

BCN负载Ru纳米颗粒的合成及HER性能研究

赵嘉硕, 石晶, 李姗姗, 王宇翔, 孙旭镗

河南工业大学化学化工学院, 河南 郑州

收稿日期: 2023年4月10日; 录用日期: 2023年5月23日; 发布日期: 2023年5月31日

摘要

在碳载体上负载金属纳米颗粒是提高金属利用率和电催化活性的有效途径。强金属-载体相互作用可以有效调节金属纳米粒子的表面结构与电子状态, 提升其活性。B、N和C原子因其具有不同电负性, 可以诱导BCN结构出现离子化特征, 增强金属颗粒与基底的相互作用, 优化析氢中间体结合能。采用4,4'-联吡啶与Cs₂ [closo-B₁₂H₁₂]组装的新型硼有机聚合物BOPs作为还原剂和载体, 一方面原位还原Ru盐生成金属Ru颗粒, 另一方面作为B源和N源, 构建了BCN材料。热解后, 由于双掺杂B和N的协同耦合作用, 增加了金属纳米颗粒与载体之间的电子传递, 使得Ru/BCN展现出优异析氢性能, 尤其是Ru/BCN-700在碱性介质中, 只需要17 mV的过电位就能达到10 mA·cm⁻²的电流密度, 因此, B, N双掺杂碳基底促进了Ru金属颗粒的分散, 调控了Ru的电子结构, 为制备高性能催化剂提供了简便的策略。

关键词

电催化剂, 杂原子掺杂, HER反应, 金属-载体相互作用, 电催化析氢

Synthesis and HER Properties of Ru Nanoparticles Loaded with BCN

Jiashuo Zhao, Jing Shi, Shanshan Li, Yuxiang Wang, Xuzhuo Sun

College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan

Received: Apr. 10th, 2023; accepted: May 23rd, 2023; published: May 31st, 2023

Abstract

Loading metal nanoparticles on carbon carriers is an effective way to improve metal utilization and electrocatalytic activity. Strong metal-support interactions can effectively modulate metal nanoparticles' surface structure and electronic state to enhance their activity. Due to their different electronegativity, B, N, and C atoms can induce ionization features in BCN structures, enhance the interaction between metal particles and substrates, and optimize the binding energy

of hydrogen precipitation intermediates. The new boron organic polymer BOPs assembled with 4,4'-bipyridine and $\text{Cs}_2[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]$ were used as reducing agents and carriers to generate metal Ru particles by *in situ* reduction of Ru salts on the one hand, and as B and N sources on the other hand to construct BCN materials. After pyrolysis, due to the synergistic coupling effect of the double-doped B and N, the electron transfer between the metal nanoparticles and the carriers was increased, which made Ru/BCN exhibit excellent hydrogen precipitation performance, especially Ru/BCN-700 could reach a current density of 10 mA cm^{-2} with only 17 mV overpotential in alkaline medium, thus, the B, N double-doped carbon substrate promoted the Ru metal particle dispersion, modulates the electronic structure of Ru, and provides a facile strategy for the preparation of high-performance catalysts.

Keywords

Electrocatalyst, Heteroatom Doping, HER reaction, Metal-Support Interaction, Electrocatalytic Hydrogen Evolution

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

超高能量密度氢(H_2)由于其清洁、环保的特性,作为化石燃料的理想替代品而受到广泛关注[1]。目前,电催化水分解作为一种高效、可持续的生产可再生清洁氢能的方法引起了人们的高度关注[2]。然而,水分解析氢反应(HER)动力学缓慢,阻碍了其工业化应用[3]。目前,铂(Pt)由于最靠近火山峰,被证实为最好的 HER 电催化剂。不幸的是,高昂的成本和有限的 Pt 储量阻碍了技术的发展。钌(Ru)作为 Pt 的廉价替代品,由于吸附在 Ru 上的氢的自由能与吸附在 Pt 上的自由能相似,因此作为铂的替代品引起了关注[4]。为了提高 Ru 金属的利用率,将其制备成纳米材料是有效的方式。但纳米颗粒(NPs)由于尺寸小,表面原子比例大,表面能大,处于能量不稳定状态,容易团聚。将金属纳米颗粒负载在具有高比表面积载体上制备为负载型金属纳米催化剂,不仅可以稳定纳米颗粒,还可以显著提高催化效率[5]。众所周知,碳基材料由于其高导电性和适当的化学稳定性,被广泛应用于贵金属 NPs 和其他非贵金属催化剂的功能载体[6],碳材料的热力学不稳定性仍然是一个很大的挑战,且在高温下负载的贵金属 NPs 容易团聚,最终导致催化活性的降低[7]。为了解决这一问题,研究者们通常采用向碳基底中掺杂杂原子来提高材料的电化学性能[8]。本章将 4,4'-联吡啶与 $\text{Cs}_2[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]$ 组装形成新型硼有机聚合物 BOPs,利用 BOPs 结构中的 $\text{closo-[B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ 原位还原 Ru 盐形成 BOPs@Ru,然后通过煅烧 BOPs@Ru 制备了高度分散的 Ru 颗粒负载在 BCN 材料上。通过 TEM 和 XPS 确定了 BCN 材料的形成以及 Ru 颗粒的分布状态,并研究了不同煅烧温度制备的 Ru/BCN-T 样品在碱性介质中的 HER 性能。

2. 研究进展

对于 HER 催化剂,目前 Ru 作为最有前途替代 Pt 的贵金属而被广泛研究,尽管人们致力于通过硼化、磷、金属合金等手段提高 Ru 的 HER 催化性能,但仍面临着显著的 HER 热力学能障碍[9]。碳骨架杂原子掺杂(如氮(N) [10]、硼(B) [11]、硫(S) [12])是碳材料表面工程的有效途径,可以有效地调节理化性质,促进电催化活[13]。与碳(C)原子大小相似的 N 原子通常被用作掺杂剂。氮掺杂可以极大地调控碳基体的电子分布,提高电子导电性,为特定的催化反应提供活性位[14]。此外,当 Ru 催化剂负载时, N 原子中

的孤对电子可以形成富电子的碳表面来调节电子结构[15]。除了 N 掺杂外, B 的掺杂可以使界面电子从 Ru 转移到 B, 这有助于水分子的亲核吸附和随后的 H-OH 活化[16]。这最终导致在 HER 性能的增强。基于上述分析, B 和 N 共掺杂会产生协同效应, 特别是对 Ru 催化剂的负载[17]。以下是 B, N 双掺负载 Ru 制备高效的 HER 催化剂的研究进展。

(1) Xu 等人采用自组装的策略构建了一种由 B, N 双掺杂极性碳表面约束的含有丰富超小(2~3 nm) Ru 的新型 HER 电催化剂(Ru/(B-N)-PC [18]。Ru/(B-N)-PC 催化剂在 15 mV 的低过电位下就可以达到 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度, Tafel 斜率低至 $22.6 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 耐久性优于基准 Pt/C 催化剂。通过实验和理论计算证明, B, N 双掺杂碳表面与超小的 Ru 纳米颗粒之间可以进行电子转移, 电子从 N 原子转移到 Ru, 又从 Ru 原子转移到 B 原子, 从而对 Ru 进行了适度的电子调控。这反过来又提供了适度的 H 吸附能和较低的 H_2O 解离势垒, 产氢 TOF 值是基准 Pt/C 催化剂的 4.4 倍, 从而导致高性能的析氢反应。其强大的金属和基底的相互作用也使得其拥有良好的循环稳定性。这个研究说明了 Ru 催化剂尺寸控制和电子结构控制对提高催化性能的重要性, 为开发先进的非 Pt HER 催化剂提供了有意义的方向。

(2) Fan 等人研究了 B, N 共掺杂碳纳米管(CNTs)作为负载 2~3 nm 均匀 Ru 的基底材料[19]。结合理论与实验对比, 证实 B 掺杂及其与 N 掺杂在 CNTs 中的协同作用可以有效降低 H 中间体在 Ru 位点的吸附能, 提高 Ru 团簇/CNT 材料对析氢反应(HER)和析氧反应(OER)的催化活性。得益于多元素掺杂和多孔管结构的协同作用, 形成的 Ru@B,N-CNTs 在碱性条件下对 HER 和 OER 均表现出优异的电催化活性。要达到 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度, 只需要 54 mV 和 315 mV 的过电位, 这超过了商用 Pt/C 和 RuO_2 的要求。此外, 当将 Ru@B,N-CNTs 同时作为阳极和阴极组装到电解槽中时, 电池只需要 1.57 V 的电池电压就可以在碱性介质中驱动 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度, 并且具有超过 40 小时的优异催化稳定性。此外, DFT 计算表明, Ru@B,N-CNTs 对 HER 具有高电催化活性的原因是 N 和 B 掺杂协同调节了电子结构, 从而降低了 Ru 簇修饰碳纳米管的 Gibbs 吸附自由能。

(3) Bat-Erden 等人将 B 掺杂的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene)纳米片作为负载金属 Ru 颗粒的载体, 成功制备了 Ru-B@ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 催化剂[20]。Ru-B@ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在 $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 中表现出了显著的 HER 催化活性和良好的稳定性。在 10 mA cm^{-2} 和 100 mA cm^{-2} 对应的电流密度下, 具有 62.9 和 276.9 mV 的低过电位, 同时在 1000 次 CV 循环后极化曲线偏移较小。此外, 与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 B- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 相比, Ru@B- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 具有更优越的电化学性能和更低的 ΔG_{H^*} , 证实了 Ru@B- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的优异催化活性不仅来源于 Ru 位点, 也来源于掺杂的 B 原子。B 的掺杂可以优化催化剂对于反应中间体 H^* 的吸脱附, 进而加快 HER 反应速率。

3. Ru/BCN-700 的结构与形貌表征分析

3.1. 形貌分析

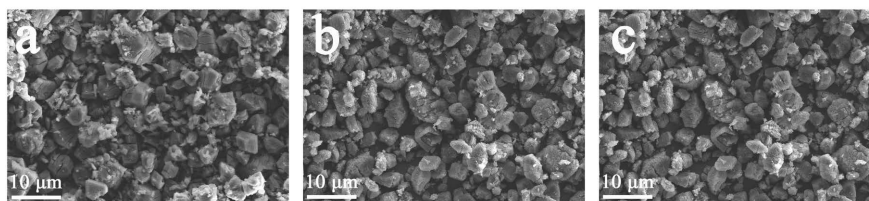


Figure 1. (a) SEM image of BOPs; (b) SEM image of BOPs@Ru; (c) SEM image of Ru/BCN-700

图 1. (a) BOPs 的 SEM 图; (b) BOPs@Ru 的 SEM 图; (c) Ru/BCN-700 的 SEM 图

图 1 为 BOPs、BOPs@Ru 和 Ru/BCN-700 的 SEM 图, 从图中可了解合成过程中材料形貌的变化。由图 1(a)可知, BOPs 呈现出具有片层结构的块体。负载 Ru 颗粒后, 形貌并无明显改变, 这是因为 Ru 可

以原位取代 BOPs 结构单元中 $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ 的位点，避免了结构的坍塌。但是经过 700 度的煅烧后，复合材料的形貌开始变得疏松。这是因为高温使得基底石墨化严重。

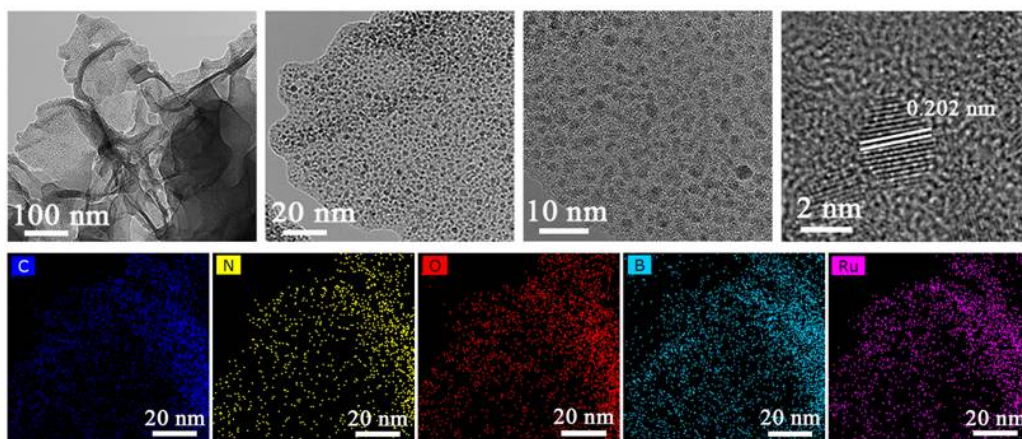


Figure 2. Morphology of Ru/BCN-700 (a~d) HRTEM images and EDX mapping analysis

图 2. Ru/BCN-700 的形貌图(a~d) HRTEM 图和 EDX mapping 分析

图 2(a)~(d)为 Ru/BCN-700 的 HRTEM 图。在 20 nm 和 10 nm 的标尺下可以看到在 BCN 材料的表面均匀负载纳米颗粒，通过粒径分布图得出纳米颗粒的平均粒径为 2.2 nm (图 2)。将标尺继续放大到 2 nm，可以看见明显的晶格条纹，测得其晶格间距 0.202 nm，这对应金属 Ru 的(101)晶面。表明 Ru 颗粒成功负载到 BCN 材料上。此外，在 Ru/BCN-700 的 HRTEM 图中并未发现对应于 BCN 的晶格条纹，说明 Ru/BCN-700 的石墨化程度较低。用 EDX 光谱分析了复合材料的元素分布情况。可以看出 C、N、B 和 Ru 均匀分布在 Ru/BCN-700 样品中，可以证实已经成功制备 BCN 负载金属 Ru 二维层状材料。

3.2. XPS 分析

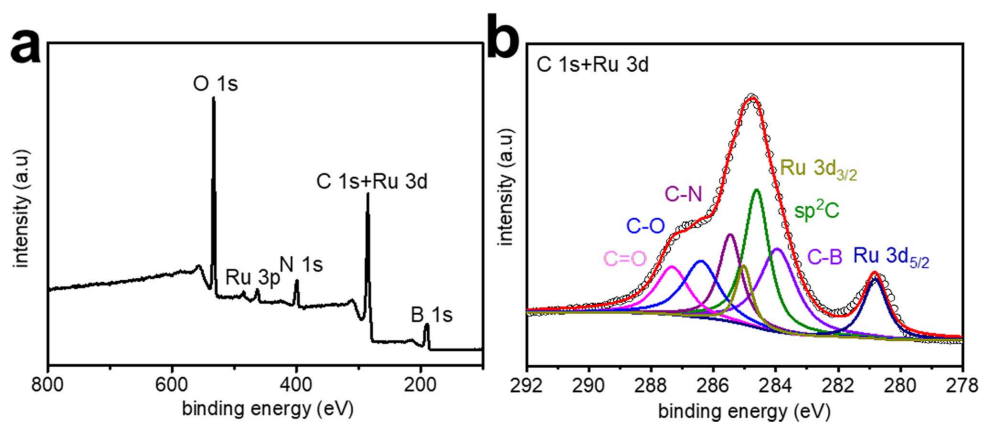


Figure 3. (a) Survey spectra of Ru/BCN-700; (b) C 1s+Ru 3d spectra of Ru/BCN-700

图 3. (a) Ru/BCN-700 的全谱；(b) Ru/BCN-700 的 C 1s+Ru 3d 谱

为了更好的了解 Ru/BCN-700 的元素组成和结合态，对其进行了 XPS 表征。图 3(a)为 Ru/BCN-700 复合材料的全谱，可以看出复合材料由 C、N、O、B 和 Ru 五种元素组成，其中 B、C 和 N 原子百分比分别为 41.04%、49.13%和 9.84%。从图 3(b) Ru/BCN-700 复合材料的 C 1s + Ru 3d 精细谱，可以看出 C 的结合态分为以下五种：C-B (283.9 eV)、 sp^2C (284.6 eV)、C-N (285.5 eV)、C-O (286.4 eV)和 C=O (287.3

eV) [21]。其中 C-B 键和 C-N 键的存在表明 B、N 与 C 已成功形成 BCN 材料。图 4(a)为 BOPs@Ru 和 Ru/BCN-700 样品的 B 1s 精细谱。在 BOPs@Ru 中, 在 186.7 eV 和 187.4 eV 处出现两个峰, 可以归结于 B-H 和 B-B。在 Ru/BCN-700 中, 在 188.5 eV、190.5 eV 和 192.0 eV 处显示出三个峰, 这分别对应于 B-C、B-N 和 B-O [22]。图 4(b)中 Ru/BCN-700 的 N 1s 谱在 397.8 eV、399.7 eV 和 401.9 eV 的结合能处, 出现分别对应于 N-B、N-C 和氮氧化物的峰[23], 比 BOPs@Ru 样品中 N 1s 谱多一个 N-B 峰, 表明 BOPs 向 BCN 的转化。基于以上结果, 分析发现 BCN 结构中 B 结合能向高场位移, 同时 B-C 峰位于 283.9 eV, 低于 CNT 的 C-C 峰(284.6 eV), 表明电子从 B 原子转移到 C 原子上。同时 C-N 中的 C 结合能向高场位移, 说明 C 的电子进一步转移给 N 原子, 使 B-C-N 键发生极化, 进一步调整了 BCN 中的电荷密度。此外, 图 4(c)显示出 Ru/BCN-700 复合材料具有清晰的对应于金属 Ru 的 Ru 3p 峰(462.1 eV、484.3 eV), 表明 Ru 纳米颗粒已成功负载到 BCN 材料的表面, 与高分辨 TEM 所观察到的结果保持一致。相较于 BOPs@Ru 材料, Ru/BCN-700 中对应于金属 Ru 的 3p 峰整体正向偏移了约 0.1 eV, 表明由于 BCN 电子结构的调控, 增强了与 Ru 之间的相互作用, 展现出强金属-基底作用。另外, 位于较高结合能处的一对 Ru 3p 峰对应于 Ru^{n+} , 是由于材料表面被轻微氧化所引起的。

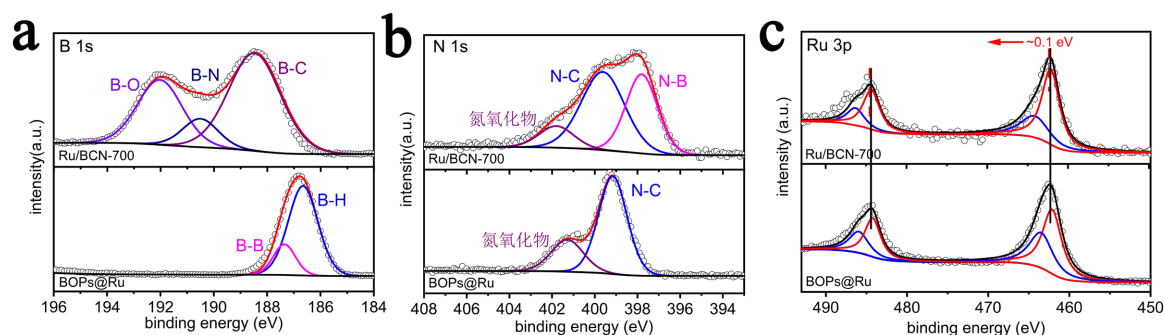


Figure 4. (a) B 1s spectra of BOP@Ru and Ru/BCN-700; (b) N 1s spectra of BOP@Ru and Ru/BCN-700; (c) Ru 3p spectra of BOP@Ru and Ru/BCN-700

图 4. (a) BOPs@Ru 和 Ru/BCN-700 的 B 1s 谱; (b) BOPs@Ru 和 Ru/BCN-700 的 N 1s 谱; (c) BOPs@Ru 和 Ru/BCN-700 的 Ru 3p 谱

4. 电化学性能及分析

碱性溶液中 H^* 物种的形成因涉及到缓慢的水解离, 使得反应过程具有较高的能垒。为了了解煅烧温度对于 HER 性能的影响, 制备了不同退火温度下的 Ru/BCN-T 样品, 在 1 M KOH 中测量了其极化曲线, 并与传统商业 Pt/C 进行了对比。如图 5(a)所示, Ru/BCN-700 拥有最高的电催化活性, 在 17 mV 的过电位下就能达到 10 mA cm^{-2} 的电流密度, 优于 Pt/C (25 mV)、Ru/BCN-800 (29 mV)、Ru/BCN-600 (39 mV) 和 BOPs@Ru (196 mV)。在更高的电流密度下 (50 mA cm^{-2} 和 100 mA cm^{-2}), 这种差异性越来越大(图 5(c)), 表明 700 度为煅烧的最佳温度, 并且 BCN 结构的形成能够显著提高 HER 活性。从图 5(b)所示的各个催化剂所对应的 Tafel 斜率可以看出, Ru/BCN-700 的 Tafel 斜率为 43 mV dec^{-1} , 比其他电催化剂的 Tafel 斜率都要小。表明 Ru/BCN-700 具有最快的电催化 HER 动力学过程, 这与极化曲线所呈现的性能趋势是相对应的。从 Tafel 值大于 40 mV dec^{-1} , 可以推断 Ru/BCN-700 电催化剂遵循 Volmer-Heyrovsky 机制。活性位点上的单位活性与活性位点的数量共同决定了材料的表观催化活性。前者与活性位点的吸附能相关联, 而后者可以通过电化学活性表面积反映出来。因此, 通过设计材料的精细纳米结构, 增加活性位点与电解液的暴露, 从而增大电化学活性表面积, 是增强材料催化活性的有效策。如图 5(e)所示, Ru/BCN-700 的双电层电容可以达到 33.5 mF cm^{-2} , 然而 Ru/BCN-600 和 Ru/BCN-800 的双电层电容都要

小于这个值。证实了 700 度煅烧可以使得材料可以暴露出更多的活性位点，从而拥有最大的电化学活性表面积。电化学阻抗谱图(EIS)可以反映出材料的电荷转移电阻，电阻越小，电化学活性越好。从图 5(d)中可以看出 Ru/BCN-700 的电荷转移电阻最小，可以推测，Ru 金属颗粒和具有较低电荷转移电阻的 BCN 材料有利于电子传递和传质，从而进一步提高 HER 性能。在计时电流法中，Ru/BCN-700 在碱性溶液中保持 8 h 后的电流衰减可以忽略不计(图 5(f))。以上结果都表明，Ru/BCN-700 有着优异的稳定性的。

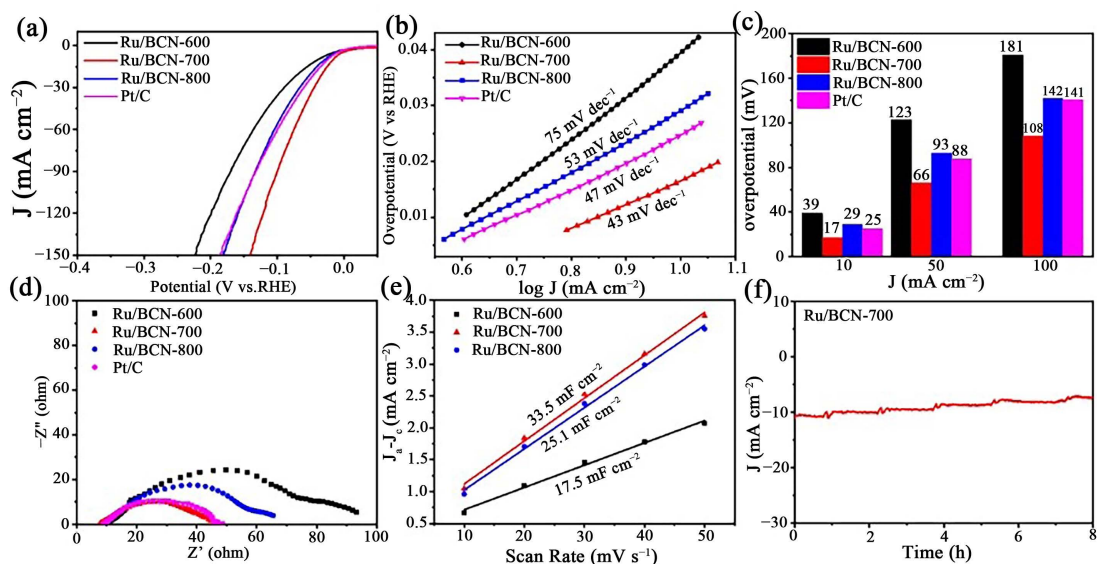


Figure 5. Electrochemical properties diagram of Ru/BCN-600, Ru/BCN-700, Ru/BCN-800 and Pt/C in 1 M KOH (a) Polarization curves; (b) Tafel curves; (c) Overpotential comparison at different current densities; (d) Electrochemical AC impedance spectra; (e) Double-layer capacitance fitting diagram; (f) I-t curves

图 5. Ru/BCN-600、Ru/BCN-700、Ru/BCN-800 和 Pt/C 在 1 M KOH 中的电化学性能图(a) 极化曲线；(b) Tafel 曲线；(c) 在不同电流密度下的过电位对比；(d) 电化学交流阻抗谱图；(e) 双电层电容拟合图；(f) I-t 曲线

5. 结论

我们将 $\text{Cs}_2[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]$ 和 4,4'-联吡啶组装成框架聚合物 BOPs，在原位还原钌盐的过程中，由于 BOPs 对 Ru 颗粒的限域作用，使得粒径超小的 Ru 颗粒能够高度分散在 BCN 材料的表面，使催化剂暴露更多的活性位点。此外，由于 B、N 和 C 具有不同的电负性，碳基体中 N 的高电负性与 B 原子空的 p 型区耦合，有助于增加 Ru NPs 与 BCN 载体之间的电荷转移，从而产生强金属-载体相互作用，降低了 Ru NPs 的电子密度和 d 能带能级。在碱性溶液中，缺电子 Ru 有利于 H_2O 吸附，并诱导 H-OH 键裂解，从而加速水解离步骤，促进碱性溶液中的 HER。所以该项工作在无额外还原剂或者底物加入的条件下制备了高性能，稳定的 Ru/BCN-700 催化剂用于 HER 反应。为在 BCN 材料的表面制备均匀负载的金属颗粒提供了一个新的合成路径。

基金项目

河南工业大学校青年骨干教师项目(21420108, 21420073)；化学化工学院“科教融合”项目。

参考文献

- [1] Ali, S.H., Giurco, D., Arndt, N., *et al.* (2017) Mineral Supply for Sustainable Development Requires Resource Governance. *Nature*, **543**, 367-372. <https://doi.org/10.1038/nature21359>

- [2] Peng, Y., Lu, B., Chen, L., *et al.* (2017) Hydrogen Evolution Reaction Catalyzed by Ruthenium Ion-Complexed Graphitic Carbon Nitride Nanosheets. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 18261-18269. <https://doi.org/10.1039/C7TA03826G>
- [3] Jiao, Y., Zheng, Y., Jaroniec, M. and Qiao, S.Z. (2015) Design of Electrocatalysts for Oxygen- and Hydrogen-Involving Energy Conversion Reactions. *Chemical Society Reviews*, **44**, 2060-2086. <https://doi.org/10.1039/C4CS00470A>
- [4] Tan, M., Wang, Y., Taguchi, A., *et al.* (2019) Highly-Dispersed Ru Nanoparticles Sputtered on Graphene for Hydrogen Production. *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**, 7320-7325. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.245>
- [5] Hu, C., Liu, D., Xiao, Y. and Dai, L.M. (2018) Functionalization of Graphene Materials by Heteroatom-Doping for Energy Conversion and Storage. *Progress in Natural Science: Materials International*, **28**, 121-132. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2018.02.001>
- [6] Franco-Pérez, M. and Gázquez, J.L. (2019) Electronegativities of Pauling and Mulliken in Density Functional Theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, **123**, 10065-10071. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b07468>
- [7] Li, W., Zhang, H., Zhang, K., *et al.* ((2022) Monodispersed Ruthenium Nanoparticles Interfacially Bonded with Defective Nitrogen-and-Phosphorus-Doped Carbon Nanosheets Enable pH-Universal Hydrogen Evolution Reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, **306**, Article ID: 121095. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121095>
- [8] Liu, Z., Li, B., Feng, Y., *et al.* (2022) N-Doped sp^2/sp^3 Carbon Derived from Carbon Dots to Boost the Performance of Ruthenium for Efficient Hydrogen Evolution Reaction. *Small Methods*, **6**, Article ID: 2200637. <https://doi.org/10.1002/smt.202200637>
- [9] Gerber, I.C. and Serp, P. (2020) A Theory/Experience Description of Support Effects in Carbon-Supported Catalysts. *Chemical Reviews*, **120**, 1250-1349. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00209>
- [10] Che, Z., Lu, X., Cai, B., *et al.* (2022) Ligand-Controlled Synthesis of High Density and Ultra-Small Ru Nanoparticles with Excellent Electrocatalytic Hydrogen Evolution Performance. *Nano Research*, **15**, 1269-1275. <https://doi.org/10.1007/s12274-021-3645-z>
- [11] Xue, D., Cheng, J., Yuan, P., *et al.* (2022) Boron-Tethering and Regulative Electronic States around Iridium Species for Hydrogen Evolution. *Advanced Functional Materials*, **32**, Article ID: 2113191. <https://doi.org/10.1002/adfm.202113191>
- [12] Bai, X., Pang, Q.Q., Du, X., *et al.* (2021) Integrating RuNi Alloy in S-Doped Defective Carbon for Efficient Hydrogen Evolution in Both Acidic and Alkaline Media. *Chemical Engineering Journal*, **417**, Article ID: 129319. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129319>
- [13] Deng, K., Ren, T., Xu, Y., *et al.* (2020) Transition Metal M (M = Co, Ni, and Fe) and Boron Co-Modulation in Rh-Based Aerogels for Highly Efficient and pH-Universal Hydrogen Evolution Electrocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 5595-5600. <https://doi.org/10.1039/D0TA00398K>
- [14] Wu, Y.L., Li, X., Wei, Y.S., *et al.* (2021) Ordered Macroporous Superstructure of Nitrogen-Doped Nanoporous Carbon Implanted with Ultrafine Ru Nanoclusters for Efficient pH-Universal Hydrogen Evolution Reaction. *Advanced Materials*, **33**, Article ID: 2006965. <https://doi.org/10.1002/adma.202006965>
- [15] Kweon, D.H., Okyay, M.S., Kim, S.J., *et al.* (2020) Ruthenium Anchored on Carbon Nanotube Electrocatalyst for Hydrogen Production with Enhanced Faradaic Efficiency. *Nature Communications*, **11**, Article No. 1278. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15069-3>
- [16] Liu, J., Ma, Q., Huang, Z.Q., Liu, G.G. and Zhan, H. (2019) Recent Progress in Graphene-Based Noble-Metal Nanocomposites for Electrocatalytic Applications. *Advanced Materials*, **31**, Article ID: 1800696. <https://doi.org/10.1002/adma.201800696>
- [17] Shi, Q. and Liu, H. (2021) Ruthenium Quantum Dots Supported on Carbon Nanofibers as an Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, 36763-36770. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.08.215>
- [18] Xu, S., Niu, M., Zhao, G., *et al.* (2022) Size Control and Electronic Manipulation of Ru Catalyst Over B, N Co-Doped Carbon Network for High-Performance Hydrogen Evolution Reaction. *Nano Research*, **16**, 6212-6219. <https://doi.org/10.1007/s12274-022-5250-1>
- [19] Fan, M., Chen, X., Zhang, M., *et al.* (2022) Highly Dispersed Ru Nanoclusters Anchored on B, N Co-Doped Carbon Nanotubes for Water Splitting. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **9**, 968-976. <https://doi.org/10.1039/D1QI01672E>
- [20] Bat-Erdene, M., Batmunkh, M., Sainbileg, B., *et al.* (2021) Highly Dispersed Ru Nanoparticles on Boron-Doped $Ti_3C_2T_x$ (MXene) Nanosheets for Synergistic Enhancement of Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Small*, **17**, Article ID: 2102218. <https://doi.org/10.1002/sml.202102218>
- [21] Xia, Q., Yang, H., Wang, M., *et al.* (2017) High Energy and High Power Lithium-Ion Capacitors Based on Boron and

Nitrogen Dual-Doped 3D Carbon Nanofibers as Both Cathode and Anode. *Advanced Energy Materials*, **7**, Article ID: 1701336. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701336>

- [22] Miao, J., Lang, Z.L., Zhang, X.Y., *et al.* (2019) Polyoxometalate-Derived Hexagonal Molybdenum Nitrides (MXenes) Supported by Boron, Nitrogen Codoped Carbon Nanotubes for Efficient Electrochemical Hydrogen Evolution from Seawater. *Advanced Functional Materials*, **29**, Article ID: 1805893. <https://doi.org/10.1002/adfm.201805893>
- [23] Tang, J., Wang, B., Zhang, Y., *et al.* (2022) One-Step Integration of Amorphous RuB_x and Crystalline Ru Nanoparticles into B/N-Doped Porous Carbon Polyhedra for Robust Electrocatalytic Activity towards the HER in Both Acidic and Basic Media. *Journal of Materials Chemistry A*, **10**, 4181-4190. <https://doi.org/10.1039/D1TA08512C>