



硒化钌复合碳纳米纤维的制备及其电催化析氢性能

韦悦, 王晟, 纪律律

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘要: 为提高硒化钌(RuSe_2)催化剂的活性位点数量、导电性和传质扩散能力, 采用静电纺丝、碳化和硒化相结合的策略, 制备了负载 RuSe_2 纳米颗粒的 N 掺杂碳纳米纤维复合材料($\text{RuSe}_2@\text{CNFs}$)。利用 SEM、TEM、XRD、Raman、XPS 等表征技术对该复合材料的组成和结构进行系统表征, 并通过 LSV、CV、恒电位电解等电化学技术对该复合材料的电催化析氢性能和稳定性进行测试分析。结果表明: $\text{RuSe}_2@\text{CNFs}$ 具有丰富的催化活性位点、良好的导电性以及充足的电解液/气体传输孔道, 展现出优异的电催化性能和稳定性, 在碱性电解液中产生 $10\text{ mA}/\text{cm}^2$ 的催化电流密度仅需 58 mV 的过电位, 优于大部分近期报道的 Ru 基催化剂。该研究为高活性析氢催化剂的设计合成提供了新的研究思路。

关键词: 静电纺丝; 硒化钌; 碳纳米纤维; 电催化; 析氢性能

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2022) 07-0496-07

Preparation of ruthenium selenide-composited carbon nanofiber and its electrocatalytic hydrogen evolution performance

WEI Yue, WANG Sheng, JI Lülü

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to expose more catalytic active sites, improve the conductivity and the mass transfer diffusion capability of the RuSe_2 -based catalyst, a composite material $\text{RuSe}_2@\text{CNFs}$ consisting of RuSe_2 nanoparticles loading on N-doped carbon nanofibers was prepared by the strategy of combining electrospinning, carbonization with selenylation. The composition and structure of $\text{RuSe}_2@\text{CNFs}$ were systematically characterized by SEM, TEM, XRD, Raman and XPS. Its electrocatalytic hydrogen evolution performance and stability were investigated and analyzed by LSV, CV and constant-potential electrolysis. The results indicated that $\text{RuSe}_2@\text{CNFs}$ possessed abundant catalytic active sites, high conductivity and sufficient electrolyte/gas emission channels, and exhibited excellent catalytic performance and stability. It merely required a low overpotential of 58 mV to generate a catalytic current density of $10\text{ mA}/\text{cm}^2$ in alkaline electrolyte, which is superior to most of the recently reported Ru-based electrocatalysts. This study has provided a new research thought for the design and synthesis of high-activity hydrogen evolution electrocatalysts.

Key words: electrospinning; ruthenium selenide; carbon nanofiber; electrocatalysis; hydrogen evolution performance

收稿日期: 2021-11-25 网络出版日期: 2022-03-21

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LQ20B030001); 中国博士后科学基金(2021M702305)

作者简介: 韦悦(1997—), 女, 湖北枣阳人, 硕士研究生, 主要从事电催化材料方面的研究。

通信作者: 纪律律, E-mail: llji@zstu.edu.cn

0 引言

非碳清洁能源的开发利用已成为破解能源问题的关键^[1-2]。氢气作为一种非碳清洁能源,是理想的化石能源替代品^[3]。利用可再生能源(如太阳能、风能等)衍生电力电解水制氢是一种清洁环保可持续的制氢策略。其中析氢反应是电解水制氢的关键步骤,而实现高效电解水制氢需要高效的析氢催化剂以减小过电位产生的能耗^[4]。然而,目前析氢催化性能最佳的铂(Pt)基材料,由于极低的地壳储量和高昂的价格成本限制了其规模化应用^[5]。因此,开发高效、稳定、廉价的析氢催化剂是实现氢能规模产业化的关键因素,也是一直以来电解水制氢亟待解决的科学前沿问题。

近年来,过渡金属硫族化合物(Transition metal chalcogenides, TMCs)由于其独特的电子结构和表面特性受到研究者的广泛关注^[6],研究者们利用化学气相沉积、溶剂热法、化学剥离法等策略制备了一系列 TMCs,并通过晶相控制、原子掺杂、碳复合等方式提高 TMCs 的电催化析氢性能。前期研究表明, TMCs 是一类高效的析氢催化剂,基于钼(Mo)^[7]、钨(W)^[8]、铁(Fe)^[9]、钴(Co)^[10]、镍(Ni)^[11]等元素可设计合成 TMCs 材料。然而,与 Pt 相比,这些 TMCs 材料的电催化析氢活性仍存在较大差距。

钌(Ru)是一种贵金属元素,其成本仅为 Pt 的 4%。近年来, Ru 基材料,例如金属 Ru(包括单原子 Ru)和磷化 Ru,作为析氢催化剂已展现出优异的催化活性^[12-14]。然而,由于缺乏合适的合成策略, Ru 基 TMCs 材料却鲜有报道。2021 年, Zhao 等^[15]首次通过胶体合成法制备了 RuSe₂ 纳米片,该材料表现出优异的一类 Pt 电催化析氢活性;密度泛函理论分析表明, RuSe₂ 具有高催化活性是因为其表面对水分子和质子具有合适的吸附自由能。该项研究开拓了 Ru 基 TMCs 材料在电催化析氢领域的应用,但是单纯的 RuSe₂ 纳米片在催化电极制备过程中却面临团聚堆叠的困境,这会导致活性位点的损失和传质扩散的限制。

本文从提高 RuSe₂ 催化剂的活性位点数量、导电性和传质扩散能力的角度出发,以三氯化钌(RuCl₃)为 Ru 源,硒粉为 Se 源,聚丙烯腈(Polyacrylonitrile, PAN)为碳源,采用静电纺丝、碳化和硒化相结合的策略,制备 RuSe₂ 纳米颗粒,并将其负载于 N 掺杂碳纳米纤维的复合材料(RuSe₂@CNFs)上。对制备所得复合材料的组成和结构进行系统表征,并对该复合材

料的电催化析氢性能和稳定性进行测试和分析。研究结果可为高活性析氢催化剂的设计和合成提供新的策略支撑。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

实验材料:三水合氯化钌(RuCl₃·3H₂O, 98%), 硒粉(Se, 99.9%), 聚丙烯腈(PAN, 99%, M_w = 150000)和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 99.8%)均购自麦克林试剂网;高纯空气和高纯氩气(99.999%)购自杭州气体有限公司。

实验仪器:ME104E 型电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司), 85-3B 型磁力搅拌器(上海禾汽玻璃仪器电器有限公司), LSP02-1 A 型注射泵(保定迪创电子科技有限公司), 静电纺丝机(东文高压电源股份有限公司), 真空烘箱(上海实验设备有限公司), 管式炉(合肥科晶材料技术有限公司), 电化学工作站(CHI660E, 中国上海辰华公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 前驱体 RuCl₃@PAN 的制备

通过静电纺丝法制备 RuCl₃ 掺杂的 PAN 纳米纤维(RuCl₃@PAN)。首先,将 RuCl₃ (0.5 mmol) 和 PAN(1 g)加入 DMF(9 mL)中,磁力搅拌 24 h 以获得溶解混合均匀的纺丝溶液。随后,采用一次性注射器(容量:5 mL)吸取纺丝溶液并固定在注射泵上,采用包裹一层铝箔的滚筒作为接收装置接收纺丝纤维,在注射器和接收滚筒之间通入高压进行静电纺丝。静电纺丝参数设置:注射速度为 0.25 mL/h,接收距离为 20 cm,电压为 13 kV,纺丝时间为 8 h。静电纺丝结束之后,将铝箔上接收的纤维膜放置在烘箱中 60 °C 真空干燥 12 h 以除去多余的溶剂,并获得前驱体 RuCl₃@PAN。

1.2.2 中间产物 Ru@CNFs 的制备

将前驱体 RuCl₃@PAN 放置于瓷舟中,并将瓷舟放置于管式炉中间位置,在空气气氛下首先以 1 °C/min 的升温速率升温至 270 °C,恒温 1 h 进行纤维预氧化。随后,将管式炉气氛从空气切换成氩气,并以 2 °C/min 的升温速率升温至 800 °C,恒温 2 h 进行纤维碳化,并获得中间产物,即金属钌负载的 N 掺杂碳纳米纤维复合材料(Ru@CNFs)。

1.2.3 最终产物 RuSe₂@CNFs 的制备

将 Ru@CNFs 和硒粉分别置于两个瓷舟,并将瓷舟放置于管式炉中间位置,其中硒粉放置于气流

上游, Ru@CNFs 置于管式炉下游。在氩气气氛下以 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 恒温 2 h 进行硒化反应, 并最终获得 $\text{RuSe}_2\text{@CNFs}$ 。

图 1 为 $\text{RuSe}_2\text{@CNFs}$ 的合成路线示意图。首先, 利用静电纺丝法制备前驱体 $\text{RuCl}_3\text{@PAN}$ (步骤 I), RuCl_3 均匀分布于 PAN 纳米纤维之中; 随后, 通过

预氧化和碳化步骤高温热处理将前驱体 $\text{RuCl}_3\text{@PAN}$ 转变为中间产物 Ru@CNFs (步骤 II), RuCl_3 和 PAN 在热处理过程中分别转变为金属 Ru 和 N 掺杂碳纳米纤维(CNFs); 最后, 通过高温硒化反应将中间产物 Ru@CNFs 转变为最终产物 $\text{RuSe}_2\text{@CNFs}$ (步骤 III), RuSe_2 以纳米颗粒的形式分布在 CNFs 上。

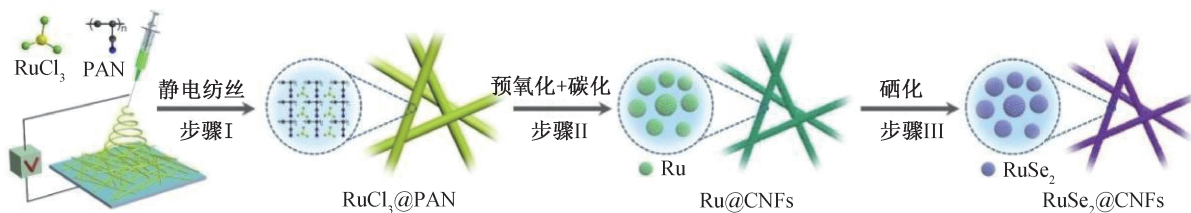


图 1 $\text{RuSe}_2\text{@CNFs}$ 的合成路线示意

1.3 测试与表征

采用扫描电子显微镜 (SEM, ZEISS ALTRA-55 型) 和透射电子显微镜 (TEM, JEM-2010 HR 型) 对样品的形貌进行表征; 采用 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker D8) 对样品的晶相结构进行表征; 采用拉曼光谱仪 (Raman, Rainshaw invia) 表征样品的石墨化程度; 采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, K-Alpha 型, Thermo Scientific) 表征样品的表面元素组成和电子价态; 采用电化学工作站对样品的电催化析氢性能进行测试分析。

将催化剂 (4 mg) 和全氟磺酸基聚合物 (5% , $80\text{ }\mu\text{L}$) 溶液分散在水/乙醇 (体积比 $4:1$, 1 mL) 混合溶液中, 随后将催化剂分散液 ($5\text{ }\mu\text{L}$) 滴在玻碳电极表面 (负载量: $0.265\text{ mg}/\text{cm}^2$), 并在室温下干燥获得工作电极。在三电极体系下, 采用碳棒作为对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极, 1 mol/L KOH 溶液作为电解液, 对催化剂的电催化析氢性能进行测试分析。根据能斯特方程 ($E_{\text{RHE}} = E_{\text{SCE}} + 0.059 \times \text{pH} + 0.244$), 计算得到在 1 mol/L KOH 溶液中的 E_{RHE} ($E_{\text{RHE}} = E_{\text{SCE}} + 1.05$), 根据计算公式将相对于 SCE 的电极电位归一化为相对于可逆氢电极 (RHE) 的电极电位。

通过各种电化学测试技术评价催化剂的析氢电催化性能: 采用线性扫描伏安法 (LSV) 测试计算催化剂的析氢过电位, 扫描速率设置为 $2\text{ mV}/\text{s}$; 通过对 LSV 曲线进行线性拟合计算催化剂的析氢塔菲尔 (Tafel) 斜率; 通过电化学阻抗谱 (EIS) 评价催化剂在不同过电位下催化动力学, 频率设置为 $10^{-2} \sim 10^5\text{ Hz}$; 振幅设置为 5 mV ; 通过恒电位电解法测试催化剂的电催化稳定性; 通过不同扫描速率下 CV 扫描计算催化剂的比电容 (C_{dl}), CV 扫描电压区间设置为 0

$\sim 0.2\text{ V vs. RHE}$, 扫描速率设置为 $20 \sim 200\text{ mV}/\text{s}$ 。

2 结果与讨论

2.1 $\text{RuSe}_2\text{@CNFs}$ 的制备与性能分析

采用 SEM 和 TEM 对 $\text{RuSe}_2\text{@CNFs}$ 及其前驱体和中间产物的形貌进行表征。图 2(a) 的 SEM 图显示静电纺丝所得产物 $\text{RuCl}_3\text{@PAN}$ 为纳米纤维形貌, 直径为 280 nm 左右。 $\text{RuCl}_3\text{@PAN}$ 经过预氧化和碳化处理后, 所得中间产物 Ru@CNFs 的纳米纤维直径缩减至 200 nm 左右 (图 2(b))。图 2(c) 为进一步硒化处理之后产物 $\text{RuSe}_2\text{@CNFs}$ 的 SEM 图, 可以发现纳米纤维仍保持了良好的连续性, 未发生明显的断裂或团聚, 纤维直径进一步缩减为 160 nm 左右。图 2(d) 为 $\text{RuSe}_2\text{@CNFs}$ 的 TEM 图, 可以观察到大量 RuSe_2 纳米颗粒均匀分布于碳纳米纤维载体之上, 其中 RuSe_2 纳米颗粒的平均尺寸约为 17.12 nm (图 2(e))。图 2(f) 为 $\text{RuSe}_2\text{@CNFs}$ 的高分辨 TEM (HRTEM) 图, 可以观察到放大倍数后纳米颗粒显示清晰的晶格条纹, 表明其具有良好的结晶性, 晶面间距计算得到为 0.34 nm , 恰好对应于 RuSe_2 的 (111) 晶面。碳纳米纤维作为高导电性基底材料, 可以为所负载的 RuSe_2 纳米颗粒提供快速电子转移通道, 而 RuSe_2 纳米颗粒则提供丰富的催化活性位点, 从而实现协同高效催化。

图 3(a) 为中间产物 Ru@CNFs 的 XRD 图谱, 图中的衍射峰对应于金属 Ru (JCPDS No. 06-0663) 的特征峰, 表明预氧化和碳化处理之后 RuCl_3 发生碳热还原反应转化为金属 Ru。图 3(b) 为 $\text{RuSe}_2\text{@CNFs}$ 的 XRD 图谱, 其衍射峰全部对应于 RuSe_2 (JCPDS No. 80-0670) 的特征峰, 而金属 Ru 的对应的衍射峰已完全消失, 表明硒化处理之后金属 Ru

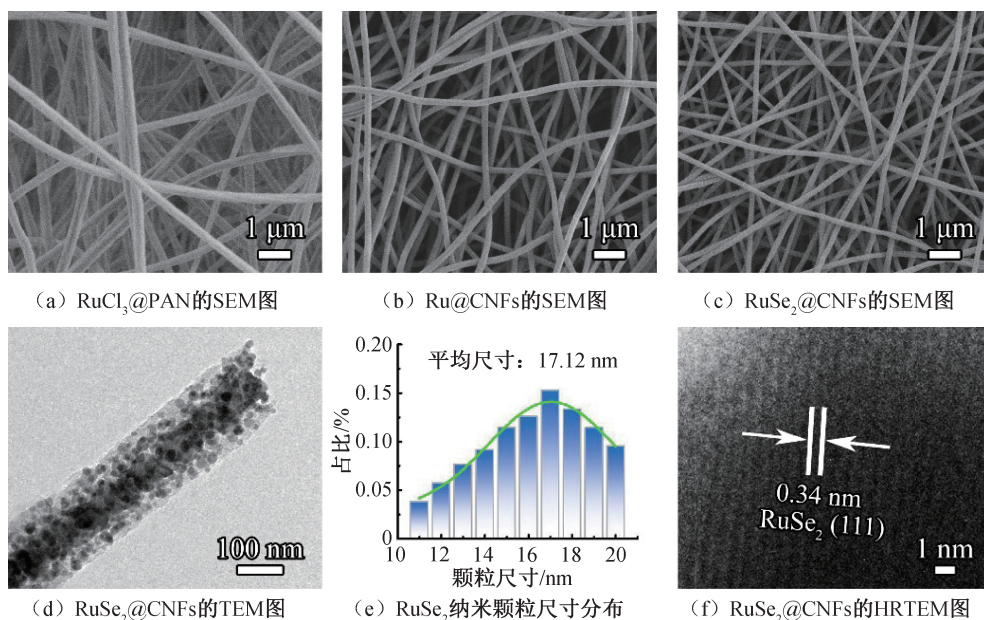


图 2 RuCl₃@PAN、Ru@CNFs 和 RuSe₂@CNFs 的 SEM 图以及 RuSe₂@CNFs 的 TEM 图、RuSe₂ 颗粒尺寸分布和 RuSe₂@CNFs 的 HRTEM 图

已全部转化为 RuSe₂。采用拉曼光谱对 RuSe₂@CNFs 进行进一步表征,如图 3(c)所示。RuSe₂@CNFs 的拉曼光谱图上出现两个宽峰,其中位于 1347 cm⁻¹处的峰对应于碳材料的特征 D(缺陷和无序)峰,位于 1600 cm⁻¹处的峰对应于碳材料的特征

G(石墨)峰。通常利用 D 峰和 G 峰的强度比(I_D/I_G)来表征碳材料的石墨化程度,RuSe₂@CNFs 的 G 峰明显高于 D 峰,其 I_D/I_G 值为 0.76,表明 RuSe₂@CNFs 中碳基底材料具有良好的石墨化程度,而石墨化程度越高意味着碳材料导电性越好。

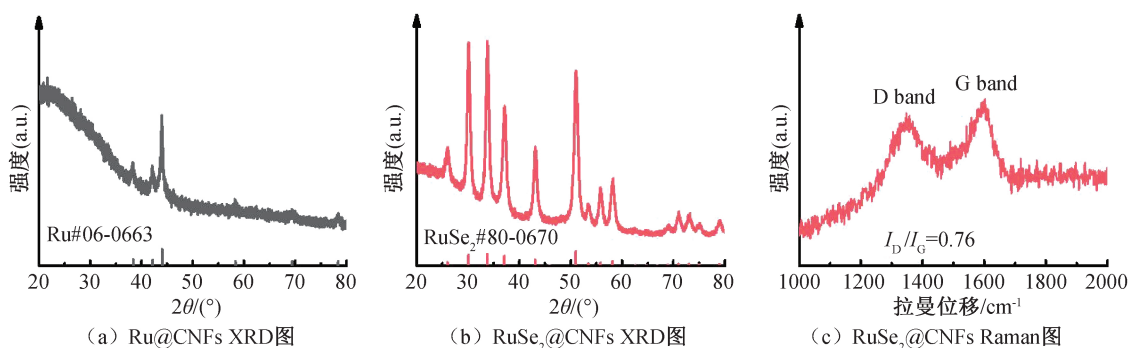


图 3 Ru@CNFs 和 RuSe₂@CNFs 的 XRD 图以及 RuSe₂@CNFs 的 Raman 谱图

图 4 为 RuSe₂@CNFs 的 XPS 图谱。图 4(a)的 XPS 显示 RuSe₂@CNFs 是由 Ru、Se、C、N 和 O 五种元素组成。图 4(b)是 Ru 3p 的 XPS 高分辨图谱,位于 461.0 eV 和 483.6 eV 的两个峰分别对应于 Ru 3p_{3/2} 和 Ru 3p_{1/2},归属于 Ru-Se 键的特征峰。图 4(c)Se 3d 的 XPS 高分辨图谱可以分出三对峰,其中位于 55.4 和 54.7 eV 的一对峰对应于 Se 3d_{3/2} 和 Se 3d_{5/2},是 Ru-Se 键的特征峰,而位于 58.8 和 58.2 eV 的一对峰源于表面氧化形成的 Se—O 键,此外还有单质 Se 的特征峰出现,这是由于硒化过程中表面气化凝结沉积的少量单质硒。图 4(d)是 C 1s 的 XPS 高分辨图谱,可分为 C=C 键、C=N

键和 C=O 键。图 4(e)N 1s 的 XPS 高分辨图谱可分为三个峰,分别对应于吡啶 N、吡咯 N 和石墨 N,表明 PAN 中的 N 原子在高温煅烧过程中掺杂进入碳材料内部,形成 N 掺杂碳材料,而 N 掺杂碳较纯碳材料具有更高的导电性和亲水性,有利于电催化反应过程中的电子传递和电解液渗透^[16-17]。综上可知,SEM、TEM、XRD、Raman、XPS 的表征结果表明了最终成功制备得到了产物 RuSe₂@CNFs。RuSe₂ 纳米颗粒均匀负载在 N 掺杂碳纳米纤维上,连续性纳米纤维构建三维电催化网络,这种结构组成有利于暴露更多的催化活性位点,同时促进电解液接触和气泡排放^[18-19]。

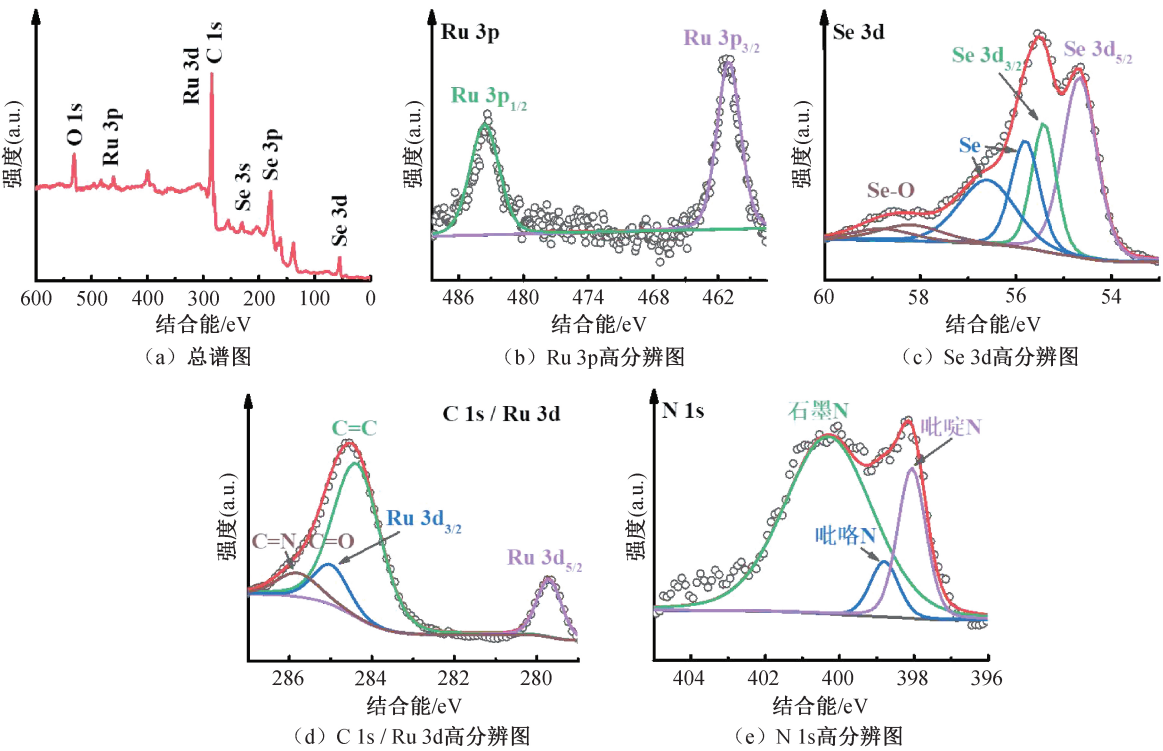


图 4 RuSe₂@CNFs 的 XPS 谱图

2.2 RuSe₂@CNFs 的电催化析氢性能

选择 1 mol/L KOH 溶液作为电解液,采用三电极体系对 RuSe₂@CNFs 的电催化析氢性能进行测试,Ru@CNFs 和纯 CNFs 作为对比样也进行了测试,结果如图 5 所示。图 5(a)为 RuSe₂@CNFs、Ru@CNFs 和 CNFs 在 1 mol/L KOH 溶液中的 LSV 曲线,没有 Ru 基纳米颗粒负载的 CNFs 基本不具有电催化析氢活性,RuSe₂@CNFs 的起始析氢电位接近于 0,产生 10 mA/cm² 的电流密度时,RuSe₂@CNFs 和 Ru@CNFs 所需过电位分别为 58 mV 和 152 mV,表明 RuSe₂@CNFs 的电催化析氢性能明显优于 Ru@CNFs,此外与已报道的 Ru 基催化剂相比,RuSe₂@CNFs 的电催化析氢性能仍具有明显的优势(表 1)。图 5(b)是 RuSe₂@CNFs 的 Tafel 曲线,其 Tafel 斜率经线性拟合计算得到为 52.2 mV/dec,表明该催化剂的电催化析氢路径是 Tafel-Heyrovsky 步骤,与 Ru@CNFs(Tafel 斜率为 105.1 mV/dec)相比,RuSe₂@CNFs 具有更快的电催化反应动力学。图 5(c)是 RuSe₂@CNFs 在 0~0.2 V *vs.* RHE 电压区间范围内的 CV 扫描曲线,随着扫描速率的增大,CV 的面积也随之增大,通过计算 RuSe₂@CNFs 在 0.1 V *vs.* RHE 电位处上下电流密度差得到电流密度差—扫描速率曲线,经拟合后得到 RuSe₂@CNFs 的比电容为 14 mF/cm²,

表明该催化剂具有较大的电化学活性面积。为了测试 RuSe₂@CNFs 的电催化析氢动力学,对其在不同过电位下进行了 EIS 测试,得到如图 5(e)所示的 Nyquist 曲线。Nyquist 曲线显示,RuSe₂@CNFs 在不同过电位下均具有一个与电催化析氢过程电荷转移相关的半圆,该半圆的直径越小意味着电荷转移阻抗越小,电催化析氢反应动力学越快。从图 5(e)可观察到,随着过电位的增大,Nyquist 曲线中半圆直径逐渐变小,表明 RuSe₂@CNFs 在高过电位下具有更快的电催化析氢反应速率。图 5(f)是 RuSe₂@CNFs 的循环稳定性曲线,RuSe₂@CNFs 在-0.1~0.1 V *vs.* RHE 电压区间范围 CV 扫描 2000 圈之后,其 LSV 曲线依旧保持不变,此外在 60 mV 过电位下的恒电位电解曲线,电解 17 h 后,RuSe₂@CNFs 的催化电流密度保持依旧保持恒定,这些结果表明 RuSe₂@CNFs 具有良好的电催化析氢稳定性。

综合上述结果,RuSe₂@CNFs 在碱性溶液中展现出优异的电催化析氢性能和稳定性,基于结构和性能之间的构效关系,其优异的电催化性能可以归因于以下因素:(a) RuSe₂ 是一种高活性的电催化析氢材料,具有较高的本征催化活性,将 RuSe₂ 结构纳米化可以有利于提高其活性位点数量,获得更高的催化电流密度;(b) N 掺杂碳具有较高的导电性和亲水性,将

RuSe₂ 负载在 N 掺杂碳上可以有效提高电子传输速率,并且有利于电催化稳定性;(c)连续性一维纳米纤维结构提供了丰富的电解液渗入孔道和气体排出通道,有利于电催化析氢过程的传质扩散。

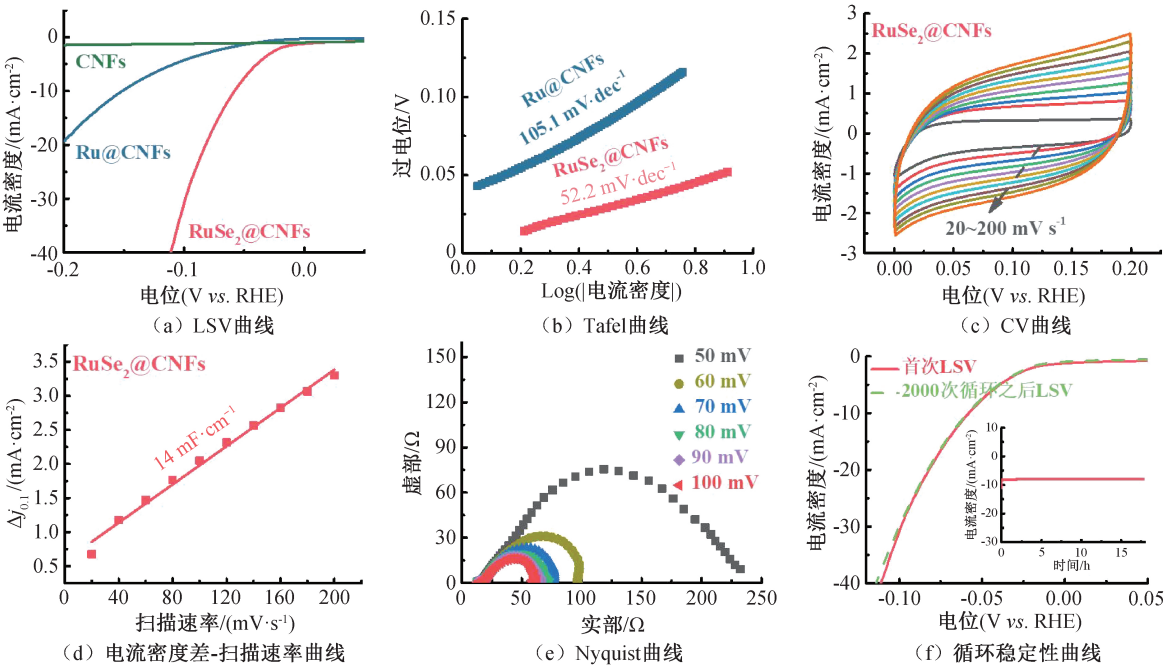


图 5 RuSe₂@CNFs、Ru@CNFs 和 CNFs 在 1 mol/L KOH 溶液中的各类电催化析氢性能曲线

表 1 RuSe₂@CNFs 与近年文献中 Ru 基催化剂的电催化析氢性能

催化剂	电解液	过电位 η_{10} /mV	Tafel 斜率/(mV·dec ⁻¹)	数据来源
RuSe ₂ @CNFs	1 mol/L KOH	58	52.2	本文
Cu _{2-x} S@Ru	1 mol/L KOH	82	48.0	文献[20]
Ru/Y(OH) ₃	1 mol/L KOH	100	66.0	文献[21]
Ru-WSe ₂	1 mol/L KOH	87	116.0	文献[22]
Ru-CoSe NCs	1 mol/L KOH	152	37.0	文献[23]
Sr ₂ RuO ₄	1 mol/L KOH	61	51.0	文献[24]

3 结 论

本文采用静电纺丝、碳化和硒化相结合的策略成功制备了一种纳米纤维形貌的 RuSe₂-N 掺杂碳复合材料 RuSe₂@CNFs,并研究了 RuSe₂@CNFs 作为析氢催化剂的电催化性能。RuSe₂ 纳米颗粒均匀负载在一维 N 掺杂碳纳米纤维上,有效提高了催化剂的活性位点数量、导电性和传质扩散能力,制备所得 RuSe₂@CNFs 催化剂展现出优异的电催化析氢性能。当产生 10 mA/cm² 的电流密度时,RuSe₂@CNFs 仅需 58 mV 的过电位,Tafel 斜率为 52.2 mV/dec,其电催化析氢性能优于大部分近期发表的 Ru 基催化剂;RuSe₂@CNFs 具有优异的电催化稳定性,在 60 mV 的过电位下恒电位电解 17 h 未出现明显的电流密度损失。

参考文献:

[1] 李帅帅,汪星,李敏,等. 三维自支撑 Ni₂P 纳米片阵列

的制备及析氢性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2020, 43(1): 32-38.

[2] Zang Y, Yang B P, Li A, et al. Tuning interfacial active sites over porous Mo₂N-supported cobalt sulfides for efficient hydrogen evolution reactions in acid and alkaline electrolytes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(35): 41573-41583.

[3] Nithya V D. Recent advances in CoSe₂ electrocatalysts for hydrogen evolution reaction[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(73): 36080-36102.

[4] 韦悦,王晟,纪律律. 硫化镍复合碳纳米纤维的制备及其电催化析氢性能[J/OL]. 现代纺织技术, 2021, 5: 35-43. [2021-11-24]. <https://doi.org/10.19398/j.att.202106074>.

[5] Ren Y X, Zhu S L, Liang Y Q, et al. Hierarchical Ni₃S₄@MoS₂ nanocomposites as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 95: 70-77.

[6] Zhang Z, Jiang C, Li P, et al. Benchmarking phases of

- ruthenium dichalcogenides for electrocatalysis of hydrogen evolution: theoretical and experimental insights[J]. *Small*, 2021, 17(13): 2007333.
- [7] Guo S H, Zhang Y Y, Tang S W, et al. Tuning interlayer spacing of MoS_2 for enhanced hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 864: 158581.
- [8] Pu X F, Qian J M, Li J F, et al. Adjusting the electronic structure of WS_2 nanosheets by iron doping to promote hydrogen evolution reaction [J]. *FlatChem*, 2021, 29: 100278.
- [9] Ye J, Zang Y P, Wang Q Y, et al. Nitrogen doped FeS_2 nanoparticles for efficient and stable hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 56: 283-289.
- [10] Xie W J, Liu K, Shi G D, et al. CoS_2 nanowires supported graphdiyne for highly efficient hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 60: 272-278.
- [11] 柳兆祥, 廖欣, 丁丽娟, 等. $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{SiC}$ 复合电极的制备及光电催化性能研究[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2016, 35(5): 776-780.
- [12] Yang Y J, Yu Y H, Li J, et al. Engineering ruthenium-based electrocatalysts for effective hydrogen evolution reaction[J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13(1): 1-20.
- [13] Miao H, Zhang D, Shi Y, et al. Ultrasmall noble metal doped $\text{Ru}_2\text{P} @ \text{Ru}/\text{CNT}$ as high-performance hydrogen evolution catalysts [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(44): 15063-15071.
- [14] Liu Z, Zeng L L, Yu J Y, et al. Charge redistribution of Ru nanoclusters on Co_3O_4 porous nanowire via the oxygen regulation for enhanced hydrogen evolution reaction[J]. *Nano Energy*, 2021, 85: 105940.
- [15] Zhao Y M, Cong H J, Li P, et al. Hexagonal RuSe_2 nanosheets for highly efficient hydrogen evolution electrocatalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(13): 7013-7017.
- [16] Pan Y, Sun K, Liu S, et al. Core-shell ZIF-8@ZIF-67-derived CoP nanoparticle-embedded N-doped carbon nanotube hollow polyhedron for efficient overall water splitting [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(7): 2610-2618.
- [17] Li J S, Wang Y, Liu C H, et al. Coupled molybdenum carbide and reduced graphene oxide electrocatalysts for efficient hydrogen evolution[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 11204.
- [18] Lu X F, Li M X, Wang H Y, et al. Advanced electrospun nanomaterials for highly efficient electrocatalysis [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2019, 6(11): 3012-3040.
- [19] Zhang C L, Yu S H. Nanoparticles meet electrospinning: recent advances and future prospects[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(13): 4423-4448.
- [20] Yoon D, Lee J, Seo B, et al. Cactus-like hollow $\text{Cu}_{2-x}\text{S} @ \text{Ru}$ nanoplates as excellent and robust electrocatalysts for the alkaline hydrogen evolution reaction[J]. *Small*, 2017, 13(29): 1700052.
- [21] Liu Y, Lu X Y, Che Z W, et al. Amorphous $\text{Y}(\text{OH})_3$ -promoted $\text{Ru}/\text{Y}(\text{OH})_3$ nanohybrids with high durability for electrocatalytic hydrogen evolution in alkaline media[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(86): 12202-12205.
- [22] Zhao Y M, Mao G X, Huang C Z, et al. Decorating WSe_2 nanosheets with ultrafine Ru nanoparticles for boosting electrocatalytic hydrogen evolution in alkaline electrolytes[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2019, 6(6): 1382-1387.
- [23] Wang M J, Dang Z Y, Prato M, et al. Ruthenium-decorated cobalt selenide nanocrystals for hydrogen evolution[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(9): 5695-5703.
- [24] Zhu Y, Tahini H A, Hu Z, et al. Unusual synergistic effect in layered Ruddlesden-Popper oxide enables ultrafast hydrogen evolution[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1-9.

(责任编辑:刘国金)