引用格式：陈明轩，王文雍，郁章涛，等.用于高效析氢的Cu掺杂RuO_2纳米棒阵列镍基电极[J].材料工程，2026，54(6)：189-199.
CHEN Mingxuan，WANG Wenyong，YU Zhangtao，et al.Cu-doped RuO_2 nanorod array electrode for efficient hydrogen evolution[J].Journal of Materials Engineering，2026，54(6)：189-199.

用于高效析氢的Cu掺杂RuO_2纳米棒阵列镍基电极

陈明轩[1]，王文雍[1]，郁章涛[1]，张宝平[1]，钱德松[1]，于镇海[1]，
孟庆林[2]，王欣雨[3]，张正平[3*]
（1 三峡科技有限责任公司，北京 101199；2 天津市大陆制氢设备有限公司，天津 301609；
3 北京化工大学，北京 100029）

摘要：纳米结构电极因其可同步优化反应动力学、传质效率和电子导电性的独特优势，在电催化析氢领域展现出重要应用前景。热解法其创新性体现在工艺简化、结构多功能集成及活性-稳定性协同优化三方面。该技术不仅为绿氢产业化提供了具有竞争力的电极材料，其可扩展的制备思路也为其他能源转换器件的工业化设计提供了借鉴。本研究通过一步热解法在泡沫镍基底上成功制备了Cu掺杂RuO_2纳米棒阵列电极（RCO/NF），该电极通过3个关键特征实现卓越性能：Cu掺杂产生的多价态电荷缓冲效应维持了RuO_2的高活性表面状态；纳米棒阵列结构提供了高比表面积和超亲水特性（接触角＜18°），显著改善了传质效率并缓解气泡屏蔽效应；CuO中间层有效增强了电极的界面结合强度。电化学测试表明，该电极在1.0 mol·L^{-1} KOH电解液中表现出优异的析氢性能，10 mA·cm^{-2}电流密度下过电位仅5 mV，在200～400 mA·cm^{-2}工业级电流密度范围内过电位较商用Pt/C催化剂降低42%。这种简便、可扩展的制备方法为开发高性能非贵金属析氢催化剂提供了新范式。

关键词：Cu掺杂RuO_2；纳米棒阵列；电催化；析氢反应
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2025.000128　**CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2025.000128
中图分类号：TB331　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-4381(2026)06-0189-11

Cu-doped RuO_2 nanorod array electrode for efficient hydrogen evolution

CHEN Mingxuan[1]，WANG Wenyong[1]，YU Zhangtao[1]，ZHANG Baoping[1]，QIAN Desong[1]，
YU Zhenhai[1]，MENG Qinglin[2]，WANG Xinyu[3]，ZHANG Zhengping[3*]
（1 China Three Gorges Technology Co.，Ltd.，Beijing 101199，China；2 Tianjin Mainland Hydrogen Equipment Co.，Ltd.，Tianjin 301609，China；3 Beijing University of Chemical Technology，Beijing 100029，China）

Abstract：Nanostructured electrodes，due to the fast reaction kinetics，enhanced mass transfer，and good electron conductivity，have been highlighted as a promising candidate for the electrocatalysis of hydrogen evolution. Herein，we demonstrate a one-step pyrolysis synthesis of Cu-doped RuO_2 nanorod arrays（RCO/NF）on nickel foam，demonstrating exceptional electrocatalytic hydrogen evolution performance. The engineered electrode architecture combines three critical advantages：Cu doping-induced charge buffering stabilizes RuO_2 active sites；vertically aligned nanorods with superhydrophilic character（contact angle ＜ 18°），optimize mass transport while mitigating bubble shielding；and a CuO interlayer reinforces mechanical stability. Electrochemical evaluation in 1.0 mol·L^{-1} KOH reveals outstanding activity，achieving an ultralow overpotential of 5 mV at 10 mA·cm^{-2} and maintaining 42% lower overpotential than commercial Pt/C at industrial current densities（200-400 mA·cm^{-2}）. The developed synthesis strategy establishes a

scalable approach for high-performance non-precious metal electrocatalysts, offering significant potential for green hydrogen production technologies.

Key words: Cu-doped RuO_2; nanorod array; electrocatalysis; hydrogen evolution reaction

氢能(H_2)作为零碳排放的二次能源载体,在能源转型中具有重要战略意义[1-2]。碱性电解水制氢因其与可再生能源的兼容性,是绿氢规模化生产的关键技术[3]。开发高效阴极析氢反应(HER)电极对降低能耗、提升经济性至关重要[4]。自 Raney Ni 电极问世以来,镍基催化剂因其碱性稳定性、催化活性和成本优势,一直是碱性电解槽的主流阴极材料[5]。近年来,研究从单一组分转向多组分优化,显著提升了镍基电极的催化性能[6-7]。然而,HER 过程中 H_2 气泡在电极表面的黏附与积聚("气泡屏蔽效应")严重制约能效[8]。该效应不仅阻碍活性位点与电解质的接触,还会导致电流分布不均、欧姆极化加剧及活性层剥落,最终降低电解效率[9]。解决这一问题的关键在于设计具有高效传质通道的电极结构,因此,优化 Ni 基电极表面构型对提高能量转换效率至关重要[10]。

当前电极结构优化研究主要沿两个技术路径展开:表面微纳结构设计与界面工程调控[11-12]:(1)在表面结构设计方面,基于仿生原理构建的松针状 Pt 纳米晶[13]、FeCoNi 三元纳米管阵列[14]及 Rh/CuO 异质纳米线[15]等三维多级结构,通过调控固-液-气三相接触角(如实现超疏氧表面接触角>150°)显著降低了气泡黏附功,其高曲率表面产生的局部湍流效应可加速气泡成核-脱离的动态平衡过程[11]。这类具有亚微米级孔隙的阵列结构不仅提供了指数级增长的活性位点密度,其定向电子传输通道更使表观交换电流密度提升 2~3 个数量级[16]。(2)在界面强化方面,引入梯度过渡中间层(如 TiN 等陶瓷层)的夹层电极结构展现出显著的机械-电化学协同增强效应[17]。中间层与基底间形成的金属-共价混合键可强化涂层与基底之间的界面结合作用[18],有效抑制高电流密度工况下的涂层剥离现象。

本研究创新地将两种策略耦合:采用简单的一步热解法在泡沫镍基底上原位生长了由 CuO 作为中间增强层的 Cu 掺杂的 RuO_2 纳米棒阵列涂层(RCO/NF),通过 Cu 掺杂有效调控了 RuO_2 的电子结构,大幅提升本征催化活性,优化其对析氢反应中间体的吸附能。所获得的 RCO/NF 电极具有高度有序的纳米棒阵列形貌,有效增大了活性比表面积,提高了电极的亲水性,促进了反应传质,该结构对构建纳米棒阵列析氢电极具有重要意义。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

硝酸铜水合物($Cu(NO_3)_2\cdot xH_2O$,纯度 99.99%),购自阿拉丁生化科技有限公司。水合氯化钌($RuCl_3\cdot xH_2O$,纯度 99.9%)和商业 Pt/C 催化剂(20%,质量分数,下同),购自百灵威科技有限公司。甲醇(CH_3OH,纯度 99.9%)、乙醇(CH_3CH_2OH,纯度 99.9%)和泡沫镍(NF,纯度 99.99%),购自北京英诺化学科技有限公司。盐酸(HCl,30%),购自北京通光精细化工公司。从水净化系统(TTL-6B 型)获得超纯水(18.2 MΩ·cm),无需进一步净化。

1.2 基体材料的预处理

首先将泡沫镍(0.5 cm×4 cm,厚度 1 mm)置于乙醇中超声清洗 1 h 去除表面污染物,再在 3 $mol\cdot L^{-1}$ HCl 水溶液中超声清洗 15 min 去除表面氧化物,最后用去离子水洗涤 3 次至洗涤液成中性。

1.3 涂层的制备

将 1.5 mg(7.2×10^{-3} mmol)的 $RuCl_3$ 与 1.5 mg(6.2×10^{-3} mmol)的 $Cu(NO_3)_2\cdot3H_2O$ 溶解于 0.4 mL 甲醇溶液中,超声 30 min 以形成均匀涂层反应液。将预处理后的泡沫镍浸泡在上述涂层溶液中 20 s 后垂直提起,在 80 ℃下干燥 3 min,再放置于马弗炉中在 450 ℃下煅烧 5 min。重复上述煅烧程序 10 次,最后在 450 ℃的马弗炉中持续煅烧 1 h,获得 RCO/NF 电极(质量比 Ru∶Cu=65∶35)[19]。

为了进行比较,采用类似工艺,将 2.32 mg 的 $RuCl_3$ 溶于 0.4 mL 甲醇中用作涂层反应液,制得 Ru_{100}/NF 电极;将 4.2 mg $Cu(NO_3)_2\cdot3H_2O$ 溶于 0.4 mL 甲醇中用于涂层反应液,制得 Cu_{100}/NF 电极;将 1.87 mg $RuCl_3$ 与 0.84 mg $Cu(NO_3)_2\cdot3H_2O$ 溶于 0.4 mL 甲醇中用作涂层反应液,制得 $Ru_{80}Cu_{20}$/NF 电极;将 0.81 mg $RuCl_3$ 与 2.73 mg $Cu(NO_3)_2\cdot3H_2O$ 溶于 0.4 mL 甲醇中用作涂层反应液,制得 $Ru_{35}Cu_{65}$/NF 电极;将 0.46 mg $RuCl_3$ 与 3.36 mg $Cu(NO_3)_2\cdot3H_2O$ 溶于 0.4 mL 甲醇中用作涂层反应液,制得 $Ru_{20}Cu_{80}$/NF 电极。

使用手持 X 射线荧光光谱仪(XRF,XL2800 型)测定 Ru 的负载量,其中 RuO_2/NF 为 0.36 $mg\cdot cm^{-2}$,RCO/NF 为 0.23 $mg\cdot cm^{-2}$。

1.4　表征测试

采用X射线衍射仪(XRD,D-MAX 2500型,Cu-Kα1射线源,λ=0.154 nm)表征样品的物相结构,采用8 (°)·min^{-1}的扫描速率,在20°～70°的2θ范围内对电极材料进行测试,以分析其晶体结构特征;

用扫描电子显微镜(SEM,FE-JSM-6701F型)和高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM,JSM-2100型)表征样品的形貌和微观结构,电极片通过导电银胶黏附于铜制样品台表面,从而完成SEM样品的制备;将电极片置于无水乙醇中超声处理30 min以剥离活性物质,随后将剥离所得粉末与乙醇溶液充分混合形成均匀分散体系。取适量混合悬浊液滴加至铜微栅上,待溶剂自然挥发干燥后,完成透射电子显微镜样品制备;

用能量色散X射线能谱仪(EDX,JSM-2100型)表征样品特定区域的元素空间分布信息,电极片经乙醇超声剥离30 min,所得粉末与乙醇混合形成均匀悬浊液后滴加至铜微栅,干燥后完成制样;

用热重分析仪(STA7300型)测试金属盐的热分解温度,在空气氛围中,以恒定升温速率10 ℃·min^{-1}进行热处理,进而分析其结晶行为及成核生长机理;

用接触角测量仪(OCA20型)表征样品表面的液体接触角,在室温环境空气中测定电极表面2.5 μL电解液的液-固接触角(LCA),每组数据至少重复测量5次;

用X射线光电子能谱(XPS,ESCALAB 250型)表征样品中元素的化学价态,将电极材料精密加工为0.5 cm×0.5 cm的标准测试样品。

1.5　理论计算

本研究基于密度泛函理论(DFT)构建了RuO_2(110)晶面模型及其Cu掺杂的RuO_2(110)表面模型。为准确描述体系中的弱相互作用,采用DFT-D3方法进行校正。为避免周期性边界条件导致的层间相互作用,沿非周期性方向引入15 Å的真空层。布里渊区积分采用Γ中心Monkhorst-Pack方法,设置5×5×1的K点网格以确保计算精度。经收敛性测试,平面波基组的截断能设定为500 eV,自洽场(SCF)计算的能量收敛标准设为10^{-5} eV,原子几何优化的力收敛阈值取0.02 eV/Å。最后,利用P4vasp和VASPkit软件对计算结果进行后处理分析。

1.6　电化学测试

电化学性能测试采用标准三电极体系,在电化学工作站CHI760E进行,电解液采用1 mol·L^{-1} KOH溶液,工作电极采用所制备的电极试样,与电解液的接触几何面积为0.5 cm^2,参比电极采用饱和甘汞电极(SCE),对电机采用形稳钛阳极。

为形成对比,将商业20% Pt/C的乙醇分散液涂敷于泡沫镍上,控制Pt含量为0.5 mg·cm^{-2}。为测试样品的双电层电容以评估电化学活性面,采用循环伏安(CV)法进行曲线测试,电压区间为0.17～0.27 V (*vs.* RHE),扫描速率分别为20、40、60、80、100、120 mV·s^{-1}。为评估样品的电催化析氢活性,采用线性扫描伏安法(LSV)进行测试,电压区间为0.25～−0.3 V (*vs.* RHE),扫描速率为10 mV/s。所有的LSV曲线均使用工作站的*iR*补偿功能对溶液电阻R_{sol}进行补偿。电化学阻抗谱(EIS)的测试电压为0 V (*vs.* RHE),测试频率为0.1～100 Hz。恒定电流下的电势-时间曲线(*E*-*t*曲线)的电流密度分别为50、100、200、400 mA·cm^{-2},测试时长均为5 h。本工作中所有电势均相对于可逆氢电极(reversible hydrogen electrode,RDE)电势进行计算,即根据能斯特方程[20]:

$$E(vs.\ \mathrm{RHE}) = E(vs.\ \mathrm{SCE}) + 0.241 + 0.059\mathrm{pH} \quad (1)$$

2　结果与分析

2.1　电极结构与形貌分析

本研究采用一步热解工艺制备带有CuO中间层的Cu-RuO_2涂层(图1(a))。所使用的金属前驱体盐($RuCl_3$和$Cu(NO_3)_2$)在空气气氛下的热重曲线如图1(b)所示,$Cu(NO_3)_2$的第一失重阶段出现在100～155 ℃,此时伴随着水分子的挥发以及部分$Cu(NO_3)_2$逐渐转变为$Cu(OH)_2$[19];当温度进一步升高,在180～270 ℃的温度区间内快速失重(39%),$Cu(NO_3)_2$·$2Cu(OH)_2$被进一步分解生成CuO[21]。而对于Ru盐来说,Ru前驱体的脱水在第一失重阶段(70～200 ℃)占主导地位,这是由于$RuCl_3$的强吸湿水合作用,失重率为24%。随着温度的不断升高,发生了氯离子的分解和钌的氧化[19]。在400 ℃以上时,最终质量分数稳定在48%[22]。因此,钌盐的脱水会与铜盐在第一失重阶段的分解过程形成竞争,此结果将导致在双金属RuCu前驱体的热分解过程的第一失重阶段移动到更高的温度区域(100～220 ℃)。基于以上分析,在RCO/NF电极涂层的形成过程中,Cu盐首先分解,在基底上形成CuO中间层,随后Ru盐形成RuO_2。

对所制备的电极(RuO_2/NF、CuO/NF、RCO/NF)进行了XRD测试。如图1(c)所示,28.0°、35.1°、54.3°的衍射峰属于RuO_2的(110)、(101)、(211)晶面,35.5°、38.7°、48.7°的衍射峰属于CuO的(002)、(111)、($\bar{2}$02)晶面,RCO/NF样品中同时展现出RuO_2和CuO

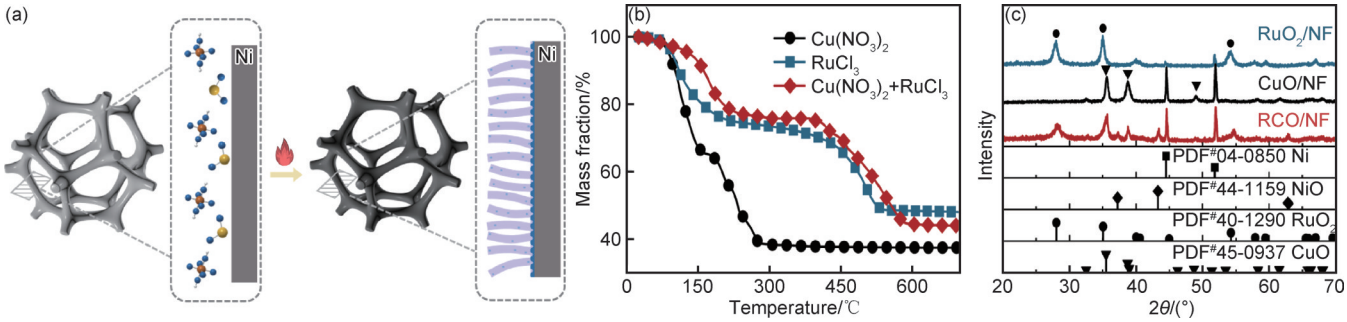


图1 RCO/NF纳米棒阵列电极的制备过程示意图(a),$RuCl_3$、$Cu(NO_3)_2$和RuCu涂层溶液的干燥粉末的TG曲线(b),RuO_2/NF、CuO/NF及RCO/NF电极的XRD谱图(c)

Fig.1 Schematic diagram of the fabrication process of RCO/NF nanorods array electrode(a), TG curves of dried powders of $RuCl_3$, $Cu(NO_3)_2$ and RuCu coating solutions(b), XRD spectra of RuO_2/NF, CuO/NF, and RCO/NF electrodes(c)

的特征衍射峰,且RCO/NF中RuO_2的衍射峰向高角度发生偏移,这可能是由于部分Cu进入了RuO_2晶格中[23-24]。

进一步优化了热解过程所使用的Ru/Cu的质量比,发现元素成分对其形貌有重大影响(图2)。单一组分的氧化物涂层(即CuO/NF+Ru_0Cu_{100}、RuO_2/NF+Cu_0Ru_{100})表现出相对光滑的电极表面,主要是由纳米颗粒组成。而随着Ru/Cu比例的增加,涂层逐渐显示出纳米棒结构,这可能是由于在RuO_2形成过程中受到CuO的影响,改变了其应变能和表面能,进而使得形貌发生变化。图2(d)表明$Ru_{65}Cu_{35}$/NF具有最佳形貌,其涂层表现出具有均匀直径和长度的纳米棒阵列结构,因此使用Ru:Cu质量比为65:35的RCO/NF用于后续表征。

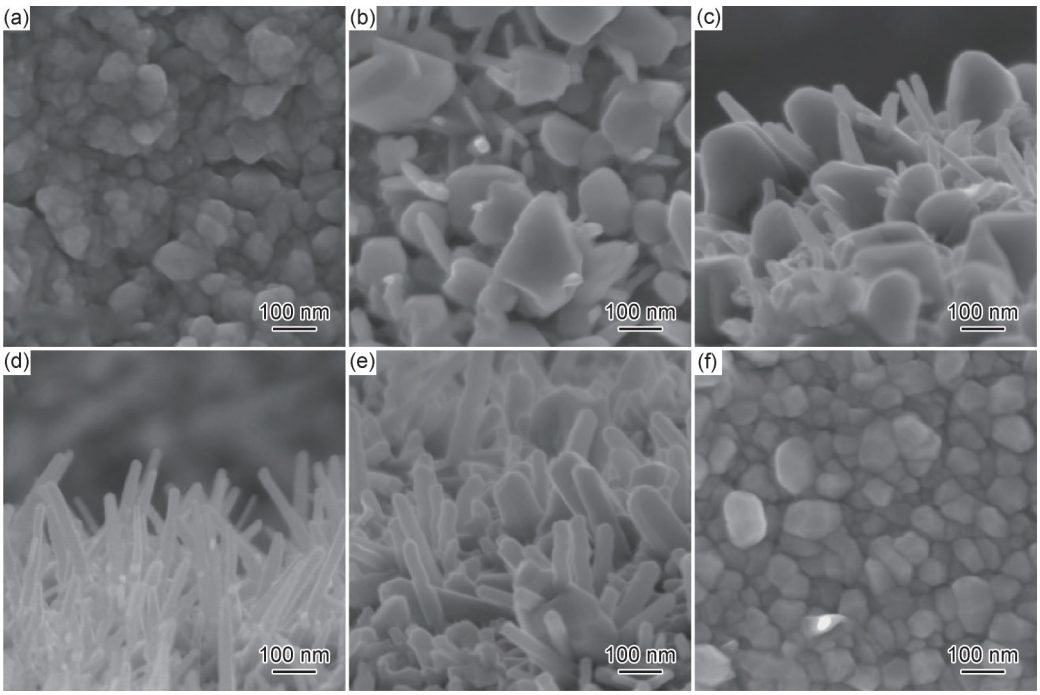


图2 电极的SEM图

(a)Cu_{100}/NF;(b)$Ru_{20}Cu_{80}$/NF;(c)$Ru_{35}Cu_{65}$/NF;(d)$Ru_{65}Cu_{35}$/NF;(e)$Ru_{80}Cu_{20}$/NF;(f)Ru_{100}/NF

Fig.2 SEM images of electrodes

(a)Cu_{100}/NF;(b)$Ru_{20}Cu_{80}$/NF;(c)$Ru_{35}Cu_{65}$/NF;(d)$Ru_{65}Cu_{35}$/NF;(e)$Ru_{80}Cu_{20}$/NF;(f)Ru_{100}/NF

图3为RCO/NF的形貌表征。图3(a)~(c)为RCO/NF的表面形貌,根据单个纳米棒的SEM图像可知,其直径约为24.4 nm(图3(c))。进一步使用HR-TEM来观察纳米阵列的晶面间距及取向,如图3(d)所示,晶格条纹之间的距离为0.318 nm,对应RuO_2的(110)晶面,其纳米棒沿着[001]晶向生长。根据一定区域内EDX测量结果可知(图3(e)~(i)),O(红色)、Cu(蓝色)、Ru(紫色)元素在整个纳米棒中均匀分布,

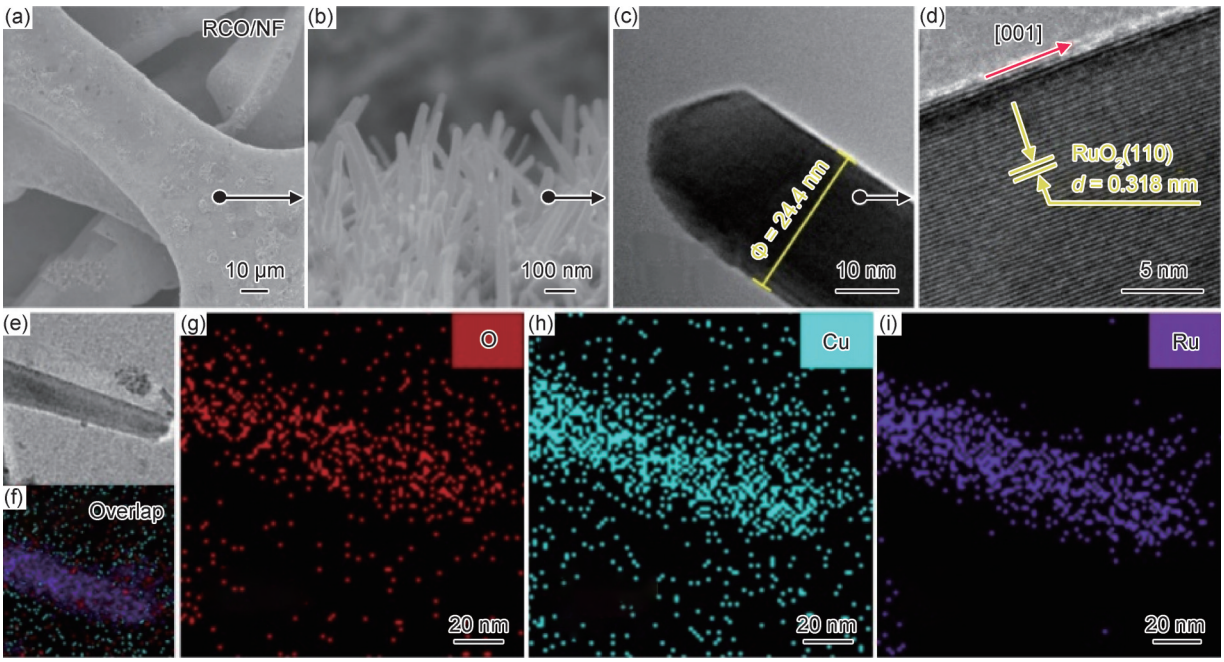


图3　RCO/NF电极的形貌

(a)低倍SEM图;(b)Cu掺杂RuO_2纳米棒的高倍SEM图;(c)高倍TEM图;(d)晶格条纹图;(e)~(i)EDX元素映射图

Fig.3　Morphology of RCO/NF electrode

(a)low magnification SEM image;(b)high magnification SEM image of Cu-doped RuO_2 nanorods;
(c)high magnification TEM image;(d)lattice fringe pattern;(e)-(i)EDX elemental mapping images

未发生偏聚现象,证明了部分Cu被掺入RuO_2晶格当中,这也与XRD中观察到的衍射峰偏移相对应。

在此基础上,本研究选取不同电极区域进行表征分析,如图4所示。SEM结果表明,氧化钌涂层在不同观测区域均呈现出均匀的纳米棒阵列结构,其直径和长度分布均一,这一特征在多个随机选取的观测区域均得到验证,充分证实了该纳米结构在宏观尺度上的均匀性和可重复性。

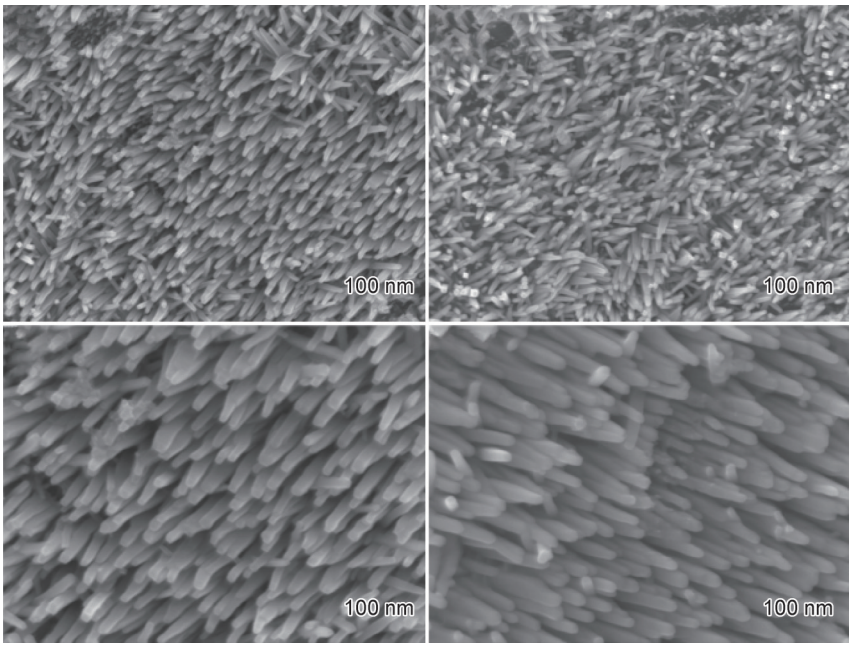


图4　RCO/NF不同选区的SEM图

Fig.4　SEM images of different RCO/NF constituencies

2.2　涂层组分的化学状态分析

为研究涂层组分的化学状态,对所制备的电极进行XPS测试。图5为RCO/NF和RuO_2/NF电极的XPS谱图。图5(a)为RuO_2/NF和RCO/NF电极的

XPS 总谱，表明 RCO/NF 电极中存在 Cu、Ru、O 元素[25]。在高分辨率 Ru 3p 谱中（图 5(b)），位于 462.1、484.4 eV 处的双峰归属于 Ru^0 的 Ru $3p_{3/2}$、Ru $3p_{1/2}$，463.5、485.4 eV 处的峰分别归属于 Ru^{4+} 的 Ru $3p_{3/2}$、Ru $3p_{1/2}$[26-27]。根据峰的积分面积计算了活性层中 Ru^{4+} 和 Ru^0 的原子分数。与 RuO_2/NF（Ru^0 原子分数 5.8%）相比，RCO/NF 表现出富含 Ru^0 的表面（原子分数 27.4%）。Ru 3p 谱中零价钌（Ru^0）峰被四价钌（Ru^{4+}）主峰所包裹的现象，主要是由于 Ru^0 与 Ru^{4+} 的 Ru 3p 峰结合能极为接近（通常仅相差 1～2 eV），且 Ru 3p 轨道本身具有较宽的自然峰宽，导致其信号重叠。

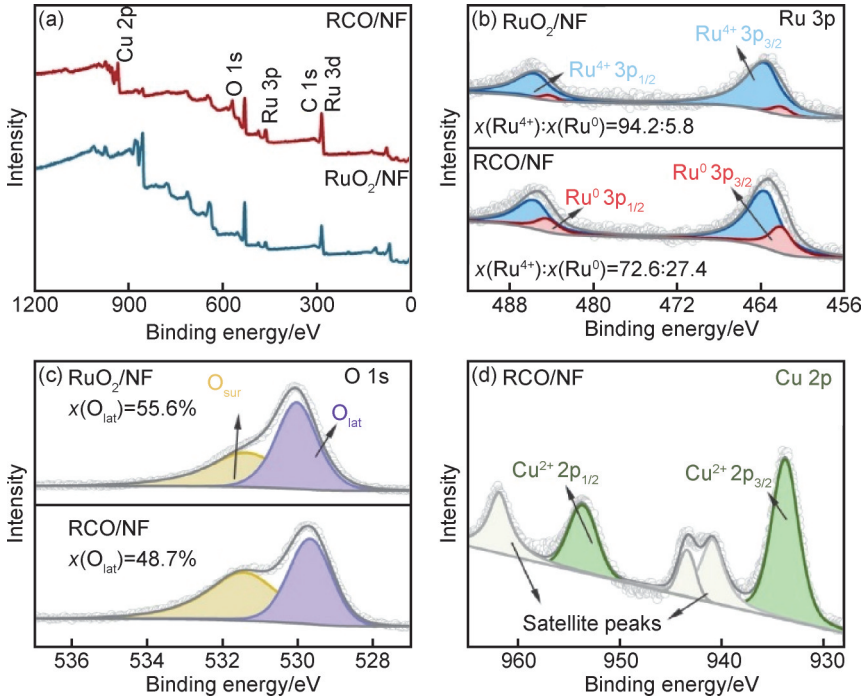


图 5 RCO/NF 和 RuO_2/NF 电极的 XPS 谱

(a)总谱；(b)Ru 3p 谱；(c)O 1s 谱；(d)Cu 2p 谱

Fig.5 XPS spectra of RCO/NF and RuO_2/NF electrodes

(a)survey spectra; (b)Ru 3p spectra; (c)O 1s spectra; (d)Cu 2p spectrum

在 529.7、531.2 eV 附近的 O 1s 峰（图 5(c)）分别对应晶格氧（O_{lat}）和表面吸收氧（O_{sur}）[28]。由于形成了富含 Ru^0 的表面，RCO/NF 中的 O_{lat} 含量（原子分数 48.7%）低于 RuO_2/NF 中的 55.6%（原子分数）。如图 5(d)所示，在 Cu 2p 的 XPS 光谱中，位于 933.7、953.6 eV 处的峰可归因于 Cu^{2+}，位于 940.9、943.5、961.9 eV 的峰为 Cu 2p 的卫星峰[29-30]。以上电荷重新分布可以归因于 Cu 较小的电负性（鲍林电负性为 1.9，Ru 的电负性为 2.2），这使得氧更倾向于从铜中获得电子。

2.3 电极的理论计算

本研究构建了 RuO_2 模型（图 6(a)）和 Cu 原子取代 Ru 原子的掺杂模型（图 6(b)），并采用该模型进行了氢吸附自由能的理论计算（图 6(c)）。结合图 5(b)的 XPS 表征结果，发现相较于纯 RuO_2（ΔG_{H^*}=0.192 eV），经 Cu 改性后的 RuO_2 表面形成了富含 Ru^0 的 Cu 掺杂结构，其表现出更接近理想值的氢吸附自由能（ΔG_{H^*}=0.083 eV）。这一理论计算结果与实验表征相互印证，表明 Cu 掺杂 RuO_2 催化剂具有更优异的 HER 催化活性。

2.4 电极涂层的亲水性分析

通过液体接触角（LCA）测量表征了所制备电极的表面亲水性（图 7）。结果表明，RCO/NF 具有较小的 LCA 值（0 s 时为 18.3°），说明其相比 RuO_2/NF 而言具有更强的亲水性（0 s 时为 94.4°）[31]，当液滴在电极表面停留 60 s 时，RCO/NF 对应的 LCA 值为 12.3°，RuO_2/NF 为 88.5°，停留 120 s 时，RCO/NF 对应的 LCA 值为 10.6°，RuO_2/NF 仍为 85.7°，这充分证明了纳米阵列结构可确保活性位点与电解液之间的充分接触[32]。

2.5 电极的电化学性能测试

为了评估所构建的 RCO/NF 电极的电催化析氢性能，在饱和的 1 mol·L^{-1} KOH 水溶液中测试了所制备电极的 HER 活性，并与商业 Pt/C 涂层电极（20%）进行比较（图 8）。如图 8(a)所示，$Ru_{65}Cu_{35}$/NF 电极在 10 mA·cm^{-2} 电流密度下表现出最优异的催化活性，其

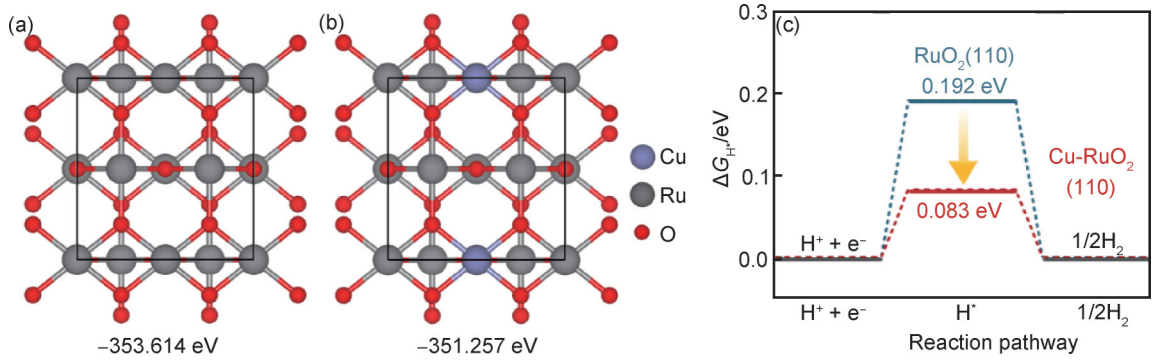


图6　RuO_2(110)晶面模型(a),Cu掺杂RuO_2(110)晶面模型(b),及氢吸附自由能(c)

Fig.6　RuO_2(110) crystal plane model(a),Cu-doped RuO_2(110) crystal plane model(b),and hydrogen adsorption free energy(c)

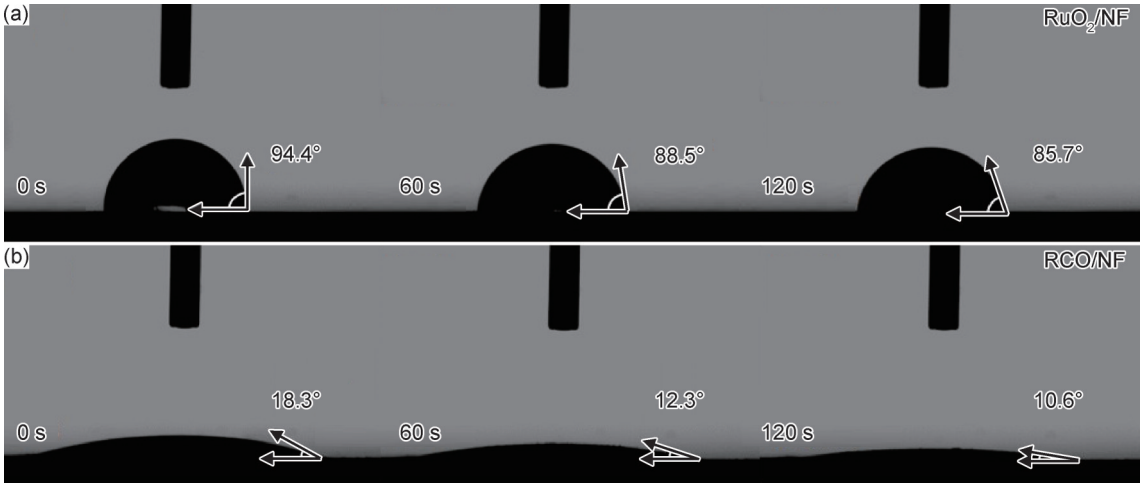


图7　RuO_2/NF(a)和RCO/NF(b)电极表面的接触角图

Fig.7　Contact angle diagrams of RuO_2/NF(a) and RCO/NF(b) electrode surfaces

过电位仅为5 mV。相比较,随着Cu掺杂比例的增加和减少,电极活性均呈现下降趋势,其中$Ru_{20}Cu_{80}$/NF在相同电流密度下的过电位升高至31.2 mV,$Ru_{35}Cu_{65}$/NF为13.2 mV,$Ru_{80}Cu_{20}$/NF为18.2 mV。这些电化学测试结果充分证实了$Ru_{65}Cu_{35}$为最佳掺杂比例。结合SEM和接触角测试结果,可以得出结论:$Ru_{65}Cu_{35}$/NF电极表面的纳米棒阵列结构显著改善了催化剂表面的亲水性,这种结构-性能的协同效应有效降低氢气泡在活性位点的黏附能,促进了气泡的快速脱附,从而显著提升催化剂在碱性介质中的HER动力学性能。这一发现为设计高效碱性HER电催化剂提供了新思路。

与商业催化剂进行比较,如图8(b)所示,RCO/NF($Ru_{65}Cu_{35}$)电极具有最优异的催化活性,在0.05 V(*vs.* RHE)时具有59.28 mA·cm^{-2}的大电流密度(J_k),显著优于Pt/C。为了进一步评估其HER过程的动力学过程,在起始电位为0 V(*vs.* RHE)时测试了样品的奈奎斯特曲线(图8(c))并进行等效电路的拟合。相应的等效电路由3个部分组成:溶液电阻(R_{sol})、电荷转移电阻(R_{ct})和双层电容(表1)。其中,RCO/NF、RuO_2/NF、Pt/C的溶液电阻基本保持不变(2.35、2.30、3.01 Ω)。而RCO/NF对应的R_{ct}(9.90 Ω)显著小于RuO_2/NF(70.04 Ω),甚至小于Pt/C(24.87 Ω),这表明RCO/NF的内在本征活性增强[33]。

图8(d)中的Tafel斜率显示,与RuO_2/NF(65 mV·dec^{-1})和Pt/C(36 mV·dec^{-1})相比,RCO/NF表现出最高的HER动力学传递系数,具有最小的Tafel斜率(30 mV·dec^{-1}),实验结果表明,RCO/NF电极表现出最优异的析氢反应动力学性能,其速率决定步骤为Tafel反应过程而非Volmer反应过程[34]。

通过测试在不同扫速下的循环伏安曲线,计算出电极的双电层电容值(C_{dl}),如图9所示。RCO/NF($Ru_{65}Cu_{35}$)表现出最大的C_{dl},为39.17 mF·cm^{-2},远高于RuO_2/NF($Ru_{100}Cu_0$,2.46 mF·cm^{-2})。以上结果表明,RCO/NF电极的活性增强不仅源于电极内在本征活性的提高,还源于纳米棒阵列结构中暴露出的更多的催化位点[35]。

为了预测所制备电极在实际应用中的应用潜

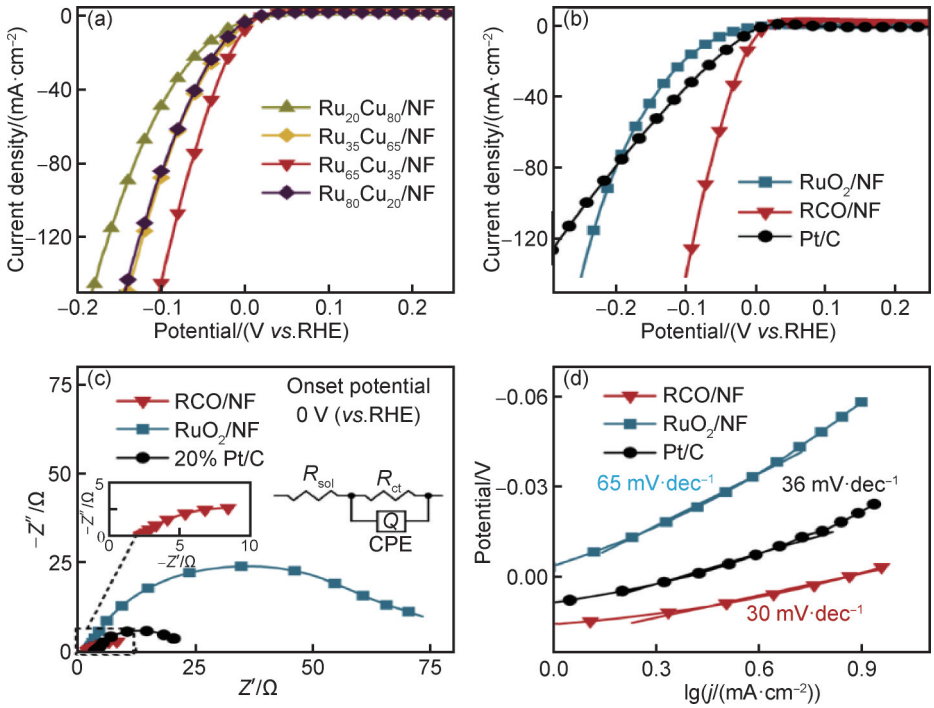


图8 电极的HER性能测试

(a)$Ru_{20}Cu_{80}$/NF、$Ru_{35}Cu_{65}$/NF、$Ru_{65}Cu_{35}$/NF、$Ru_{80}Cu_{20}$/NF的LSV曲线;(b)RuO_2/NF、RCO/NF电极与商业Pt/C的LSV曲线;(c)RuO_2/NF、RCO/NF电极与商业Pt/C的EIS图;(d)RCO/NF、RuO_2/NF与Pt/C的Tafel曲线

Fig.8 HER performance test of the electrode

(a)LSV curves of $Ru_{20}Cu_{80}$/NF, $Ru_{35}Cu_{65}$/NF, $Ru_{65}Cu_{35}$/NF, and $Ru_{80}Cu_{20}$/NF; (b)LSV curves of RuO_2/NF, RCO/NF electrodes, and commercial Pt/C; (c)EIS plots of RuO_2/NF, RCO/NF electrodes, and commercial Pt/C; (d)Tafel curves of RCO/NF, RuO_2/NF, and Pt/C

表1 RCO/NF、RuO_2/NF、Pt/C的EIS数据拟合参数

Table 1 Fitting parameters of EIS data for RCO/NF, RuO_2/NF, and Pt/C

Electrode	R_{sol}/Ω	CPE-T,Q	CPE-P,n	R_{ct}/Ω
RCO/NF	2.35	7.913×10^{-2}	0.5873	9.90
RuO_2/NF	2.30	1.834×10^{-3}	0.7839	70.04
Pt/C	3.01	3.672×10^{-3}	0.8354	24.87

力,开展了电极在不同电流密度下的计时电位测量。如图10所示,当电流密度增大到100 mA·cm^{-2}以上时,与商用Pt/C电极相比,RCO/NF和RuO_2/NF都保持了较低且稳定的电位。其中,RCO/NF在应对从50、100、200、400 mA·cm^{-2}的阶跃电流密度变化时,电位响应迅速且过渡平稳,反映了RCO/NF的电极结构和涂层状态相比于单组分的RuO_2涂层更稳定,可能是电极结构中纳米阵列结构、CuO中间层和涂层中的Cu掺杂共同起作用,减少了气泡堆积效应可能引发的例如涂层机械脱落等负面不可逆衰减[36]。

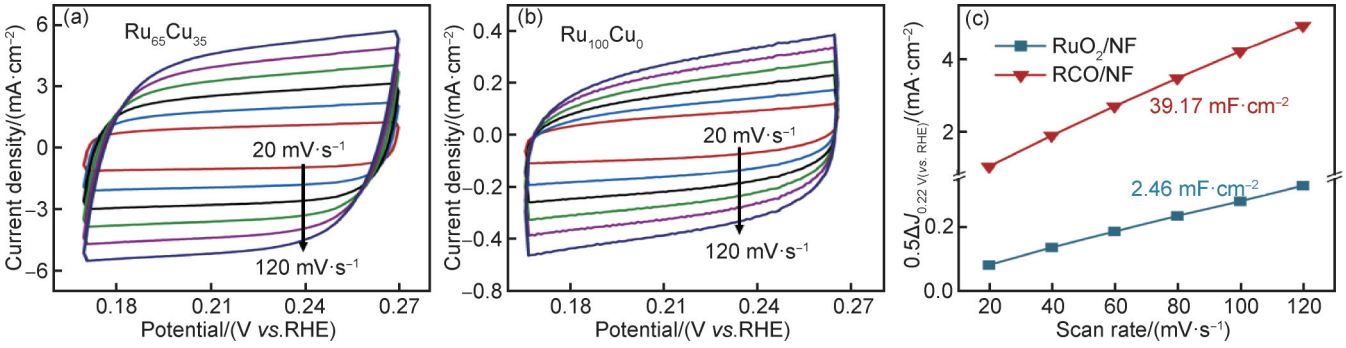


图9 RCO/NF(a)和RuO_2/NF(b)电极的循环伏安曲线,及RuO_2/NF和RCO/NF电极的C_{dl}值(c)

Fig.9 Cyclic voltammetry curves of RCO/NF(a) and RuO_2/NF electrodes(b), and C_{dl} values of RuO_2/NF and RCO/NF electrodes(c)

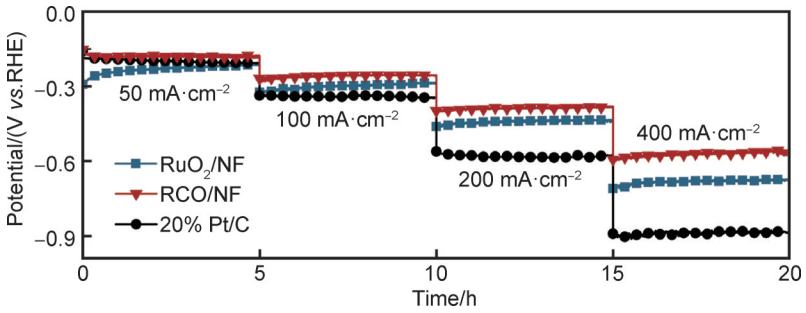


图 10　在 1 mol·L^{-1} KOH溶液中，在不同电流密度下记录RCO/NF、RuO_2/NF 和商业 Pt/C 的计时电位

Fig.10　Timing potentials of RCO/NF, RuO_2/NF, and commercial Pt/C recorded at different current densities in 1 mol·L^{-1} KOH solution

对反应后 RCO/NF 和 RuO_2/NF 电极进行 XPS 谱图分析（图 11）。图 11(b)表明，经过析氢反应，RuO_2/NF 电极的 Ru^0 原子分数（31.5%）较反应前的（5.8%）变大，说明 RuO_2 在析氢过程中被还原为 Ru，此结果导致 RuO_2/NF 电极的法拉第效率下降，但 RCO/NF 的 Ru^0 原子分数基本保持在 27.9% 左右，RuO_2/NF 电极的晶格氧原子分数的减小进一步证实了以上观点（图 11(c)）。如图 11(d)所示，RCO/NF 电极在HER反应后，出现了属于 Cu^+ 的 931.9、951.6 eV 峰，Cu^+/Cu^0 的比例大大增加，这说明减少了更多的 Cu^{2+} 离子，而不是 Ru^{4+}，由此得出结论，Cu 的多价态起到了电荷“缓冲”的作用，有效阻碍了 Ru^0 在HER电位下的持续形成，从而有利于维持 RuO_2 保持高活性表面状态[37]。

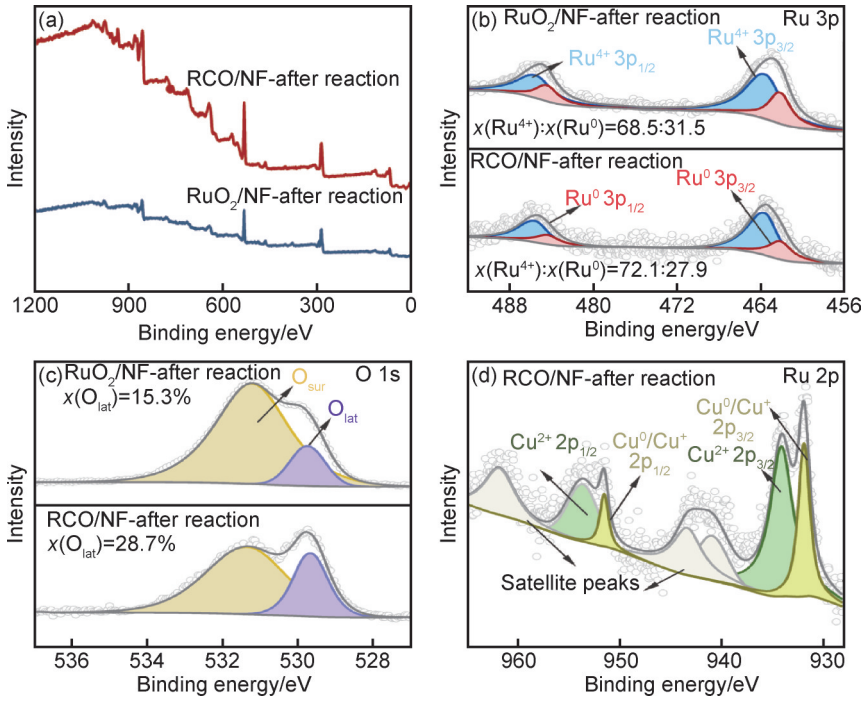


图 11　经过HER反应后的RCO/NF 和 RuO_2/NF 电极的 XPS 谱

(a)总谱；(b)Ru 3p 谱；(c)O 1s谱；(d)Cu 2p 谱

Fig.11　XPS spectra of RCO/NF and RuO_2/NF electrodes after HER reaction

(a)survey spectra; (b)Ru 3p spectra; (c)O 1s spectra; (d)Cu 2p spectrum

3　结论

（1）采用简单的一步热解法在泡沫镍基底上原位生长了由 CuO 作为中间增强层的 Cu-RuO_2 异质纳米棒阵列电极（RCO/NF）。该策略一步完成了从前驱体到异质结阵列的转化，其中精心设计的 CuO 中间层不仅作为结构性桥梁紧密连接了 NF 基底与 RuO_2 活性层，还与 RuO_2 共同构成了独特的异质纳米棒阵列结构。

（2）RCO/NF 电极在 1.0 mol·L^{-1} KOH 电解液中展现出卓越的析氢性能。在 10 mA·cm^{-2} 电流密度下过电位仅为 5 mV。此性能显著优于大多数已报道的

Ru基电催化剂，并接近理论极限，凸显了该电极材料在实际应用中的巨大潜力。

（3）通过机理分析揭示了性能提升的三重机制：掺杂Cu的多价态起到了电荷“缓冲”的作用，有效地阻碍了Ru^0在HER电位下的持续形成，从而有利于维持RuO_2保持高活性表面状态；垂直取向的纳米棒阵列构建了高效的三维传质通道，其接触角（＜18°）的超亲水表面可大幅缩短气泡黏附时间，缓解活性气泡层对活性位点屏蔽；CuO中间增强层可强化涂层和基底间的结合作用，缓解涂层剥离。

参考文献

[1] LIU S J, WEI Y, WANG M K, et al. The future of alkaline water splitting from the perspective of electrocatalysts-seizing today's opportunities [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2025, 522: 216190.

[2] 朱玉婷，叶青，邓占锋，等. 质子交换膜电解制氢膜电极制备技术研究进展[J]. 电源技术，2024，48(7)：1206-1211.
ZHU Y T, YE Q, DENG Z F, et al. Review on preparation methods for PEM water electrolysis membrane electrodes assembly [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2024, 48(7): 1206-1211.

[3] NAQVI S A H, TANER T, OZKAYMAK M, et al. Hydrogen production through alkaline electrolyzers: a techno-economic and enviro-economic analysis [J]. Chemical Engineering & Technology, 2023, 46(3): 474-481.

[4] KORDEK-KHALIL K, WALENDZIK I, RUTKOWSKI P. Low-overpotential full water splitting with metal-free self-supported electrodes obtained by amination of oxidised carbon cloth [J]. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2022, 53: 102569.

[5] MOLAEI M, ATAPOUR M. Nickel-based coatings as highly active electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: a review on electroless plating cost-effective technique [J]. Sustainable Materials and Technologies, 2024, 40: e00991.

[6] CHE Q J, LI Q, TAN Y, et al. One-step controllable synthesis of amorphous (Ni-Fe)S_x/NiFe(OH)$_y$ hollow microtube/sphere films as superior bifunctional electrocatalysts for quasi-industrial water splitting at large-current-density [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 246: 337-348.

[7] XIONG H, DU C F, MA Z L, et al. Rational design of multiple heterostructures with synergistic effect for efficient and stable hydrogen evolution toward industrial alkaline water splitting [J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(37): 2402298.

[8] LI Y L, LI K, LI L, et al. Bubble-guidance breaking gas shield for highly efficient overall water splitting [J]. Advanced Materials, 2024, 36(41): 2405493.

[9] LIU D, CAI Y H, WANG X, et al. Innovations in electrocatalysts, hybrid anodic oxidation, and electrolyzers for enhanced direct seawater electrolysis [J]. Energy & Environmental Science, 2024, 17(19): 6897-6942.

[10] YANG W D, ZHAO R D, XIANG J, et al. 3D hierarchical $ZnCo_2S_4$@Ni(OH)$_2$ nanowire arrays with excellent flexible energy storage and electrocatalytic performance [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 626: 866-878.

[11] LI M X, XIE P P, YU L F, et al. Bubble engineering on micro-/nanostructured electrodes for water splitting [J]. ACS Nano, 2023, 17(23): 23299-23316.

[12] ZHANG J T, LI X D, ZHANG X L, et al. A strongly coupled Ag(S)@NiO/nickel foam electrode induced by laser direct writing for hydrogen evolution at ultrahigh current densities with long-term durability [J]. Small Methods, 2023, 7(10): 2300461.

[13] ZHANG H M, LI K, GUO X Y, et al. Rational regulation of the defect density in platinum nanocrystals for highly efficient hydrogen evolution reaction [J]. Small, 2024, 20(16): 2306694.

[14] LI H Y, CHEN S M, ZHANG Y, et al. Systematic design of superaerophobic nanotube-array electrode comprised of transition-metal sulfides for overall water splitting [J]. Nature Communications, 2018, 9: 2452.

[15] ZHENG W Q, ZHU R, WU H J, et al. Tailoring bond microenvironments and reaction pathways of single-atom catalysts for efficient water electrolysis [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(41): e202208667.

[16] LIN J H, YAN Y T, LI C, et al. Bifunctional electrocatalysts based on Mo-doped NiCoP nanosheet arrays for overall water splitting [J]. Nano-Micro Letters, 2019, 11(1): 55.

[17] ZHANG J L, GAO J B, YANG S L, et al. Breaking the strength-ductility trade-off in additively manufactured aluminum alloys through grain structure control by duplex nucleation [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 152: 201-211.

[18] JIANG X H, ZHOU C J, SU J, et al. Enhancing durability of superhydrophobic surfaces *via* nanoparticle-induced bipolar interface effects and micro-nano composite structures: a femtosecond laser and chemical modification approach [J]. Surfaces and Interfaces, 2024, 53: 105094.

[19] 陈亚男. 钌基双组元异质催化剂的制备及析氢性能研究[D]. 北京：北京化工大学，2023.
CHEN Y N. Preparation and hydrogen evolution performance of ruthenium based dual component heterostructure catalysts [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2023.

[20] LIU T T, CHEN Y N, WANG X Y, et al. Rare-earth oxychlorides as promoters of ruthenium toward high-performance hydrogen evolution electrocatalysts for alkaline electrolyzers [J]. Advanced Materials, 2025, 37(11): 2417621.

[21] WIECINSKI P, WIECLAW-MIDOR A. Metal salts as dopants for ZnO ceramics-thermogravimetry coupled with mass spectrometry studies [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2022, 147(10): 5599-5615.

[22] NEWKIRK A E, MCKEE D W. Thermal decomposition of rhodium, iridium, and ruthenium chlordes [J]. Journal of Catalysis, 1968, 11: 370-377.

[23] WANG X F, LI Z J, JANG H, et al. RuO_2 with short-range ordered tantalum single atoms for enhanced acidic oxygen evolution reaction [J]. Advanced Energy Materials, 2025, 15(6): 2403388.

[24] JIANG D H, XUE J B, WU L Q, et al. Photocatalytic perfor-

mance enhancement of CuO/Cu_2O heterostructures for photodegradation of organic dyes: effects of CuO morphology[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 211: 199-204.

[25] FENG Y Y, SI S, DENG G, et al. Copper-doped ruthenium oxide as highly efficient electrocatalysts for the evolution of oxygen in acidic media[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 892: 162113.

[26] MENG W X, WANG J, ZHANG D, et al. Defective amorphous carbon-coated carbon nanotube-loaded ruthenium nanoparticles as efficient electrocatalysts for hydrogen production[J]. Small Structures, 2023, 4(10): 2300098.

[27] 王乾森,程庆庆,李军,等. 富缺陷Ru纳米片驱动高分散Pt催化剂增强电催化析氢性能[J]. 太阳能学报, 2024, 45(9): 14-19.
WANG Q S, CHENG Q Q, LI J, et al. Defects-rich Ru nanoplate drived highly dispersed Pt atoms to boost hydrogen evolution reaction[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2024, 45(9): 14-19.

[28] CHEN G Z, LU R H, MA C, et al. A long-range disordered RuO_2 catalyst for highly efficient acidic oxygen evolution electrocatalysis [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63(50): e202411603.

[29] ZHENG H, YIN T, YU J L, et al. Regulating the electronic structure of catalysts *via* stable ceria and adjustable copper metal/oxide towards efficient overall water splitting[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024, 12(47): 33212-33221.

[30] 石晓丹,赵江涛,张雨,等. Ti_3C_2 MXene负载Cu基催化剂的草酸酯加氢制乙醇酸甲酯催化性能[J]. 低碳化学与化工, 2025, 50(3): 47-57.
SHI X D, ZHAO J T, ZHANG Y, et al. Catalytic performance of Cu-based catalyst supported on Ti_3C_2 MXene for hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate[J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2025, 50(3): 47-57.

[31] LEE M K, PARK Y C. Contact angle relaxation and long-lasting hydrophilicity of sputtered anatase TiO_2 thin films by novel quantitative XPS analysis[J]. Langmuir, 2019, 35(6): 2066-2077.

[32] JEONG S, KIM U, LEE S J, et al. Superaerophobic/superhydrophilic multidimensional electrode system for high-current-density water electrolysis[J]. ACS Nano, 2024, 18(10): 7558-7569.

[33] FAN S H, YAO R, NIU Y L, et al. Ultralow-loading Ru clusters on S-doped Co_3O_4 for synergistic multi-site electrocatalysis toward industrial-current AEMWE hydrogen evolution[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2026, 382: 126023.

[34] LIU T T, GAO W B, WANG Q Q, et al. Selective loading of atomic platinum on a $RuCeO_x$ support enables stable hydrogen evolution at high current densities[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(46): 20423-20427.

[35] ZHANG Q R, LIU T T, GUO H Y, et al. Lead-induced microstrain in synthesis and manipulation of porous pyrochlore for boosting oxygen evolution reaction[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(3): 2306176.

[36] DONG A R, LIN G X, LI Z H, et al. Interlayer-bonded Ni/MoO_2 electrocatalyst for efficient hydrogen evolution reaction with stability over 6000 h at 1000 mA cm^{-2}[J]. Nature Communications, 2025, 16: 4955.

[37] LIU J Y, HUANG J, WANG X, et al. A Cu doped RuO_2 catalyst for efficient and durable acidic water oxidation[J]. Electroanalysis, 2025, 37(1): e202400180.

基金项目:多场景规模化电解水制氢关键技术研究及应用示范项目(CTGT/2024-LQ-03)

收稿日期:2025-03-06;**录用日期**:2025-04-02

通讯作者:张正平(1989—),男,教授,博士,主要从事电催化材料的研究,联系地址:北京市朝阳区北三环东路15号北京化工大学材料科学与工程学院(100029),E-mail:zhangzhengping@mail.buct.edu.cn

(本文责编:齐　新)