

引用:解西森,李倩,杨红晓,等. 可控制备纳米多孔 RuCuAl 合金作为碱性电解水析氢催化剂[J]. 聊城大学学报(自然科学版),2026,39(5): 708-718.

Citation:Xie Ximiao, Li Qian, Yang Hongxiao, Hao Qin, Huang Zhaodi, Xu Caixia. Controllable preparation of nano-porous RuCuAl alloy for alkaline hydrogen evolution[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2026, 39(5): 708-718.

文章编号 1672-6634(2026)05-0708-11

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2026010016

可控制备纳米多孔 RuCuAl 合金作为碱性 电解水析氢催化剂

解西森^{1,2}, 李倩¹, 杨红晓¹, 郝芹¹, 黄招娣¹, 徐彩霞¹

(1. 济南大学 前沿交叉科学研究院 化学化工学院, 山东 济南 250022; 2. 肥城市疾病预防控制中心, 山东 泰安 271600)

摘要 碱性电解水制氢具有工艺简便、无污染、氢气纯度高等优势,可以利用太阳能、风能等间歇性能源,将多余的电能转化成可存储的氢能,开发高性能的析氢反应催化剂对于提高制氢效率至关重要。采用化学脱合金法制备了不同比例的纳米多孔 Ru/Cu 合金催化剂。三维双连续的多孔结构不仅产生了高效的传质,而且可以显著改善电催化稳定性。相比 $\text{Ru}_{19}\text{Cu}_{78}\text{Al}_3$ 和 $\text{Ru}_{33}\text{Cu}_{64}\text{Al}_3$, $\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$ 合金催化剂在碱性介质中展现出更加优异的析氢反应活性与催化耐久性。在 1 mol/L KOH 电解液中,该合金在达到 10 mA/cm^2 的电流密度时仅需 20 mV 的过电势;在 40 mA/cm^2 的电流密度下长达约 67 h 持续产氢仍能维持初始电流密度的 94%。

关键词 析氢反应;碱性电解水;脱合金化方法;钌铜合金;电催化剂

中图分类号 TQ116.21;O643.36 **文献标志码** A **开放科学(资源服务)标识码(OSID)**



Controllable preparation of nano-porous RuCuAl alloy for alkaline hydrogen evolution

XIE Ximiao^{1,2}, LI Qian¹, YANG Hongxiao¹, HAO Qin¹,
HUANG Zhaodi¹, XU Caixia¹

(1. Institute for Advanced Interdisciplinary Research, School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China; 2. Feicheng Center for Disease Control and Prevention, Tai'an 271600, China)

Abstract Alkaline water electrolysis for hydrogen production possesses the evident advantages of simple operation, pollution-free emission, and high purity. It can utilize distributed energy sources like solar and wind power to convert surplus electricity into storable hydrogen energy. Developing high-performance electrocatalysts toward HER is crucial for enhancing hydrogen production efficiency. This work employs a chemical dealloying method to prepare nano-porous Ru/Cu alloy catalysts with varying ratios of Ru and Cu. The three-dimensional dual-continuous porous structure not only facilitates efficient mass transfer but

收稿日期:2026-01-27

基金项目:山东省自然科学基金项目(ZR2023ME155)资助

通信作者:徐彩霞,女,汉族,博士,教授,博士生导师,山东省泰山学者青年专家,山东省优秀青年基金获得者,研究方向:新能源新材料,E-mail:chm_xucx@ujn.edu.cn.

also significantly enhances electrocatalytic stability. Compared to $\text{Ru}_{19}\text{Cu}_{78}\text{Al}_3$ and $\text{Ru}_{33}\text{Cu}_{64}\text{Al}_3$, the $\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$ alloy catalyst demonstrates superior hydrogen evolution reaction activity with lower overpotential and high catalytic durability in alkaline media. In 1 mol/L KOH electrolyte, $\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$ exhibited an overpotential of only 20 mV at a current density of 10 mA/cm². It maintained 94% of the initial current for approximately 67 h to drive the current density of 40 mA/cm².

Keywords hydrogen evolution reaction; alkaline water electrolysis; dealloying method; ruthenium-copper alloy; electrocatalyst

0 引言

随着化石资源的过度消耗,能源短缺及环境恶化愈发严重,寻找可持续且环保的新能源成为研究热点。氢气凭借无污染、高能量密度的优势,被视为一种潜在的新型化石燃料替代品^[1-2]。在各种制氢技术当中,碱性电解水是最早实现工业化的制氢技术,具有安全无污染、技术成熟、成本相对较低的优势,受到了极大的关注^[3]。析氢反应(Hydrogen Evolution Reaction, HER)是水分解的重要环节,研发高效 HER 电催化剂可以降低过电位,是提升制氢效率的关键。尽管贵金属铂催化剂展现出卓越的 HER 催化性能,但其自然丰度有限,价格较高,限制了其大规模使用。当前研究聚焦于设计兼具高活性和低成本的新型 HER 电催化剂,以实现与商用 Pt/C 相当的性能水平^[4-5]。在众多候选材料中,钌基纳米材料因具备优良的 HER 活性及价格相对低廉,展现出广阔的应用前景。

提高 HER 性能的关键方法之一是采用合金化技术^[6-7]。这种方式可以通过调整配体^[8-10]和几何效应^[11-12]来优化催化剂的电子特性,进而改善其催化性能^[13]。Ru 虽然具有较高的 HER 活性,但对氢的吸附较强,导致氢难以从其表面脱离,催化活性位点不能及时重新暴露。当 Ru 与其它金属进行合金化时,可以改进其电子结构,进而调控 Ru 与关键反应中间体之间的吸附作用,从而提高 HER 效率。例如,Cai 等将 Ru 原子嵌入 Co 基底形成特定的配位结构,设计了 RuCo 合金催化剂,理论计算表明合金化引起 Ru 的 d 带中心下移,从而降低氢吸附自由能,在 1 mol/L KOH 电解液中,该催化剂仅需 10 mV 过电位即可达到 10 mA/cm² 的电流密度,塔菲尔斜率为 20.6 mV/dec,性能优于商用 Pt/C,经过 10 000 次循环伏安测试后,该催化剂达到 10 mA/cm² 电流密度所需的过电位仅衰减 2 mV^[14]。该研究为通过电子结构调控来优化催化剂的活性与稳定性提供了重要的思路。

电极的纳米结构对电解水过程中的传质和催化效率也具有重要影响。纳米多孔材料具有高比表面积、优异的导电性和贯通的孔道,不仅能暴露更多活性位点,还能促进传质并避免活性组分团聚,从而改善电催化性能^[15-17]。基于结构调控与合金化协同作用,通过脱合金化非晶合金形成纳米多孔结构,可以显著提高催化剂本征活性和稳定性。例如,Tian 等采用脱合金处理非晶 $\text{Ti}_{37}\text{Cu}_{60}\text{Ru}_3$ 合金,成功制备出自支撑型多孔 TiCuRu 复合纳米颗粒电极,该催化剂在 1 mol/L KOH 电解液中表现出优异的 HER 活性,达到 10 mA/cm² 电流密度仅需 35 mV 过电位,塔菲尔斜率为 34 mV/dec,性能优于商用 Pt/C,在 10 mA/cm² 恒定电流下持续运行 10 h,其过电位几乎无衰减^[18]。脱合金过程中 Ti 的选择性溶出在表面形成了三维连通的多孔结构与纳米颗粒,显著增加了活性位点数量并促进了界面传质;微量 Ru 的引入调控了 Cu 的电子结构,优化了氢中间体的吸附强度,并显著降低了水分解步骤的吉布斯自由能,从而加速了碱性 HER 的动力学过程,提升了催化活性与耐久性。因此,结合几何结构设计与电子结构调控是设计高效、稳定 HER 电催化剂的有效策略^[19]。

已有研究证实了 Ru 基合金(如 RuCo^[14]和 TiCuRu^[18])具有优异的电解水产氢活性,因此,通过简单、合适的方法实现高活性、高稳定性钌合金纳米催化剂的制备具有重要意义。本工作采用简单的脱合金化方法制备了一系列多孔 RuCu 合金,通过调节脱合金化条件实现多孔结构与组分可控优化,通过在 Ru 基催化剂中引入第二金属 Cu 对合金组分进行优化,从而调控电子结构。得益于合金组分的优化与三维多孔结构的构筑协同提高了多孔 RuCu 合金的传质效率与结构稳定性,该催化剂展现出较低的析氢反应过电位和优异的催化耐久性。

1 实验

1.1 材料制备

三元合金前驱体 $\text{Ru}_x\text{Cu}_{15-x}\text{Al}_{85}$ 的制备:在真空电弧炉中熔融预定比例的 Ru、Cu 和 Al,在氩气保护下通过旋转甩带技术制备 $\text{Ru}_x\text{Cu}_{15-x}\text{Al}_{85}$ 合金条带,所制备三种合金前驱体的组分分别为 $\text{Ru}_3\text{Cu}_{12}\text{Al}_{85}$ 、 $\text{Ru}_{5.2}\text{Cu}_{9.8}\text{Al}_{85}$ 和 $\text{Ru}_{9.8}\text{Cu}_{5.2}\text{Al}_{85}$ 。采用相同工艺制备了 $\text{Cu}_{15}\text{Al}_{85}$ 和 $\text{Ru}_{15}\text{Al}_{85}$ 合金作为对比样品。

纳米多孔 $\text{Ru}_x\text{Cu}_{97-x}\text{Al}_3$ 的制备:旋转甩带制备的合金条带($\text{Ru}_x\text{Cu}_{15-x}\text{Al}_{85}$)浸入 50 mL 1 mol/L NaOH 溶液中,在 25 °C 下腐蚀 24 h。脱合金化后,原始条带因其内部 Al 的大量溶解而脆化,用去离子水和乙醇反复洗涤至 pH=7,然后在 60 °C 的真空干燥箱中干燥 12 h,研磨后获得均匀的粉末。所有结构表征和形貌表征均直接使用此粉末进行。为了对比, $\text{Ru}_{15}\text{Al}_{85}$ 和 $\text{Cu}_{15}\text{Al}_{85}$ 合金前驱体在相同的条件下进行腐蚀,分别制得纳米多孔 RuAl 及 CuAl 样品。

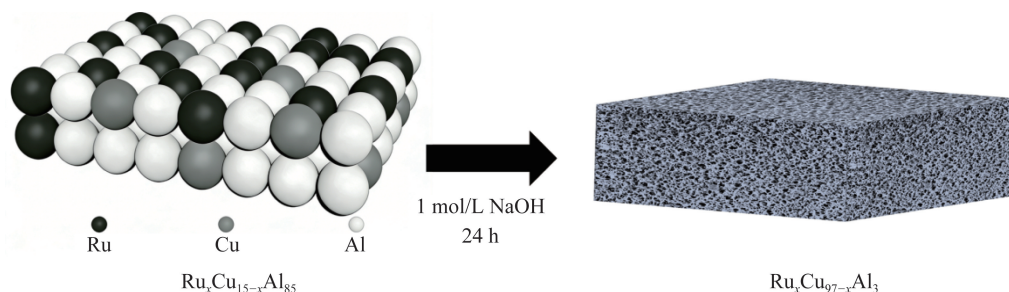


图 1 脱合金方法制备纳米多孔 RuCuAl 合金的流程图

Fig. 1 Preparation schematic diagram of nano-porous RuCuAl alloy by dealloying method

1.2 电极的制备及电化学测试

将 2.0 mg 催化剂粉末样品分散于 400 μL 混合溶液(180 μL 乙醇、200 μL 超纯水以及 20 μL 的 5% 的 Nafion 溶液),并在冰水浴中超声处理 30 min,以获得均匀的溶液。随后,将 10 μL 溶液滴在玻碳电极表面,静置干燥。按照同样方法制备相同催化剂载量的 Pt/C 催化剂电极。在氮气饱和的 1.0 mol/L KOH 电解液中,于室温(约 25 °C)下采用标准三电极体系评估催化剂的析氢反应性能,工作电极为玻碳电极负载催化剂,Hg/HgO 作为参比电极,石墨作为对电极。正文中给出的电位根据 Nernst 方程换算为相对的可逆氢电极(RHE)电位。通过线性扫描伏安法(LSV)在 5 mV/s 的扫速下进行测试,采用电流中断模式进行在线 iR 补偿,补偿水平为 90%。电荷转移电阻由电化学阻抗谱(EIS)在 0.01~100 kHz 频率范围内(交流振幅 5 mV)测得,基于简化 Randles 电路进行拟合得到;在进行 EIS 测试后,根据测得的溶液电阻(约 2.5 Ω)对 LSV 数据进行手动后校正,以确保结果的准确性。电化学活性面积通过循环伏安法(CV)在非法拉第电位区间内估算,扫速范围为 10~80 mV/s,依据双电层电容与扫速的线性关系计算得到。稳定性测试采用连续循环伏安扫描及恒电位下的长时间计时电流法进行测试。

1.3 材料表征分析

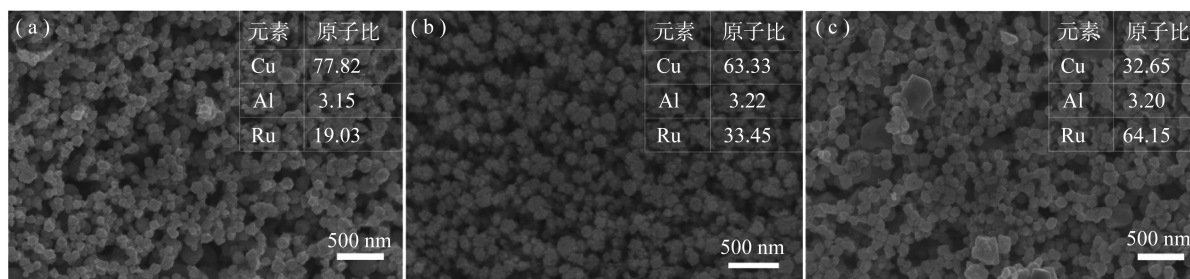
采用 X 射线粉末衍射(XRD)表征所制备合金催化剂的晶相结构与组成,测试在 Bruker D8 Advance 衍射仪上完成,采用 Cu-K α 辐射源($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$)。微观形貌与元素组成通过场发射扫描电子显微镜(SEM, JEOL JSM-6700F)及其配套的牛津 INCA 能量色散光谱(EDS)系统进行分析。表面元素化学态分析在配备单色化 Mg-K α X 射线源($h\nu = 1\ 486.6\ \text{eV}$)的 Kratos AXIS Supra 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)上进行,所有结合能均以 C 1s 峰(284.6 eV)为基准进行校正。

2 结果与讨论

2.1 材料的形貌与结构表征

采用 SEM 观察脱合金后所得样品的形貌与微观结构演变。图 2 给出了三种合金前驱体在 1 mol/L NaOH 溶液中浸泡 24 h 后的 SEM 图片。图 2(a~c)所示, RuCuAl 合金条带在脱合金后呈现纳米多孔的形貌,由大量纳米颗粒相互连接组成三维的纳米多孔结构。 CuAl 和 RuAl 脱合金化以后也形成了类似的纳米

多孔形貌。从上述观察可以看出,脱合金方法可以实现纳米多孔 RuCuAl 合金的可控制备。多孔结构兼具电子快速传导与优化反应界面的双重功能,既可以提供流畅的传输路径,又能增强电催化剂与电解质的接触,有利于提升析氢反应的效率^[20]。通过 EDS 分析可以发现 Ru 与 Cu 的原子分数分别为 19 : 78、33 : 64 与 64 : 33(图 2),其中残留铝的原子分数约为 3%,因此所得材料可以表示为 $\text{Ru}_{19}\text{Cu}_{78}\text{Al}_3$ 、 $\text{Ru}_{33}\text{Cu}_{64}\text{Al}_3$ 和 $\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$ ^[21]。

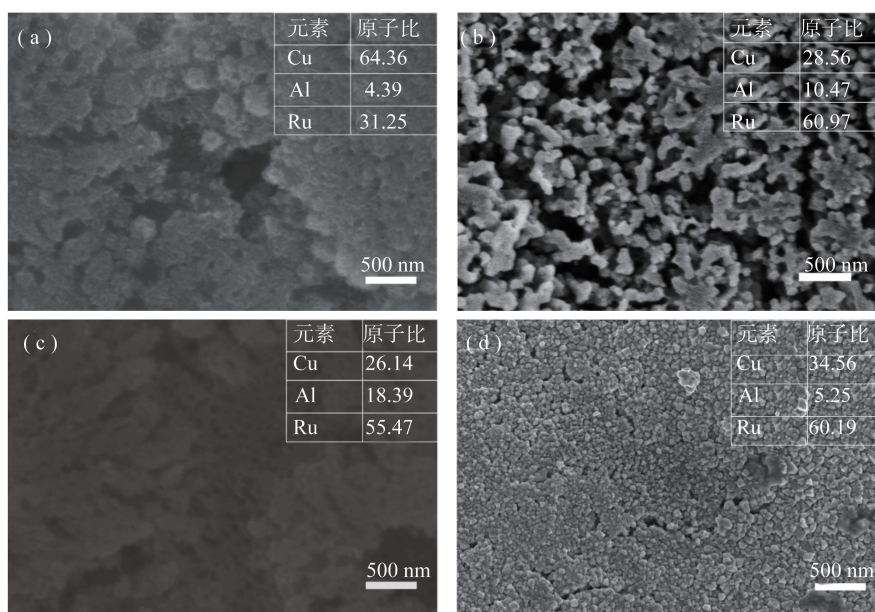


注:(a) $\text{Ru}_{19}\text{Cu}_{78}\text{Al}_3$; (b) $\text{Ru}_{33}\text{Cu}_{64}\text{Al}_3$; (c) $\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$ 。

图 2 在 1 mol/L NaOH 溶液中腐蚀 24 h 后 RuCuAl 合金的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of RuCuAl alloys upon dealloying for 24 h in 1 mol/L NaOH solution

此外,进一步采用 SEM 技术探索了 NaOH 浓度和腐蚀时间对 $\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$ 合金结构形成与形貌演化的影响。如图 3(a)所示,通过观察 0.5 mol/L NaOH 溶液中腐蚀 24 h 所得样品的结构,可以看出表面并未形成通透的多孔结构,存在很多堵孔区域,孔隙率较低,EDS 结果表明铝残留量较高;当 NaOH 浓度增加到 1 mol/L 时,如图 2(b)所示,腐蚀 24 h 以后形成了明显的多孔结构;当 NaOH 浓度增至 1.5 mol/L 时,腐蚀相同时间,表面形成了许多更大尺寸的颗粒与堵孔现象[图 3(b)]。图 3(c, d)给出了在 1 mol/L NaOH 浓度下,随腐蚀时间变化的结构演变。当腐蚀 12 h 时,可以观察到表面形成了部分孔洞,但是孔结构不透彻,且 EDS 显示具有较高的 Al 含量,表明脱合金化不够完全[图 3(c)]。当腐蚀时间延长至 24 h 时,可以清楚观察到样品表面形成均匀的多孔结构[图 2(b)]。随着反应时间进一步延长至 36 h,孔结构明显消失,且伴随着纳米多孔结构的明显团聚[图 3(d)]。上述结果表明,在 1 mol/L NaOH 溶液中腐蚀 24 h 是最佳的脱合金化条件,可以制备出均匀的纳米多孔结构。

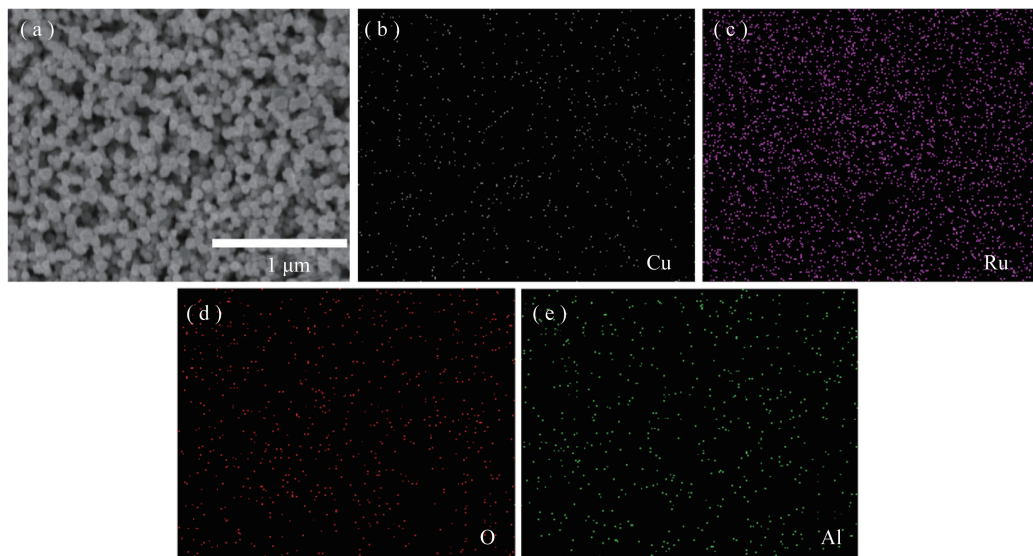


注:在不同浓度的 NaOH 溶液中腐蚀 24 h:(a) 0.5 mol/L 和(b) 1.5 mol/L;在 1 mol/L NaOH 溶液中腐蚀不同时间:(c) 12 h 和(d) 36 h。

图 3 $\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$ 在不同条件下腐蚀后的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of $\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$ upon dealloying at different conditions

对 $\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$ 进行了 EDS 元素分布分析。如图 4 所示,从选区的 SEM 和对应的元素分布图可以清晰地看到,Ru、Cu、Al 三种元素在整个纳米多孔骨架中呈现高度均匀的分布,氧信号[图 4(d)]主要来源于样品在空气中转移和储存过程中表面形成的薄氧化层(与 XPS 结果一致)。



注:(a) SEM 图;(b) Cu、(c) Ru、(d) O 和(e) Al。

图 4 $\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$ 的 SEM 图及对应的 EDS 元素映射图

Fig. 4 SEM image and EDS mapping results of $\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$

XRD 分析(图 5)表明,三种 RuCuAl 合金均呈现良好的结晶性。与纯 Cu 和纯 Ru 的衍射峰(PDF # 04-0836)和(PDF # 06-0663)对比, $\text{Ru}_{19}\text{Cu}_{78}\text{Al}_3$ 、 $\text{Ru}_{33}\text{Cu}_{64}\text{Al}_3$ 和 $\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$ 合金粉末未出现单质相衍射峰,表明三种金属元素形成了均匀的合金相。经过对比可以发现,三元合金样品呈现出类似钉的六方密堆积晶相结构,表明合金中的 Cu 和 Al 原子取代部分 Ru 的晶格位置。位于 $42^\circ \sim 45^\circ$ 区间的主衍射峰对应于(101)晶面,其峰位置随 Ru/Cu 比例增加逐渐向高角度偏移,表明晶格参数发生连续收缩。这一现象遵循 Vegard 定律。衍射峰半高宽较宽,说明晶粒尺寸较小。图谱中未见杂相峰,说明样品具有高的相纯度^[22]。

利用 XPS 技术分析 $\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$ 合金中元素的表面化学状态,如图 6 所示。Ru 3p 光谱显示,462.2 和 484.3 eV 处的结合能分别归属于 Ru^0 的 $3p_{3/2}$ 和 $3p_{1/2}$ 峰,相较于纯金属 Ru 的标准值(约 462.0 eV)向高结合能方向位移了约 0.2 eV;而 464.8 和 486.4 eV 处的两个拟合峰可归属于 Ru^{4+} ^[22-23]。Cu 大多是以 Cu^0 (932.25 和 952.09 eV)形式存在的,向高结合能方向位移了约 0.5 eV;在 934.56 和 954.49 eV 位置出现了来自 Cu 氧化物的电子结合能信号,XRD 未检测到明显的铜氧化物物相,这说明氧化仅发生于表面薄层,这是由于多孔合金在接触空气过程中被氧化所致^[24]。与纯金属相比, $\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$ 中 Ru 3p 峰与 Cu 2p 峰的反向位移现象表明,电子从电负性较低的 Cu 向电负性较高的 Ru 发生转移。这种定向的电子重排优化了 Ru 活性中心的电子结构,导致 Ru 的 d 带中心下移。根据 d 带中心理论,d 带中心的下移会减弱活性位点与反应中间体(如 H^*)的吸附强度。对于纯 Ru 而言,其对 H^* 的吸附过强,导致 H^* 难以脱附,限制了析氢反应的速率(即 Volmer 步骤或 Tafel 步骤受阻)^[18]。而 Cu 向 Ru 的电子转移恰好适度减弱了 Ru— H^* 键能,优化了氢吸附自由能,使其更趋近于热力学“火山顶”的顶点,从而大幅提升了析氢活性,这一电子调控机制是

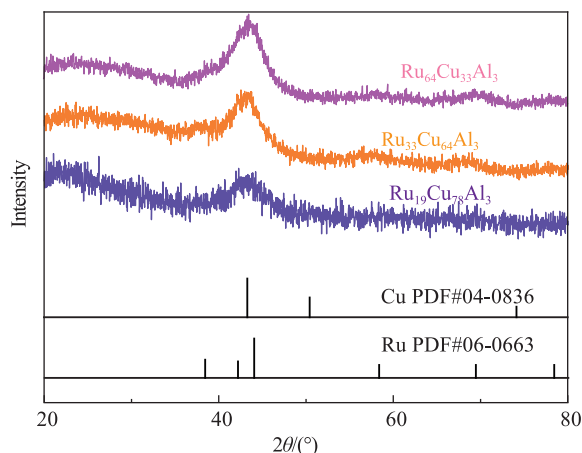
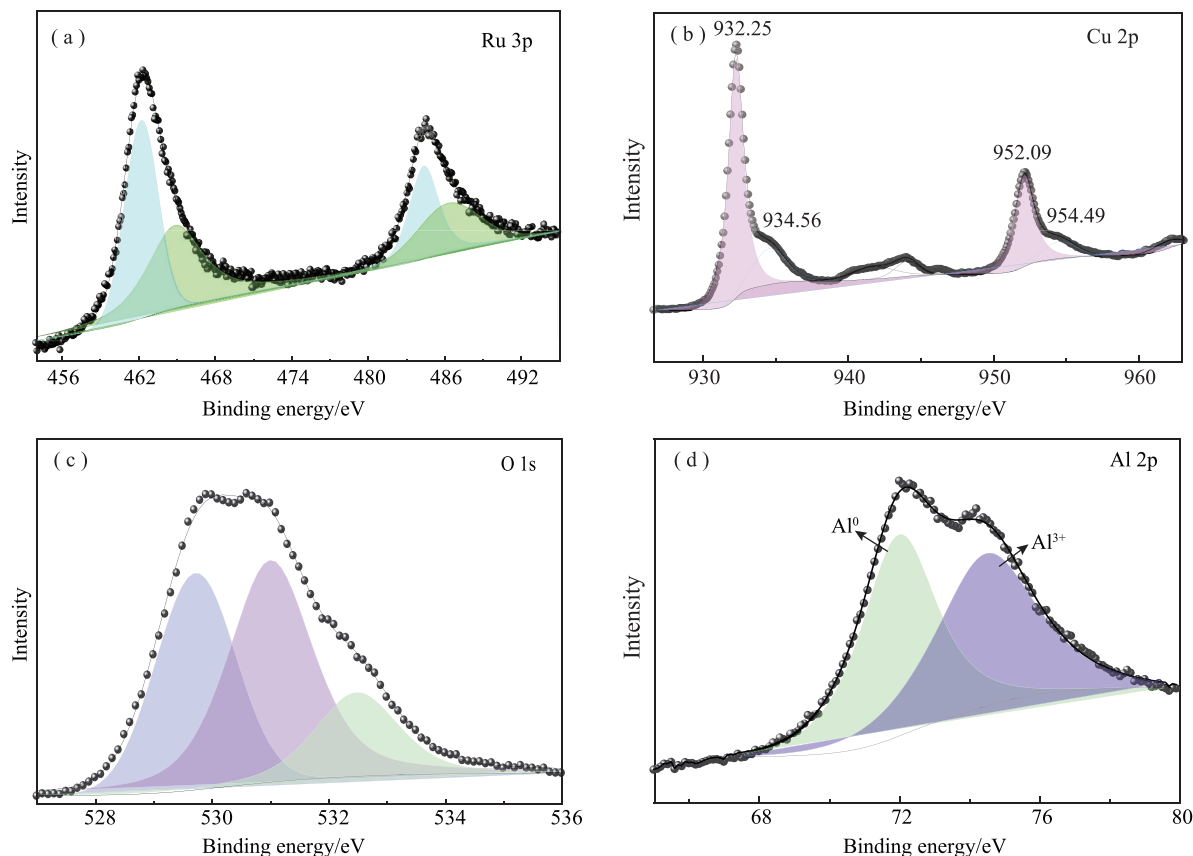


图 5 样品的 XRD 衍射谱图

Fig. 5 XRD patterns of samples

$\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$ 性能优越的内在原因^[25]。O 1s 谱图中,位于 529.7、531.0 和 532.5 eV 的峰分别归属于金属氧化物晶格氧、表面羟基和被吸附的水^[25]。Al 2p 谱图可观察到两个主要信号:在约 71.8 eV 处的峰归属于金属铝(Al^0);而在约 74.7 eV 的峰对应于三价铝(Al^{3+}),此为氧化铝(Al_2O_3)的明确特征^[26]。外覆 Al_2O_3 钝化层与内部发生电子转移的 Ru-Cu 合金核协同作用,优化了氢吸附自由能,增强了表面稳定性,为其优异的析氢催化性能提供了关键依据。



注:(a) Ru 3p; (b) Cu 2p; (c) O 1s; (d) Al 2p。

图 6 $\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$ 的 XPS 谱图

Fig. 6 XPS spectra of $\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$

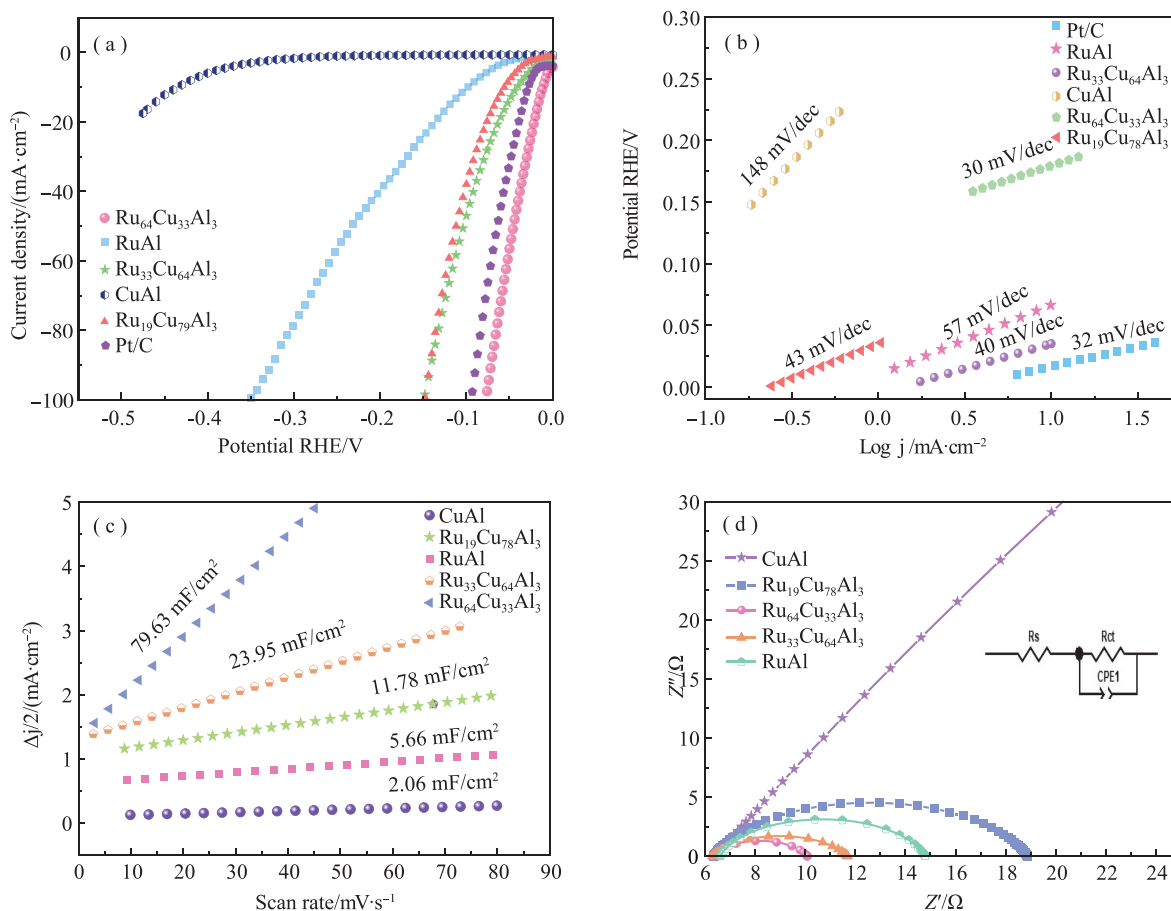
上述实验结果表明,采用脱合金方法成功制备了具有纳米多孔结构的 RuCuAl 合金,多孔结构与三种金属之间的合金化效应共同改进了表面电子结构,暴露了更多的析氢反应活性位点,从而加速了电子转移及氢气析出过程。此外,脱合金过程中残留的铝所引起的电子结构调节作用与晶格压缩应变进一步增强了电极的催化活性与耐腐蚀性,提升了材料的整体稳定性与催化性能^[27]。

2.2 电化学性能分析

图 7(a)展示了各合金样品与商用 Pt/C、RuAl 与 CuAl 在 1.0 mol/L KOH 溶液中的 LSV 曲线^[28]。与 RuAl 与 CuAl 相比,所制得的 RuCuAl 合金展现出更好的 HER 活性。这个结果表明 Ru 与 Cu 的合金化可以显著提高催化剂的析氢活性。此外, $\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$ 样品在 10 和 50 mA/cm^2 时展现出最低过电位,分别为 20 与 48 mV,均比 $\text{Ru}_{19}\text{Cu}_{78}\text{Al}_3$ 与 $\text{Ru}_{33}\text{Cu}_{64}\text{Al}_3$ 的低;甚至低于商业 Pt/C 在相同电流密度下的过电位 ($\eta_{10}=24$ mV, $\eta_{50}=55$ mV),结果表明 Ru 与 Cu 的比例对 HER 活性具有显著影响,通过优化合金比例可以大幅提高产氢活性。

塔菲尔(Tafel)斜率用于分析析氢反应动力学过程,其结果根据 LSV 曲线获得^[29-32]。如图 7(b)所示, $\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$ 的 Tafel 斜率为 30 mV/dec,低于 Pt/C 的 32 mV/dec;而 $\text{Ru}_{33}\text{Cu}_{64}\text{Al}_3$ 与 $\text{Ru}_{19}\text{Cu}_{78}\text{Al}_3$ 的 Tafel 斜率分别为 40 和 43 mV/dec,而 RuAl 与 CuAl 则分别为 57 和 148 mV/dec。众所周知,Tafel 斜率为 120

mV/dec 时, Volmer 阶段成为速率限制阶段; 而 Tafel 斜率为 40 和 30 mV/dec 时分别表明反应速率限制阶段为 Heyrovsky 和 Tafel 阶段。Ru₆₄Cu₃₃Al₃ 的 Tafel 斜率为 30 mV/dec, 其较低的 Tafel 斜率表明反应速率较快^[33], 表明 Tafel 阶段是其速率限制阶段。因此, 该催化剂在碱性介质中兼具低过电位与快速反应动力学特征。转换频率(TOF)是另一个析氢反应重要评价参数。在 100 mV 过电势下, 假设表面金属原子的平均电化学活性面积为单个原子面积(假设为等摩尔 Ru 和 Cu 混合, 取平均原子半径)^[34], Ru₆₄Cu₃₃Al₃ 在此条件下的 TOF 值为 0.85 s⁻¹, 显著高于 Ru₃₃Cu₆₄Al₃ 的 0.32 s⁻¹ 和 Ru₁₉Cu₇₈Al₃ 的 0.15 s⁻¹, 证明了其优异的固有活性。同时, 采用电催化领域的标准方法, 即特定过电位(100 mV)下的电流归一化至电极上贵金属的质量来计算了催化剂的质量活性^[35]。Ru₆₄Cu₃₃Al₃ 的质量活性为 0.291 A/mg, 高于 Ru₃₃Cu₆₄Al₃ 的 0.158 A/mg 和 Ru₁₉Cu₇₈Al₃ 的 0.114 A/mg。



注: (a) 极化曲线; (b) Tafel 曲线; (c) 双电层电容图; (d) 过电位为 100 mV 时的电化学阻抗谱。

图 7 Ru₁₉Cu₇₈Al₃、Ru₃₃Cu₆₄Al₃、Ru₆₄Cu₃₃Al₃、CuAl、RuAl 及商用 Pt/C 在 1 mol/L KOH 溶液中的电化学性能

Fig. 7 Electrochemical performances of Ru₁₉Cu₇₈Al₃, Ru₃₃Cu₆₄Al₃, Ru₆₄Cu₃₃Al₃, CuAl, RuAl and commercial Pt/C in 1 mol/L KOH solution

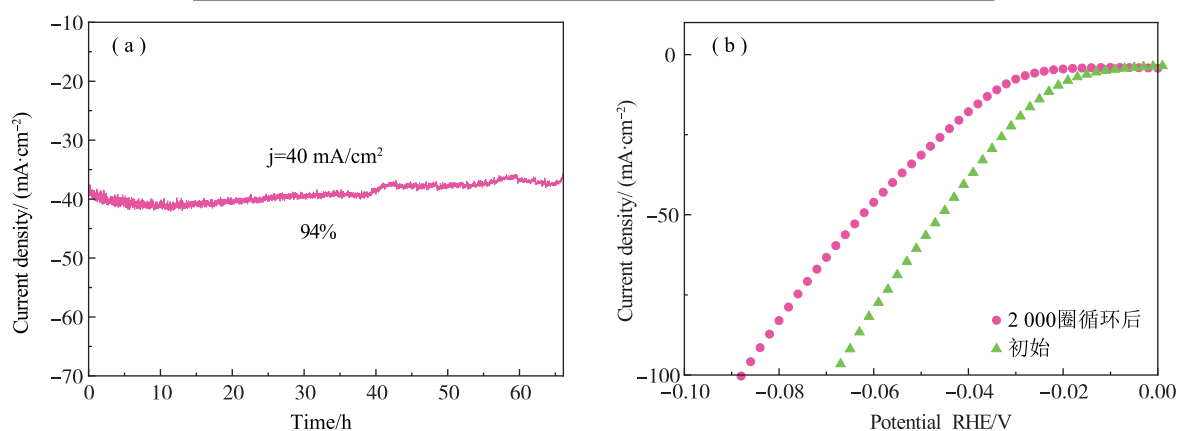
电化学活性面积是评估析氢反应电催化性能的另一关键参数, 其与双电层电容呈正相关, 可以通过测量双电层电容间接估算^[36-37]。测试样品不同扫描速率下的循环伏安曲线, 扫描范围相对于可逆氢电极为 0.20~0.30 V, 从 10 mV/s 开始, 扫描速率每次递增 10 mV/s, 至 80 mV/s。基于上述所得 CV 曲线, 拟合扫描速率和电流密度差值之间的线性关系计算获得合金材料的双电层电容。如图 7(c) 所示, Ru₆₄Cu₃₃Al₃ 的双电层电容值为 79.63 mF/cm², 分别为 Ru₃₃Cu₆₄Al₃ 和 Ru₁₉Cu₇₈Al₃ 的 3 倍和 7 倍, 远高于 RuAl 和 CuAl 样品。根据双电层电容(C_{dl})与 ECSA 的关系($ECSA = C_{dl}/C_s$), 其中 C_s 为比电容, 我们采用碱性介质中金属电极的通用比电容值 40 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 进行估算^[38]。据此计算出 Ru₆₄Cu₃₃Al₃ 的 ECSA 为 1 991 cm² (基于几何面积 1 cm² 的电极), 远大于 Ru₃₃Cu₆₄Al₃ (662.5 cm²) 和 Ru₁₉Cu₇₈Al₃ (285 cm²)。多孔 Ru_xCu_{97-x}Al₃

合金的较高 HER 电催化性能,表明合适的 RuCu 合金比例及均匀的纳米多孔结构可以产生更多的催化活性位点,从而显著提高其本征 HER 活性。将所制备的 RuCuAl 合金催化剂与文献报道的类似催化剂进行性能对比,如表 1 所示,可以看出 $\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$ 表现出了更好的 HER 性能。采用 EIS 研究了电极界面在 0.01~100 kHz 频率范围内的电荷转移行为。图 7(d)展示了 $\text{Ru}_{19}\text{Cu}_{78}\text{Al}_3$ 、 $\text{Ru}_{33}\text{Cu}_{64}\text{Al}_3$ 、 $\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$ 、RuAl 和 CuAl 的 Nyquist 图,采用 Randles 等效电路进行拟合[图 7(d)插图],其中高频区半圆对应电极的电荷转移电阻(R_{ct})。 R_{ct} 值越小,表明电荷转移速率越快^[49-50]。如图所示,CuAl 的 R_{ct} 值很大,而 $\text{Ru}_{19}\text{Cu}_{78}\text{Al}_3$ 、 $\text{Ru}_{33}\text{Cu}_{64}\text{Al}_3$ 和 $\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$ 的 R_{ct} 值分别为 19、12 和 10 Ω ,RuAl 的 R_{ct} 值为 15 Ω ,说明 $\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$ 在电解质与催化剂界面处具备更快的电荷传输能力。因此,脱合金所形成的三维连通纳米多孔结构与多孔通道有助于降低内阻、促进电荷转移,从而加速 HER 反应动力学。

表 1 在 1 mol/L KOH 电解液中部分钉基催化剂的 HER 性能比较

Tab. 1 Comparison of HER performance for selected Ruthenium-based catalysts in 1 mol/L KOH

催化剂	10 mA/cm ² 下的过电位/mV	参考文献
$\text{Ru}_{19}\text{Cu}_{78}\text{Al}_3$	51	本文
$\text{Ru}_{33}\text{Cu}_{64}\text{Al}_3$	44	本文
$\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$	20	本文
RuBCN	20	[39]
Ru-TNTA	19	[40]
NiWRu@NF	50	[41]
Ru-ZIF-67	79	[42]
Ru-V _{Se} -CoSe ₂	29	[43]
Ru NPs/def-TiO ₂ (A)	21	[44]
Ru@CoNi-MOF	47	[45]
Ru-Ru ₂ P	24	[46]
5 wt% Ru/Ta ₃ N ₅ NBs	65	[47]
Ru/Mo ₂ C/MoO ₂	19	[48]



注:(a) $\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$ 在 1 mol/L KOH 溶液中 41 mV 过电位下的计时电流曲线 (b) 2 000 次循环前后的极化曲线。

图 8 $\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$ 的稳定性

Fig. 8 The stability of $\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$

综上所述,采用脱合金化方法制备的 $\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$ 合金展现出高的碱性电解水析氢活性与稳定性,这与其特殊的多孔结构与合金化效应密切相关^[52]。首先,纳米多孔 $\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$ 所具有的三维多孔骨架,可以为析氢反应提供丰富的活性位点、高的传质效率以及快速的电子传输通道,同时提高催化剂的结构稳定性。贯穿其中的开放连续孔道可以提供充分的电解液接触与快速的气泡逃逸。另外,引入合适比例的铜可以调

控钉的电子结构,促进电解水过程中反应中间体的吸脱附,从而加速反应动力学,提高析氢活性^[53]。该材料由于简便、高效、安全的制备方法、高的析氢反应催化活性与稳定性,可以作为潜在的碱性电解水析氢催化剂。

3 结论

本研究通过简单、可扩展的化学脱合金化方法,成功构建了一系列具有三维双连续纳米多孔结构的 $\text{Ru}_x\text{Cu}_{97-x}\text{Al}_3$ 合金电催化剂。通过精确调控前驱体中的 Ru/Cu 比例,发现 $\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$ 合金在碱性 HER 中表现出最优的本征活性。XPS 等表征证实,通过优化合金比例调控了 Ru 活性中心的电子结构,从而提高了析氢反应活性。采用脱合金化法选择性去除大部分 Al,原位形成了三维多孔网络结构。这种独特的结构有利于促进电解质渗透、反应物传质和氢气气泡的快速逸出,加快了反应动力学,提高了长期催化稳定性。所制得的 $\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$ 催化剂在碱性条件下表现出超越商业 Pt/C 的析氢活性,并具有优异的长期耐久性。其综合性能优于近期报道的大多数 Ru 基和许多非 Pt 催化剂,本工作通过多孔结构构建及合金组分优化实现了对催化剂电子结构和几何结构的协同调控,为设计低成本、高活性的碱性 HER 催化剂提供了新的思路。

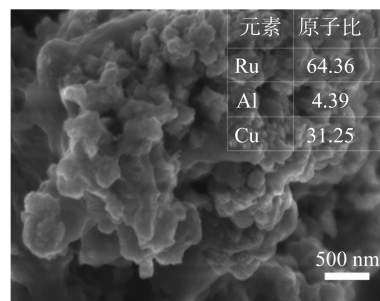


图9 $\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$ 在 1 mol/L KOH 溶液中 67 h 计时电流测试后的 SEM 图片
Fig. 9 SEM image of $\text{Ru}_{64}\text{Cu}_{33}\text{Al}_3$ after 67 h chronoamperometric test in 1 mol/L KOH solution

参 考 文 献

- [1] Sun S Y, Zhang F F, Liu W L, et al. CuIr single-atom alloys prepared by pulsed laser ablation in liquid for pH-universal hydrogen evolution reaction[J]. Transactions of Tianjin University, 2025, 31(1): 4-14.
- [2] Zhou Q X, Hao Q, Li Y X, et al. Free-standing trimodal porous NiZn intermetallic and Ni heterojunction as highly efficient hydrogen evolution electrocatalyst in the alkaline electrolyte[J]. Nano Energy, 2021, 89: 106402.
- [3] Long J J, Wu H C, Liu Y T, et al. Hydrogen production from chemical hydrogen storage materials over copper-based catalysts[J]. eMat, 2024, 1(1): e10.
- [4] Chen G B, Zhang T R. Distorted nanotwins unlock the catalytic potential of copper for hydrogen evolution[J]. eMat, 2025, 2(1): e70004.
- [5] 陈芳,郭佳瑜,李浩,等. MoS_2 负载 CdS 基复合材料的可见光催化析氢性能[J]. 中国粉体技术, 2026, 32(3): 1-12.
- [6] Zhou Q X, Xu C X, Li Y X, et al. Synergistic coupling of NiFeZn-OH nanosheet network arrays on a hierarchical porous NiZn/Ni heterostructure for highly efficient water splitting[J]. Science China Materials, 2022, 65(5): 1207-1216.
- [7] Li Y X, Yang H X, Zhang Q P, et al. In-situ building of multiscale porous NiFeZn/NiZn-Ni heterojunction for superior overall water splitting[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2024, 34(9): 2972-2986.
- [8] Zhou Q X, Xu C X, Hou J G, et al. Duplex interpenetrating-phase FeNiZn and FeNi₃ heterostructure with low-Gibbs free energy interface coupling for highly efficient overall water splitting[J]. Nano-Micro Letters, 2023, 15(1): 95.
- [9] Huang Z D, Bi Y Q, She J J, et al. Vacancy-occupation triggered phase transformation in molybdenum disulfide with reduced energy barrier for enhanced alkaline water electrolysis[J]. Journal of Energy Chemistry, 2025, 106: 619-630.
- [10] Liu S G, Li Z J, Chang Y X, et al. Substantial impact of built-in electric field and electrode potential on the alkaline hydrogen evolution reaction of Ru-CoP urchin arrays[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63(12): e202400069.
- [11] 李小鹏,胡维波.用于酸性介质中电催化二氧化碳还原的颗粒催化剂设计策略[J]. 中国粉体技术, 2025, 31(2): 81-90.
- [12] Li S J, Liu T T, Yu S, et al. Anchoring platinum clusters in CoP@CoNi layered double hydroxide to prepare high-performance and stable electrodes for efficient water splitting at high current density[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2025, 684: 717-728.
- [13] 宋仪,李厚祯,康永超,等. 三维锌锡合金设计稳定水系锌离子电池负极[J]. 中国粉体技术, 2026, 32(2): 113-123.
- [14] Cai C, Liu K, Zhu Y M, et al. Optimizing hydrogen binding on Ru sites with RuCo alloy nanosheets for efficient alkaline hydrogen evolution[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(4): e202113664.

- [15] Zhang Q P, Wang X, Jian T Z, et al. Free-standing multiscale porous high entropy NiFeCoZn alloy as the highly active bifunctional electrocatalyst for alkaline water splitting[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2024, 42(13): 1465-1473.
- [16] Deng Y, Wang J, Zhang S F, et al. In situ constructing Lamella-heterostructured nanoporous CoFe/CoFe₂O₄ and CeO_{2-x} as bifunctional electrocatalyst for high-current-density water splitting[J]. *Rare Metals*, 2025, 44(2): 1053-1066.
- [17] Ma X L, Zhou Y J, Zhang S, et al. 3d-5d orbital hybridization in nanoflower-like high-entropy alloy for highly efficient overall water splitting at high current density[J]. *Small*, 2025, 21(7): 2411394.
- [18] Tian J S, Hu Y C, Lu W F, et al. Dealloying of an amorphous TiCuRu alloy results in a nanostructured electrocatalyst for hydrogen evolution reaction[J]. *Carbon Energy*, 2023, 5(8): e322.
- [19] Pan Y, Chen X W, Zhang X Y. Tailoring the hydrogenated mechanism of Pt₃Al from first-principles investigation[J]. *Vacuum*, 2023, 212: 112033.
- [20] Qin R, Hou J G, Xu C X, et al. Self-supporting Co_{0.85}Se nanosheets anchored on Co plate as highly efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in both acidic and alkaline media[J]. *Nano Research*, 2020, 13(11): 2950-2957.
- [21] 刘熙俊, 陈明英, 马俊杰, 等. 碳基单原子催化剂的合成策略及电催化应用进展[J]. *中国粉体技术*, 2024, 30(5): 35-46.
- [22] Zhang J J, Busari F K, Zhang Y F, et al. RuO_x clusters anchored on self-assembled SnO₂ cubic nanocage for boosting sustainable acidic water oxidation[J]. *Nano Research Energy*, 2025, 4(1): e9120140.
- [23] Wang X, Li Q, Feng S Z, et al. In situ construction of free-standing high-performance Ni-based dual intermetallic composites for alkaline hydrogen evolution[J]. *Transactions of Tianjin University*, 2025, 31(2): 131-144.
- [24] Li Z, Wang Y S, Liu H, et al. Electroreduction-driven distorted nanotwins activate pure Cu for efficient hydrogen evolution[J]. *Nature Materials*, 2025, 24(3): 424-432.
- [25] Yu Y D, Liu R X, Sun Y Y, et al. Sub-nanometric materials for hydrogen evolution reaction[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2024, 8(1): 159-178.
- [26] Alamiery A. Advancements in materials for hydrogen production: a review of cutting-edge technologies[J]. *ChemPhysMater*, 2024, 3(1): 64-73.
- [27] Wei L C, Dong Y T, Yan W, et al. Hollow Pt-encrusted RuCu nanocages optimizing OH adsorption for efficient hydrogen oxidation electrocatalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(7): e202420177.
- [28] Yang F H, Pan Y, Jain I P. Defect engineering of MoS₂/borophene/WS₂ sandwich heterostructures enhanced the HER catalytic activity and improved water splitting efficiency[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13(43): 37508-37519.
- [29] Hiege F, Sicking L M, Kanokkanchana K, et al. The crucial role of rotation speed on the determination of tafel slopes of electrocatalysts in rotating disk electrode experiments[J]. *ACS Electrochemistry*, 2025, 1(10): 2149-2155.
- [30] Liao W B, Zhang B J, Mu L, et al. Flexible bifunctional electrocatalyst (Ni@((Ni,Fe)Se₂)/Ni@CC) by adjusting d-band center for high-efficiency HER and overall water splitting[J]. *ChemPhysMater*, 2024, 3(3): 320-328.
- [31] Cao X D, Lin B L. Ultralow noble-metal-loaded senary high entropy alloy enables industrial-level alkaline hydrogen evolution[J]. *Nano Research Energy*, 2026, 5(1): e9120178.
- [32] Briega-Martos V, Guzman-Soriano R, Jiang J H, et al. The (mis)uses of Tafel slope[J]. *Nature Catalysis*, 2025, 8(9): 863-866.
- [33] Singha Roy S, Madhu R, Karmakar A, et al. From theory to practice: a critical and comparative assessment of tafel slope analysis techniques in electrocatalytic water splitting[J]. *ACS Materials Letters*, 2024, 6(7): 3112-3123.
- [34] He Q, Zhou Y Z, Mou L H, et al. Iron-doped ruthenium with a good interfacial environment achieving superior hydrogen evolution activity under alkaline conditions[J]. *Energy & Environmental Science*, 2025, 18(4): 1984-1991.
- [35] Nazari M, Ghaemmaghami M. Approach to evaluation of electrocatalytic water splitting parameters, reflecting intrinsic activity: toward the right pathway[J]. *ChemSusChem*, 2023, 16(11): e202202126.
- [36] Zhao S, Li Z X, Guo H T, et al. Critical role of carbon substrates in optimizing Ru-based HER catalysts: from dimensional insights to metal-support interactions engineering[J]. *Advanced Functional Materials*, 2026, 36(10): e09799.
- [37] Zheng Y H, Xue Y R, Gao Y, et al. Selective growth of graphdiyne-based vanadium-iridium oxide interfaces for efficient alkaline oxygen evolution reaction[J]. *ChemPhysMater*, 2025, 4(2): 124-130.
- [38] Shao Y X, Ni J J, Yin J, et al. Fe-rich medium-entropy core-shell electrocatalyst for hydrogen evolution reaction under large current density[J]. *Small*, 2025, 21(4): 2407061.
- [39] Sun X Z, Wu B F, Li B, et al. Strong metal-support interactions for high sintering resistance of Ru-based catalysts toward the HER and ORR[J]. *Chemical Communications*, 2023, 59(68): 10291-10294.
- [40] Liu Y J, Wang X X, Yang M Y, et al. Preparation of Ru-doped TiO₂ nanotube arrays through anodizing TiRu alloys for bifunctional

- HER/OER electrocatalysts[J]. *Nanoscale*, 2023, 15(44): 17936-17945.
- [41] Ramaprakash M, G N B, Neppolian B, et al. An advanced Ru-based alkaline HER electrocatalyst benefiting from Volmer-step promoting 5d and 3d co-catalysts[J]. *Dalton Transactions*, 2024, 53(17): 7596-7604.
- [42] Liu Z, Jin R, Zhao G, et al. Atomically dispersed Ru in ZIF-67 as a high-performance HER catalyst: in situ structural evolution and deactivation mechanism elucidation[J]. *Materials Horizons*, 2025, 12(24): 10690-10697.
- [43] Liu L, Yang Z Y, Gao W B, et al. Ru incorporated into Se vacancy-containing CoSe₂ as an efficient electrocatalyst for alkaline hydrogen evolution[J]. *Nanoscale*, 2024, 16(39): 18421-18429.
- [44] Fu X T, Huang X X, Cen Y P, et al. Ru nanoparticles encapsulated by defective TiO₂ boost the hydrogen oxidation/evolution reaction [J]. *Small*, 2024, 20(51): 2406387.
- [45] Li W Q, Guo B W, Zhang K, et al. Ru-regulated electronic structure CoNi-MOF nanosheets advance water electrolysis kinetics in alkaline and seawater media[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 668: 181-189.
- [46] Yu Q Q, Yu W Q, Wang Y J, et al. Hydroxyapatite-derived heterogeneous Ru-Ru₂P electrocatalyst and environmentally-friendly membrane electrode toward efficient alkaline electrolyzer[J]. *Small*, 2023, 19(25): 2208045.
- [47] Zhang X Y, Xu L L, Wu X C, et al. Ta₃N₅ nanobelt-loaded Ru nanoparticle hybrids' electrocatalysis for hydrogen evolution in alkaline media[J]. *Molecules*, 2023, 28(3): 1100.
- [48] Hou L Q, Li C, Jang H, et al. Rationally designed Mo/Ru-based multi-site heterogeneous electrocatalyst for accelerated alkaline hydrogen evolution reaction[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(48): 2410039.
- [49] Weng G R, Alexandrova A N. Unraveling the surface termination and evolution of surface states for electrocatalyst PtSn₄ in alkaline HER[J]. *ACS Catalysis*, 2025, 15(12): 10448-10458.
- [50] Masubuchi T, Rublev P, Han Y L, et al. Highly active hydrogen evolution reaction (HER) catalysts formed by energetic Pt(n) cluster deposition: deposition dynamics and the HER mechanism[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(52): 48192-48208.
- [51] Higashi T, Domen K. Interfacial design of particulate photocatalyst materials for green hydrogen production[J]. *ChemSusChem*, 2024, 17(21): e202400663.
- [51] Higashi T, Domen K. Interfacial design of particulate photocatalyst materials for green hydrogen production[J]. *ChemSusChem*, 2024, 17(21): e202400663.
- [52] Chen G B, Zhang T R. Cu²⁺/Cu⁺ redox cycle enables industrial-level glycerol electrooxidation[J]. *cMat*, 2025, 2(4): e70027.
- [53] 余钜基,冯书钊,刘燕,等. 低铂掺杂核壳结构碳基二硒化镍的制备及析氢性能[J/OL]. *精细化工*, 1-10. [2026-04-01]. <https://doi.org/10.13550/j.jxhg>.

(责任编辑:蒲锡鹏)