanowires for efficient overall water splitting across a broad pH range [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(11): 6411-6416.
- [19] ZHANG Yixin, DONG Jing, SUN Tingting, et al. Mo-Doped mesoporous RuO₂ spheres as high-performance acidic oxygen evolution reaction electrocatalyst [J]. *Small*, 2024, 20(11): 2305889. DOI: 10.1002/smll.202305889.
- [20] SU Jianwei, GE Ruixiang, JIANG Kemin, et al. Assembling ultrasmall copper-doped ruthenium oxide nanocrystals into hollow porous polyhedra: Highly robust electrocatalysts for oxygen evolution in acidic media [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30 (29) : 1801351. DOI:10.1002/adma.201801351.
- [21] YANG Kang, XU Pengping, LIN Zhiyu, et al. Ultrasmall Ru/Cu-doped RuO₂ complex embedded in amorphous carbon skeleton as highly active bifunctional electrocatalysts for overall water splitting [J]. *Small*, 2018, 14 (41) : 1803009. DOI: 10.1002/smll.201803009.
- [22] WANG Xuefeng, LI Zijian, JANG H, et al. RuO₂ with short-range ordered tantalum single atoms for enhanced acidic oxygen evolution reaction [J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15(9): 2403388. DOI:10.1002/aenm.202403388.
- [23] ZHANG Jiahao, FU Xianbiao, KWON S, et al. Tantalum-stabilized ruthenium oxide electrocatalysts for industrial water electrolysis [J]. *Science*, 2025, 387(6729): 48-55.
- [24] WANG Xueyuan, TUO Yongxiao, ZHOU Yan, et al. Ta-doping triggered electronic structural engineering and strain effect in NiFe LDH for enhanced water oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403:126297. DOI:10.1016/j.cej.2020.126297.
- [25] LEE K, SHIM J, JI H, et al. Tailoring cobalt spinel oxide with site-specific single atom incorporation for high-performance electrocatalysis [J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17(10):3618-3628.
- [26] ZHANG Ning, DU Jiayi, ZHOU Na, et al. High-valence metal-doped amorphous IrO_x as active and stable electrocatalyst for acidic oxygen evolution reaction [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2023, 53:134-142.
- [27] XIAO Mingyue, LIU Jingjun, LI Rongchao, et al. Rapid conversion from alloy nanoparticles to oxide nanowires: strain wave-driven Ru-O-Mn collaborative catalysis for durable oxygen evolution reaction

- [J]. *Small*, 2024, 20(30):2400754. DOI:10.1002/sml.202400754.
- [28] XU Jun, KAO Chunchuan, SHEN Haifeng, et al. $\text{Ru}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_x$ electrocatalyst for durable oxygen evolution in acid seawater [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(9): e202420615. DOI: 10.1002/anie.202420615.
- [29] LI Weimo, LIU Ran, YU Guangtao, et al. Rationally construction of Mn-doped RuO_2 nanofibers for high-activity and stable alkaline ampere-level current density overall water splitting [J]. *Small*, 2024, 20(15):2307164. DOI:10.1002/sml.202307164.
- [30] ZHAO Tao, JIA Yunzhen, FANG Qiang, et al. Amorphous-rich RuMnO_x aerogel with weakened Ru-O covalency for efficient acidic water oxidation [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2025, 104:414-421.
- [31] LI Zonglin, SHENG Haoyun, LIN Yichao, et al. Rutile-structured $\text{Ru}_{0.48}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$ solid solution for highly active and stable oxygen evolution at large current density in acidic media [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(51): 2409714. DOI: 10.1002/adfm.202409714.
- [32] JUN H, KANG E, MOON J, et al. Quantity effect of heteroatom incorporation on the oxygen evolution mechanism in ruthenium oxide [J]. *Chem*, 2024, 11(5):102367. DOI:10.1016/j.chempr.2024.11.005.
- [33] HU Wei, HUANG Bolong, SUN Mingzi, et al. Doping Ti into RuO_2 to accelerate bridged-oxygen-assisted deprotonation for acidic oxygen evolution reaction [J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(3): 2411709. DOI:10.1002/adma.202411709.
- [34] WANG Yi, LEI Xue, ZHANG Bo, et al. Breaking the Ru-O-Ru symmetry of a RuO_2 catalyst for sustainable acidic water oxidation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(3): e202316903. DOI:10.1002/anie.202316903.
- [35] GE Ruixiang, LI Lei, SU Jianwei, et al. Ultrafine defective RuO_2 electrocatalyst integrated on carbon cloth for robust water oxidation in acidic media [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(35):1901313. DOI: 10.1002/aenm.201901313.
- [36] CHEN Shiyao, LIU Hai, YUAN Bichen, et al. Bi-doped ruthenium oxide nanocrystal for water oxidation in acidic media [J]. *Nanoscale*, 2024, 16(45):20940-20947.
- [37] YANG Zhichao, DING Yutian, CHEN Wen, et al. Phase-engineered Bi- RuO_2 single-atom alloy oxide boosting oxygen evolution electrocatalysis in proton exchange membrane water electrolyzer [J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(9): 2417777. DOI: 10.1002/adma.202417777.
- [38] SHEN Yu, ZHANG Xiaolong, QU Mingrong, et al. Cr dopant mediates hydroxyl spillover on RuO_2 for high-efficiency proton exchange membrane electrolysis [J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 7861. DOI:10.1038/s41467-024-51871-z.
- [39] ZHOU Chenhui, LI Lu, DONG Zhaoqi, et al. Pinning effect of lattice Pb suppressing lattice oxygen reactivity of Pb- RuO_2 enables stable industrial-level electrolysis [J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 9774. DOI:10.1038/s41467-024-53905-y.
- [40] WU Liqing, HUANG Wenxia, LI Dongyang, et al. Unveiling the structure and dissociation of interfacial water on RuO_2 for efficient acidic oxygen evolution reaction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 61(1): e202413334. DOI: 10.1002/anie.202413334.
- [41] XUE Yanrong, ZHAO Jiwu, HUANG Liang, et al. Stabilizing ruthenium dioxide with cation-anchored sulfate for durable oxygen evolution in proton-exchange membrane water electrolyzers [J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 8093. DOI:10.1038/s41467-023-43977-7.
- [42] AN Bei, LI Xiaoqian, LIN Yuan, et al. Strontium-doped RuO_2 electrocatalyst with abundant oxygen vacancies for boosting OER performance [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2024, 11(24): 8935-8944.
- [43] ZOU Xu, LI Zhenyu, LIANG Qing, et al. Multitasking-effect Ca ions triggered symmetry-breaking of RuO_2 coordination for acidic oxygen evolution reaction [J]. *Nano Letters*, 2024, 24(50): 16151-16158.
- [44] YANG Yifan, GUO Jingtong, XU Lixiong, et al. Bond engineering: weakening Ru-O covalency for efficient and stable water oxidation in acidic solutions [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2025, 102: 1-9.
- [45] QIN Yin, YU Tingting, DENG Sihao, et al. RuO_2 electronic structure and lattice strain dual engineering for enhanced acidic oxygen evolution reaction performance [J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 3784. DOI:10.1038/s41467-022-31468-0.
- [46] JIN H, CHOI S, BANG G J, et al. Safeguarding the RuO_2 phase against lattice oxygen oxidation during acidic water electrooxidation [J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(3):1119-1130.
- [47] WU Yiyi, TARIQ M, ZAMAN W Q, et al. Ni-Co codoped RuO_2 with outstanding oxygen evolution reaction performance [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(6):4105-4110.
- [48] WU Yiyi, TARIQ M, ZAMAN W Q, et al. Bimetallic doped RuO_2 with manganese and iron as electrocatalyst

- lysts for favorable oxygen evolution reaction performance [J]. ACS Omega, 2020, 5(13):7342-7347.
- [49] HAO Shaoyun, LIU Min, PAN Junjie, et al. Dopants fixation of Ruthenium for boosting acidic oxygen evolution stability and activity [J]. Nature Communications, 2020, 11:5368. DOI:10.1038/s41467-020-19212-y.
- [50] ZHOU Kai, LIU Heng, LIU Zhongliang, et al. W-mediated electron accumulation in Ru-O-W motifs enables ultra-stable oxygen evolution reaction in acid [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64(14):e202422707. DOI:10.1002/anie.202422707.
- [51] LEE Y, AHN J H, SHIN S, et al. Metal-nitrogen intimacy of the nitrogen-doped ruthenium oxide for facilitating electrochemical hydrogen production [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2022, 303:120873. DOI:10.1016/j.apcatb.2021.120873.
- [52] LIU Liangbin, JI Yujin, YOU Wentao, et al. Trace lattice S inserted RuO₂ flexible nanosheets for efficient and long-term acidic oxygen evolution catalysis [J]. Small, 2023, 19:2208202. DOI:10.1002/smll.202208202.
- [53] PING Xinyu, LIU Yongduo, ZHENG Lixia, et al. Locking the lattice oxygen in RuO₂ to stabilize highly active Ru sites in acidic water oxidation [J]. Nature Communications, 2024, 15:2501. DOI:10.1038/s41467-024-46815-6.
- [54] CHEN Guanzhen, LU Ruihu, MA Chao, et al. A long-range disordered RuO₂ catalyst for highly efficient acidic oxygen evolution electrocatalysis [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63(50):e202411603. DOI:10.1002/anie.202411603.
- [55] ZHANG Linfeng, LI Weimo, REN Siyu, et al. Manipulating d-band center of Ru sites in branched RuO₂ nanofibers enables significantly enhanced alkaline overall water splitting performance [J]. Advanced Energy Materials, 2025, 15(8):2403136. DOI:10.1002/aenm.202403136.
- [56] JIN Huile, CHEN Jiadong, QI Menghui, et al. Chloride residues in RuO₂ catalysts enhance its stability and efficiency for acidic oxygen evolution reaction [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64(9):e202420860. DOI:10.1002/anie.202420860.
- [57] HUANG Kai, LIN Chaoliang, YU Guangqiang, et al. Ru/Se-RuO₂ composites via controlled selenization strategy for enhanced acidic oxygen evolution [J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(8):2211102. DOI:10.1002/adfm.202211102.
- [58] JEON D, KIM D Y, KIM H, et al. Electrochemical evolution of Ru-based polyoxometalates into Si, W-codoped RuO_x for acidic overall water splitting [J]. Advanced Materials, 2024, 36(1):2304468. DOI:10.1002/adma.202304468.
- [59] LI Weimo, ZHANG Linfeng, MA Lipo, et al. Designing Ru-B-Cr moieties to activate the Ru site for acidic water electrolysis under industrial-level current density [J]. Nano Letters, 2025, 25(1):443-452.
- [60] HU Chun, YUE Kaihang, HAN Jiajia, et al. Misoriented high-entropy iridium ruthenium oxide for acidic water splitting [J]. Science Advances, 2023, 9(37):eadf9144. DOI:10.1126/sciadv.adf9144.
- [61] WU Xin, WU Jiashun, Hu Yixuan, et al. Multi-component and nanoporous design toward RuO₂-based electrocatalyst with enhanced performance for acidic water splitting [J]. Small, 2024, 20(45):2404019. DOI:10.1002/smll.202404019.
- [62] ZHANG Tao, LIU Qingyi, BAO Haoming, et al. Atomically thin high-entropy oxides via naked metal ion self-assembly for proton exchange membrane electrolysis [J]. Nature Communications, 2025, 16:1037. DOI:10.1038/s41467-025-56189-y.
- [63] FAN Yaning, ZHANG Junjun, HAN Jie, et al. *In situ* self-reconstructed hierarchical bimetallic oxyhydroxide nanosheets of metallic sulfides for high-efficiency electrochemical water splitting [J]. Materials Horizons, 2024, 11(7):1797-1807.
- [64] DU Xiaoqian, ZHANG Junjun, ZHOU Xuanyu, et al. Boosting the efficient alkaline seawater oxygen evolution reaction of iron oxide hydroxide *via* plasma-induced oxygen defect engineering [J]. Green Chemistry, 2025, 27(13):3515-3523.
- [65] 杨园园, 裴加景, 刘晰. 金属催化剂在水体硝酸盐电催化脱硝中的研究进展[J]. 宁夏大学学报(自然科学版中英文), 2025, 46(1):40-58, 77.
- [66] YANG Guangping, YANG Tianxiang, WANG Zhiguo, et al. Targeted doping induces interfacial orientation for constructing surface-functionalized Schottky junctions to coordinate redox reactions in water electrolysis [J]. Advanced Powder Materials, 2024, 3(5):100224. DOI:10.1016/j.apmate.2024.100224.
- [67] LI Jihong, FU Genyuan, SHENG Xiaokun, et al. A comprehensive review on catalysts for seawater electrolysis [J]. Advanced Powder Materials, 2024, 3(5):100227. DOI:10.1016/j.apmate.2024.100227.
- [68] FAN Yaning, ZHANG Junjun, LUO Kongliang, et al. Oxygen defect engineering on low-crystalline iron (III) oxyhydroxide as highly efficient electrocatalyst for water oxidation [J]. Inorganic Chemistry Frontier, 2024, 11(1):114-122.