高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

在铁镍层状氢氧化物上负载钌单原子用于高效尿素电氧化

杨　婷[1]，张轶媛[2]，吴籼虹[2]
（1. 运城学院化学与材料系，运城 044000；2. 大连工业大学轻工与化学工程学院，大连 116034）

摘要　采用一步电沉积法，在泡沫镍上原位生长了负载钌单原子的铁镍双金属层状氢氧化物(Ru-FeNi-LDH/NF)，并研究了其用于尿素电氧化反应(UOR)的催化性能. 研究结果表明，Ru-FeNi-LDH/NF是由密集纳米片堆叠形成的网络结构，且为短程有序的低结晶度结构. 球差校正透射电子显微镜(AC-TEM)进一步证实了Ru以单原子形式均匀分布于FeNi-LDH. Ru单原子负载改变了Fe和Ni位点的价态结构，降低了电荷转移电阻，提升了活性位点的暴露率，使Ru-FeNi-LDH/NF催化剂表现出良好的UOR催化活性和稳定性，仅需1.318和1.334 V(*vs*. RHE)的电位即可达到10和100 mA/cm^{2}的电流密度. 此外，在尿素电氧化反应与电解水析氢反应组装的流动电解池体系中，Ru-FeNi-LDH/NF只需要1.347 V的电压即可达到10 mA/cm^{2}的电流密度，并在50 mA/cm^{2}的电流密度下稳定运行超过50 h. UOR反应完成后，Ru-FeNi-LDH/NF表现出良好的结构稳定性.

关键词　单原子；层状金属氢氧化物；尿素氧化反应；电解水；流动电解池
中图分类号　O646.5　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20260178

Ruthenium Single-atom Supported on Iron-nickel Layered Double Hydroxide for Efficient Urea Electrooxidation

YANG Ting[1], ZHANG Yiyuan[2], WU Xianhong[2*]
(*1. Department of Chemistry and Materials, Yuncheng University, Yuncheng* 044000, *China*;
2. School of Light Industry and Chemical Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, *China*)

Abstract　Using a one-step electrodeposition method, the iron-nickel bimetallic layered hydroxide loaded with ruthenium single atoms was successfully *in-situ* grown on nickel foam (denoted as Ru-FeNi-LDH/NF), which was used for urea oxidation reaction (UOR). The obtained Ru-FeNi-LDH/NF exhibits a network structure assembled from stacked nanosheets with amorphous characteristics. Aberration-corrected transmission electron microscopy (AC-TEM) further confirms that Ru single atoms are uniformly dispersed on the FeNi-LDH. The loading of Ru single atoms effectively modulates the valence structure of Fe and Ni sites, reduces the charge transfer resistance and increases the exposure of active sites. Consequently, the Ru-FeNi-LDH/NF catalyst exhibits excellent UOR catalytic activity and structural stability, requiring only 1.318 and 1.334 V (*vs*. RHE) to achieve current densities of 10 and 100

收稿日期：2026-05-02. 网络首发日期：2026-07-10.
联系人简介：吴籼虹，女，博士，副教授，主要从事生物质电催化转化方面的研究. E-mail：wuxianhong@dlpu.edu.cn
基金项目：国家自然科学基金(批准号：22209174)、辽宁省“兴辽英才计划”青年拔尖人才项目(批准号：XLYC2403097)、辽宁省博士科研启动项目(批准号：2024BS197)、大连市青年科技之星项目(批准号：2024RQ036)、山西省基础研究计划项目(批准号：202403021212304)、优秀博士来晋科研专项(批准号：QZX-2023015)和2025年运城市科技计划项目(批准号：YCKJYD-202537)资助.
Supported by the the National Natural Science Foundation of China(No.22209174), the Liaoning Revitalization Talents Program-Young Top-notch Talents Project, China(No. XLYC2403097), the Liaoning Provincial Doctoral Research Startup Project, China(No. 2024BS197), the Youth Science and Technology Star Project of Dalian City, China(No. 2024RQ036), the Fundamental Research Program of Shanxi Province, China (No. 202403021212304), the Scientific Research Program for PhDs Coming to Shanxi Province, China(No. QZX-2023015) and the Technology Plan Project of Yuncheng City for 2025, China(No. YCKJYD-202537).

mA/cm^2, respectively. Furthermore, in a flow electrolyzer system coupling the urea oxidation reaction with the hydrogen evolution reaction, Ru-FeNi-LDH/NF requires only 1.347 V to achieve a current density of 10 mA/cm^2 and operates stably for over 50 h at a current density of 50 mA/cm^2. Besides, the Ru-FeNi-LDH/NF catalyst maintains good structural stability after the UOR.

Keywords Single atom; Layered metal hydroxide; Urea oxidation reaction; Water electrolysis; Flow electrolyzer

随着全球能源需求的持续增长和环境气候问题的日益突出，发展氢能已成为构建安全有效能源体系、推进实现“双碳”目标的关键举措. 相较于依赖化石能源的传统重整制氢技术，电解水制氢以水作为原料，具有来源广泛、环境友好和制氢纯度高等优点，表现出良好的应用前景[1~7]. 然而，电解水制氢过程包括阴极的析氢反应(HER)和阳极的析氧反应(OER)两个部分. 与涉及两电子转移的HER不同，OER是一个缓慢的四电子反应过程，反应的理论电位高(1.23 V)且反应动力学缓慢，严重制约了电解水制氢整体效率的提升. 对此，采用小分子电氧化反应，特别是尿素电氧化反应(UOR)，来代替OER与HER耦合，可显著提升电解水制氢的整体效率[8~10]. 这是由于UOR的理论电位仅为0.37 V，远低于OER所需的1.23 V，理论上可使电解水制氢能耗降低70%[11,12]；此外，UOR可将尿素催化分解为N_2和CO_2等产物[$CO(NH_2)_2+6OH^- \longrightarrow N_2+CO_2+5H_2O+6e$]，从而实现含尿素的工农业废水的有效处理，兼具节能产氢和环境修复的双重功能[13~15]. 然而，UOR为六电子反应过程，涉及多步基元反应，如N—H键断裂、C—N键解离、$^*CO$氧化、N—N偶联以及CO_2脱附等，反应机制复杂. 每一个基元反应可能因催化剂表面性质及局部反应环境的不同而成为速率决定步骤[16]. 复杂的反应过程及缓慢的反应动力学成为制约UOR实际应用的主要瓶颈. 因此，开发一种高活性和稳定性的催化剂来加速UOR的动力学特性显得尤为关键.

在多种催化剂中，层状双金属氢氧化物(LDH)凭借其二维层状结构、可调变的结构和组成而受到了广泛关注[17~22]. 然而LDH催化剂仍存在导电性差、催化活性有限等问题，有必要进一步通过修饰改性来提升其导电性能并增加活性位点数量. 异质结构构筑[23~25]、缺陷工程[26~28]、组分调控[29,30]等策略被证明是修饰改性LDH的好策略. Sun等[23]构建的$NiSe_2$/NiFe-LDH异质结构催化剂，通过界面电荷转移(从缺电子LDH到富电子$NiSe_2$)形成局部亲电/亲核区域，选择性吸附含氮/碳中间体并缓解OH^-过饱和，从而实现高效尿素氧化、在1.447 V下可达800 mA/cm^{2}的电流密度. Hou等[26]通过溶胶-凝胶法合成了均匀Cu掺杂的玻璃态NiFe LDH(Cu-NiFe LDH). Cu诱导高价态Ni活性位点的形成，从而提升UOR活性与稳定性(100 mA/cm^{2}稳定运行超200 h). Zhang等[29]则采用组分调控策略制备了三氟乙酸根(CF_3COO^-)插层的NiFe LDH(CF_3-LDH). 吸电子的CF_3COO^-驱动电子从Ni/Fe中心向配体转移，稳定高价态Ni/Fe物种并激活邻近晶格氧，在1.36 V即可输出100 mA/cm^{2}的电流密度，并稳定运行超过20 h. 上述研究表明，修饰改性LDH催化剂的关键在于调控活性位点的电子态结构，以提升催化活性位点暴露率的同时增强其本征催化活性. 然而，如何简单有效且可控地调节催化活性位点的电子态结构来提升其催化活性仍十分具有挑战.

单原子修饰LDH的策略因其原子利用率高、电子结构可调等优势备受关注[31,32]. Yang等[32]报道的Ru/NiFe LDH催化剂证明了Ru单原子负载后可通过Ru-O-Fe/Ni键实现对NiFe LDH电子结构的优化重排，表现出良好的OER性能. 受此启发，本文采用单原子负载和低结晶度耦合的策略，通过一步电沉积法，将Ru单原子负载于低结晶度的FeNi-LDH，制备出Ru-FeNi-LDH/NF催化剂. 并探究Ru单原子负载对催化剂微观形貌、晶体结构和价态结构的影响，以及对UOR催化活性和稳定性的影响；此外，还评估了Ru-FeNi-LDH/NF催化剂在尿素氧化耦合电解水制氢流动电解槽条件下的全解水性能，为催化剂的实用化提供了更接近工况的数据.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Ag/AgCl电极、Hg/HgO电极和石磨棒电极，天津艾达恒晟科技发展有限公司；尿素、氢氧

化钾(KOH)、六水合硝酸镍[$Ni(NO_3)_2·6H_2O$]、水合三氯化钌($RuCl_3·xH_2O$)和九水合硝酸铁[$Fe(NO_3)_3·9H_2O$],分析纯,国药集团化学试剂有限公司;丙酮和无水乙醇,分析纯,天津大茂化学试剂厂;盐酸,分析纯,西陇化工有限公司;Nafion 117阳离子交换膜,德国Sigma-Aldrich公司;泡沫镍(NF),江苏嘉亿盛泡沫金属厂.

JSM-7900F型扫描电子显微镜(SEM)和JEM-ARM300F2型球差校正透射电子显微镜(AC-TEM),日本电子公司;Talos F200x型透射电子显微镜(TEM),美国FEI公司;Rigaku SmartLab SE型X射线衍射仪(XRD),日本理学公司;K-Alpha型X射线光电子能谱仪(XPS),美国Thermo Scientific公司;CHI760E型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;LingLu QAS100型原位微分电化学质谱仪(DEMS),上海零露仪器设备有限公司.

1.2 实验过程

1.2.1 样品制备 首先,将NF依次用丙酮、2 mol/L盐酸、去离子水、无水乙醇进行超声清洗10 min,再自然风干,留作备用.

随后,采用一步电沉积的方法在NF上原位生长了Ru-FeNi-LDH/NF:以NF为工作电极,石墨棒为对电极,填充饱和氯化钾的Ag/AgCl为参比电极;将20 mL 0.12 mol/L $Ni(NO_3)_2$溶液、20 mL 0.12 mol/L $Fe(NO_3)_3$溶液和2 mL 0.1 mol/L $RuCl_3$溶液混合后作为电解液.采用电化学工作站在室温、恒压1.0 V(*vs*. Ag/AgCl)的条件下反应600 s,即可得到Ru-FeNi-LDH/NF电催化剂.

在相同的条件下,电解液中不含$RuCl_3$,即可得到FeNi-LDH/NF.

1.2.2 电催化性能测试 UOR性能的测试:采用电化学工作站,在标准三电极体系中进行,Ru-FeNi-LDH/NF或FeNi-LDH/NF为工作电极,石磨棒为对电极,填充1.0 mol/L KOH的Hg/HgO电极为参比电极,1.0 mol/L KOH和0.33 mol/L尿素的混合溶液为电解液.线性扫描伏安曲线(LSV)测试以2 mV/s的扫描速率进行;分别以10,20,50,100和200 mV/s的扫描速率在无法拉第反应区域进行循环伏安(CV)测试,测量出电极固-液界面的双电层电容(C_{dl});电化学阻抗谱(EIS)测试的频率范围设置为1~10^5 Hz;借助计时电流法,在1.33 V(*vs*. RHE)下进行稳定性测试.DEMS测试采用CV/断电(200 s)交替测试,断电时长200 s以冲走上次CV测试残留在腔室的气泡,DEMS测试中CV的扫描速率设置为1 mV/s,循环5次.Cl^-抗干扰实验中,以1.0 mol/L KOH、0.33 mol/L尿素和0.1 mol/L KCl的混合溶液为电解液.

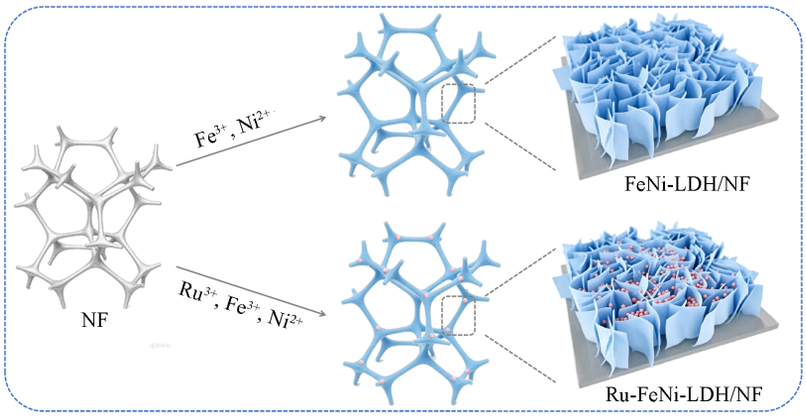
HER性能的测试:在标准三电极体系中进行,以Ru-FeNi-LDH/NF或FeNi-LDH/NF为工作电极,石磨棒为对电极,Hg/HgO电极为参比电极,1.0 mol/L KOH溶液为电解液.LSV测试以2 mV/s的扫描速率进行.

全解水性能测试:尿素电氧化耦合电解水制氢流动电解槽HER||UOR中测定全解水性能.HER||UOR双电极流动电解槽的阴极、阳极催化剂均为Ru-FeNi-LDH/NF;阳极电解液为1.0 mol/L KOH和0.33 mol/L尿素的混合溶液,阴极电解液为1.0 mol/L KOH溶液,中间用阳离子交换膜(CEM)隔开;电解液流速为2 mL/min;电极面积为1 cm^2;阳离子交换膜的型号为Nafion 117;温度为常温.采用计时电位法,在50 mA/cm^2电流密度下进行稳定性测试.而对于HER||OER双电极流动电解槽,阴阳极电解液均为1.0 mol/L KOH溶液.

2 结果与讨论

2.1 Ru-FeNi-LDH/NF的形貌结构表征

采用一步电沉积的方法,以NF为工作电极,分别在含有Fe^{3+},Ni^{2+}和含有Fe^{3+},Ni^{2+},Ru^{3+}的水溶液中,制备出FeNi-LDH/NF和Ru-FeNi-LDH/NF(Scheme 1).SEM照片[图1(A)和(B)]显示,FeNi-LDH/NF和Ru-FeNi-LDH/NF均呈现纳米片状结构,且纳米片密集堆叠形成网络结构.这种原位生长在NF上的纳米片层结构有利于暴露出更多的活性位点[33],有效促进了质量传输和气体扩散,从而有利于催化性能的发挥.



Scheme 1　Scheme for the syntheses of FeNi-LDH/NF and Ru-FeNi-LDH/NF

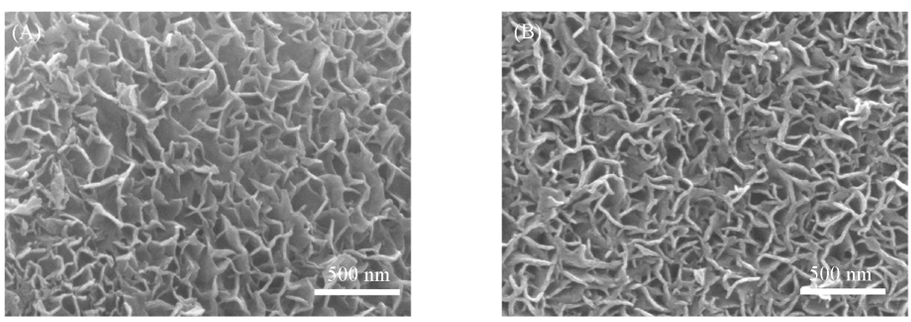


Fig. 1　SEM images of FeNi-LDH/NF(A) and Ru-FeNi-LDH/NF(B)

利用TEM进一步分析Ru-FeNi-LDH/NF的微观形貌和晶体结构. 如图2(A)所示, Ru-FeNi-LDH纳米片为尺寸在几百纳米左右的二维薄片. 且局部区域呈现的0.23 nm的晶格条纹对应于Ru-FeNi-LDH的(015)晶面[图2(B)和(C)], 证明Ru-FeNi-LDH为短程有序的低结晶度结构. 选区电子衍射图像(SAED)中3个弥散的衍射环分别归属于Ru-FeNi-LDH的(012), (015)和(110)晶面[图2(D)], 证明Ru-FeNi-LDH的低结晶性. Ru-FeNi-LDH/NF的XRD谱图中也仅检测出泡沫镍的特征峰, 进一步证明了Ru-FeNi-LDH的低结晶度结构(图S1, 见本文支持信息). 这种低结晶度结构有利于暴露出丰富的低配位金属位点, 并具有优化的电子特性, 有助于提升其本征UOR催化活性[34].

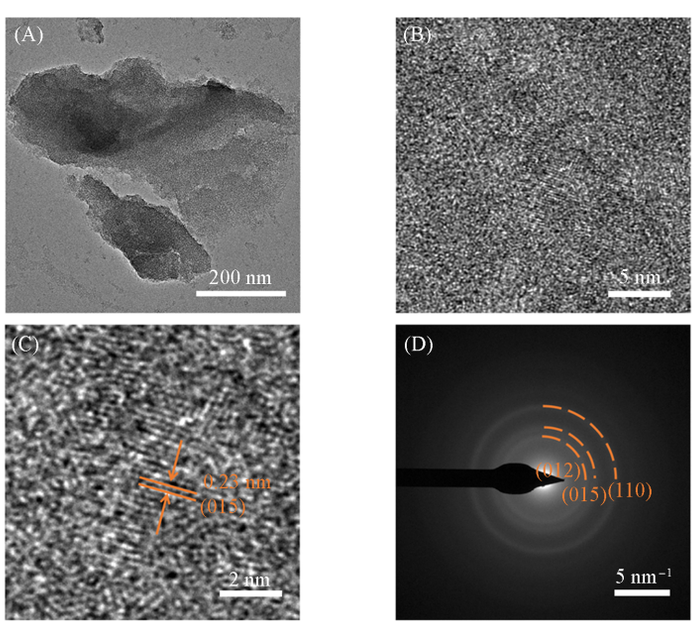


Fig. 2　TEM images(A—C) and SAED image(D) of Ru-FeNi-LDH

为了进一步判断负载的Ru物种的状态，利用具有原子分辨率的球差校正透射电子显微镜对Ru-FeNi-LDH/NF进行了表征. 由于Ru原子的Z衬度比Fe或Ni原子更大，因此可以清晰地观察到孤立分散的亮点[图3(A)]，这表明负载的Ru物种主要以单原子形式存在[35,36]. 而元素分布图证明了Fe，Ni，Ru和O 4种元素在Ru-FeNi-LDH纳米片上均匀分布[图3(B)～(F)和图S2，见本文支持信息]，Fe，Ni，Ru和O的原子百分比分别为14.92%，12.11%，0.58%和72.39%，证明了Ru单原子均匀负载在FeNi-LDH纳米片上.

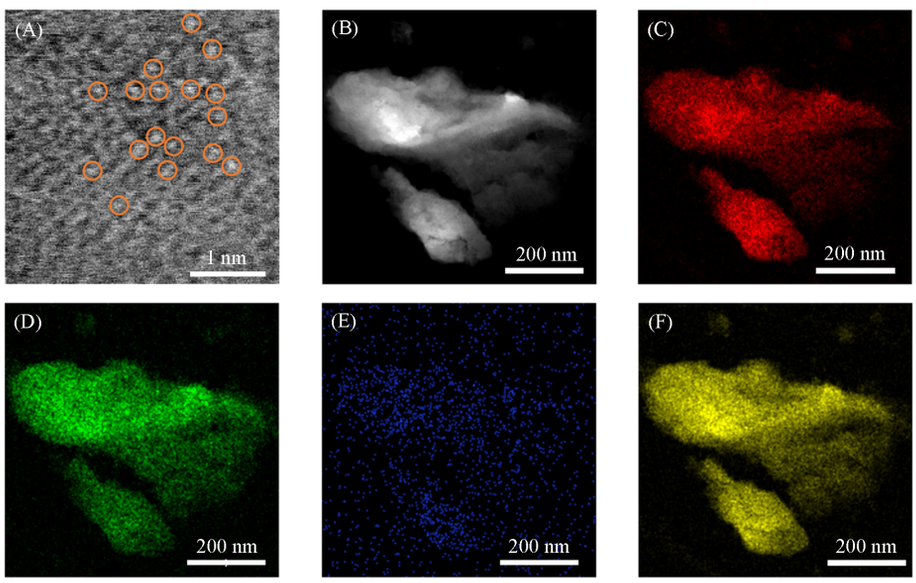


Fig. 3　AC-TEM image(A), STEM image(B) and corresponding element mapping images of Fe(C), Ni(D), Ru(E) and O(F) of Ru-FeNi-LDH

借助XPS测试探究Ru单原子负载对LDH化学组成和价态结构的影响. 相较于FeNi-LDH/NF样品中检测到Fe，Ni和O 3种元素信号，Ru-FeNi-LDH/NF样品中还额外检测到Ru信号(表面原子含量0.72%)，进一步证明将Ru单原子引入到FeNi-LDH/NF中[图S3(A)和(B)，见本文支持信息]. FeNi-LDH/NF和Ru-FeNi-LDH样品中Fe和Ni位点都同时存在多价态离子. Ru单原子负载使得Fe^{3+}和Fe^{2+}相对含量比值略有增加，由负载前的0.44增加为0.46[图4(A)和(D)]；而Ru单原子负载对Ni位点

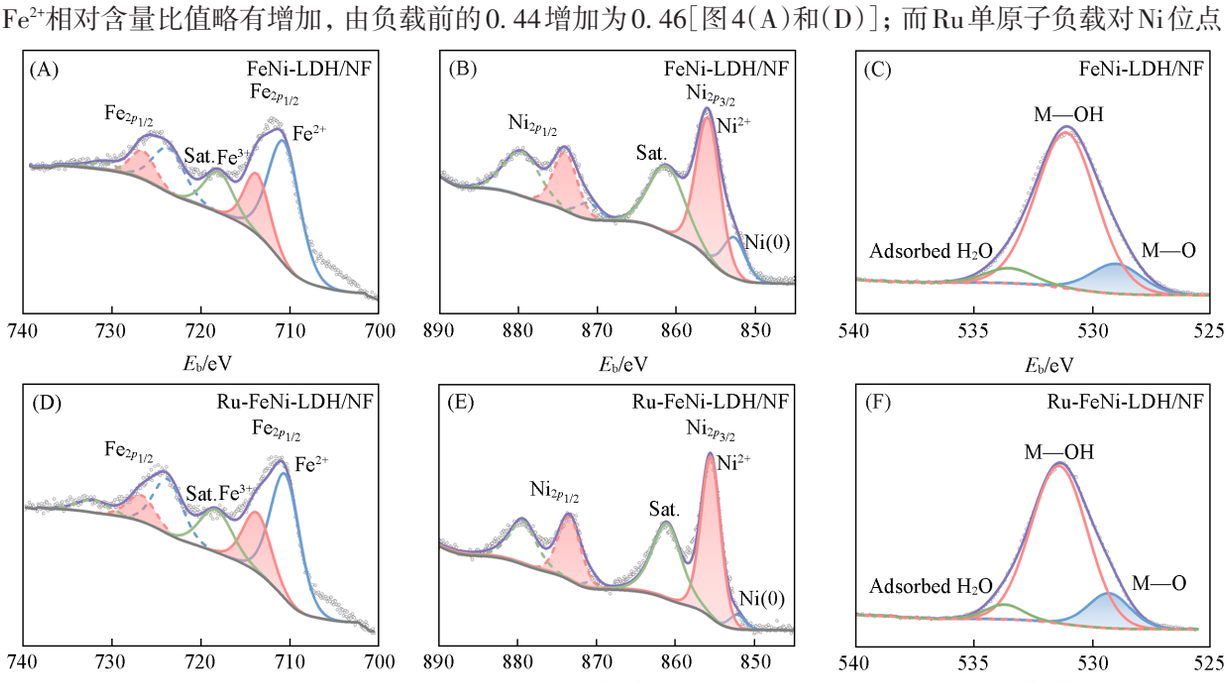


Fig. 4　XPS spectra of Fe_{2p}(A, D), Ni_{2p}(B, E) and O_{1s}(C, F) of FeNi-LDH/NF(A—C) and Ru-FeNi-LDH/NF(D—F)

价态影响更为明显，使得Ni^{2+}和Ni(0)相对含量比值由负载前的3.45增加为13.16[图4(B)和(E)]. 此外，负载Ru单原子后，O_{1s} XPS谱图中金属位点M—O键的相对含量由负载前的13.3%提升为14.0%[图4(C)和(F)]. 上述结果进一步表明，Ru单原子负载改变了Fe和Ni位点的价态结构. Ru-FeNi-LDH/NF中多价态金属离子共存有利于氧离子的交换，从而促进电催化氧化还原反应的进行[33].

2.2 电催化性能

2.2.1 电催化UOR性能 在标准三电极体系中，系统比较了FeNi-LDH/NF和Ru-FeNi-LDH/NF两种催化剂的UOR性能. Ru-FeNi-LDH/NF催化剂表现出更优的UOR催化活性. 在1.0 mol/L KOH和0.33 mol/L尿素的混合溶液中，Ru-FeNi-LDH/NF催化剂仅需1.318 V的电位即可达到10 mA/cm²的电流密度[图5(A)]，低于FeNi-LDH/NF催化剂1.357 V的电位. 而达到100 mA/cm²的电流密度时，Ru-FeNi-LDH/NF催化剂仅需1.334 V(*vs.* RHE)的电位，而FeNi-LDH/NF则需要更高的电位[1.389 V(*vs.* RHE)]. 结果表明，Ru单原子的引入有效提升了Ru-FeNi-LDH/NF的UOR催化活性. 同时，Ru-FeNi-LDH/NF催化剂的Tafel斜率为113.5 mV/dec[图5(B)]，低于FeNi-LDH/NF的154.7 mV/dec. 更小的Tafel斜率表明Ru-FeNi-LDH/NF催化剂具有更快的电荷转移速率和更好的UOR动力学特性.

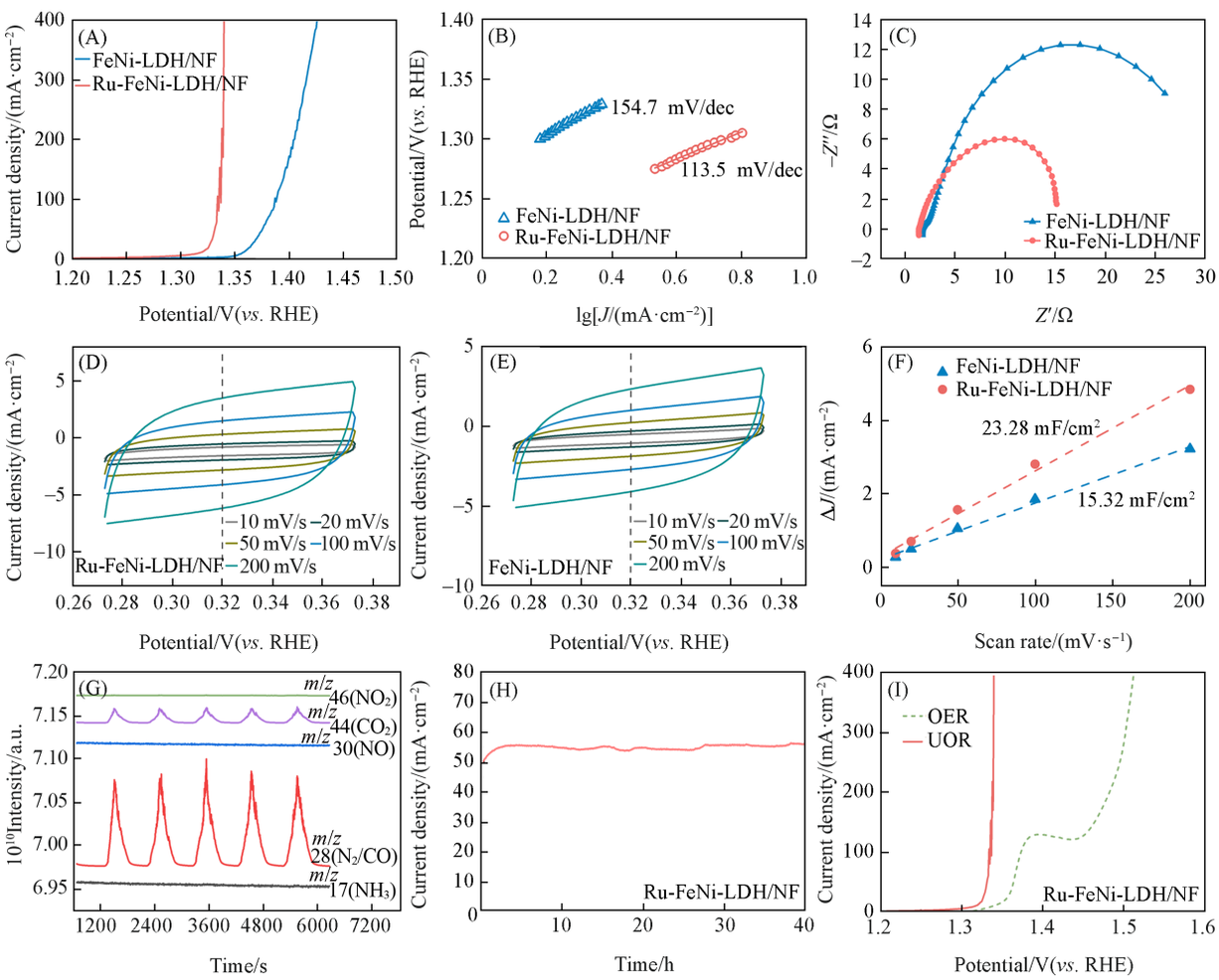


Fig. 5 LSV curves of FeNi-LDH/NF and Ru-FeNi-LDH/NF in 1.0 mol/L KOH with 0.33 mol/L urea(A), Tafel plots(B) and EIS patterns(C) of FeNi-LDH/NF and Ru-FeNi-LDH/NF, CV curves of Ru-FeNi-LDH/NF(D) and FeNi-LDH/NF(E) at different scan rates, the plots of current density differences(ΔJ) against scan rates at 0.32 V(*vs.* RHE)(where ΔJ is the difference between anodic and cathodic current densities in CV curves at different scan rates in a non-Faradaic region)(F), DEMS results of Ru-FeNi-LDH/NF in 1.0 mol/L KOH with 0.33 mol/L urea(G), UOR stability of Ru-FeNi-LDH/NF(H), LSV curves of Ru-FeNi-LDH/NF with and without urea(I)

借助EIS测试进一步探究两种催化剂的催化动力学和电荷转移能力. EIS谱图中，高频区半圆直径代表电荷转移电阻(R_{ct})，半圆左侧与横坐标的交点对应于溶液电阻(R_s). 相比于FeNi-LDH/NF催化剂，Ru-FeNi-LDH/NF催化剂表现出更小的R_{ct}[图5(C)]，表明负载Ru单原子有效减小了电荷传输阻力，加速了电荷转移速率. 基于无法拉第反应区域的不同扫描速率下的CV曲线，测量出电极固-液界面的C_{dl}，并以此对比研究了两种催化剂的电化学活性面积[图5(D)~(F)]. 结果显示，Ru-FeNi-LDH/NF催化剂的C_{dl}值(23. 28 mF/cm^2)高于FeNi-LDH/NF催化剂的15. 32 mF/cm^2，证明负载Ru单原子使Ru-FeNi-LDH/NF催化剂获得了更大的电化学活性面积，暴露出更多的活性位点，表现出更高的催化活性. 此外，为了更好区分活性位点增多和本征活性提高的贡献，进一步将催化剂的UOR性能以电化学活性面积为基准和以活性物质载量为基准进行归一化处理[图S4(A)和(B)，见本文支持信息]. 结果表明，达到相同的归一化电流密度，Ru-FeNi-LDH/NF需要的电位更低. 达到10 mA/cm$^2_{ECSA}$，FeNi-LDH/NF需要1. 398 V的电位，而Ru-FeNi-LDH/NF仅需要1. 338 V的电位，证明了Ru单原子负载后不仅增多了活性位点数量，同时提升了催化剂的本征活性. 综上所述，相比于FeNi-LDH/NF，Ru单原子的负载能显著提高催化剂活性位点的暴露率和催化活性，降低电荷转移阻力，改善UOR反应动力学特性.

为了判断Ru-FeNi-LDH/NF催化剂的选择性，开展了DEMS测试来跟踪5个CV循环测试过程中UOR的产物. *m/z* 28(N_2/CO)和*m/z* 44(CO_2)随着CV测试呈现出5个明显的周期性信号峰[图5(G)]，而几乎检测不到*m/z* 14(NH_3)、*m/z* 30(NO)和*m/z* 46(NO_2)的信号峰，证明Ru-FeNi-LDH/NF催化下UOR产物中几乎没有NH_3，NO和NO_2，表现出良好的选择性和产物环境友好性. 此外，Ru-FeNi-LDH/NF催化剂具有良好的Cl^-耐受性(图S5，见本文支持信息)，添加0. 1 mol/L Cl^-后，电位仅略向正方向偏移了0. 008 V，需要1. 326 V的电位即可达到10 mA/cm^{2}的电流密度，证明了Ru-FeNi-LDH/NF催化剂在实际废水(含Cl^-)中的适用性.

稳定性是评估催化剂性能的重要参数，直接影响其使用寿命. 借助计时电流法表征了Ru-FeNi-LDH/NF催化剂的稳定性. 在连续40 h的电催化测试中[图5(H)]，其电流密度基本保持不变，证明了Ru-FeNi-LDH/NF催化剂具有良好的长期稳定性. Ru-FeNi-LDH/NF催化剂的稳定性也接近或超过近期发表的代表性UOR催化剂的稳定性(表S1，见本文支持信息)，表现出良好的性能优势.

此外，进一步对比了Ru-FeNi-LDH/NF催化剂在有无尿素存在下的催化性能[图5(I)]. 在无尿素添加的OER反应中(1. 0 mol/L KOH溶液为电解液)，Ru-FeNi-LDH/NF催化剂达到100 mA/cm^{2}的电流密度时，需要1. 374 V的电位. 而在尿素存在条件下(1. 0 mol/L KOH和0. 33 mol/L尿素的混合溶液为电解液)，Ru-FeNi-LDH/NF催化剂仅需1. 334 V的电位即可实现100 mA/cm^{2}的电流密度，电位向负方向移动了0. 040 V. 电位负移表明UOR代替OER可有效降低电解水制氢能耗，提升制氢效率. 此外，无尿素存在条件下，Ni^{2+}/Ni^{3+}氧化峰的电位为1. 37 V[图5(I)和图S6，见本文支持信息]，而尿素存在后，UOR反应的起峰电位为1. 32 V. UOR起峰电位早于Ni^{2+}/Ni^{3+}氧化峰位置，表明Ru-FeNi-LDH/NF上的UOR在其自氧化生成高价Ni^{3+}物种(如NiOOH)之前就已发生[10,12]，因此，仅需较小的工作电位即可驱动UOR.

2.2.2　电催化HER性能　在1. 0 mol/L KOH电解质溶液中，对比评估FeNi-LDH/NF和Ru-FeNi-LDH/NF催化剂的HER性能. 如图6(A)所示，电流密度达到10和100 mA/cm^{2}时，FeNi-LDH/NF催化剂需要的

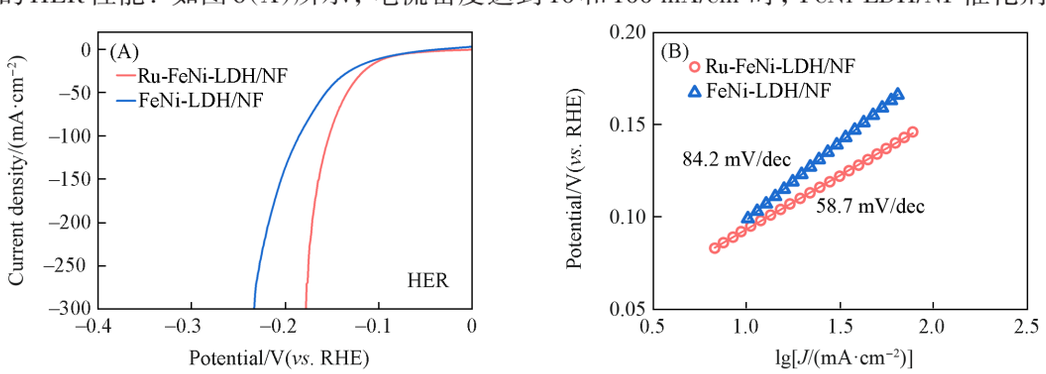
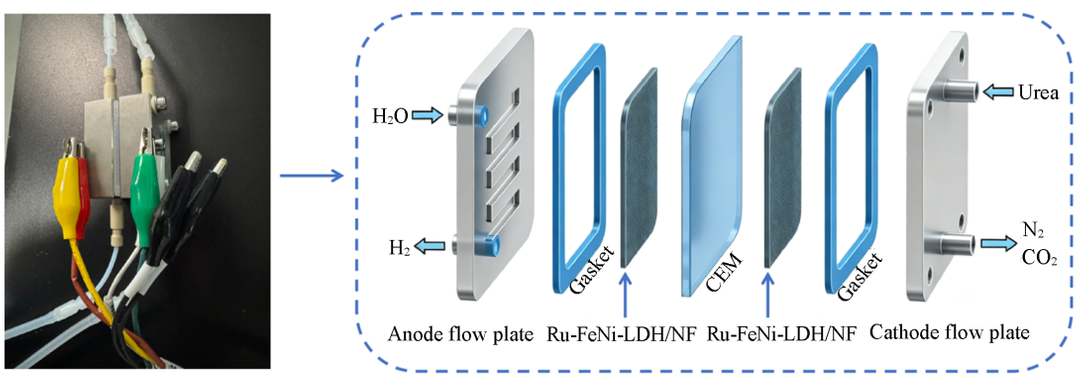


Fig. 6　LSV curves of FeNi-LDH/NF and Ru-FeNi-LDH/NF in 1. 0 mol/L KOH for HER(A), Tafel plots of FeNi-LDH/NF and Ru-FeNi-LDH/NF(B)

电位分别为0.099和0.186 V，而Ru-FeNi-LDH/NF催化剂所需要的电位分别为0.094和0.154 V. 这表明Ru-FeNi-LDH/NF催化剂还拥有更佳的HER催化活性. 同时，Tafel曲线[图6(B)]显示，相较于FeNi-LDH/NF催化剂的Tafel曲线斜率(84.2 mV/dec)，Ru-FeNi-LDH/NF催化剂的Tafel曲线斜率(58.7 mV/dec)更低，证明了负载Ru单原子赋予Ru-FeNi-LDH/NF催化剂更快的电荷转移速率和更好的HER动力学特性.

2.2.3 全解水性能 鉴于Ru-FeNi-LDH/NF同时具备良好的HER和UOR活性，将其作为双功能催化剂应用于尿素电氧化耦合电解水制氢流动电解池中. 以Ru-FeNi-LDH/NF为阴极和阳极，分别组装了HER||OER和HER||UOR双电极流动电解池(Scheme 2). HER||OER电解池需要1.687 V的电压达到10 mA/cm^{2}的电流密度. 而HER||UOR电解池只需要1.347 V的电压即可达到10 mA/cm^{2}的电流密度[图7(A)]，充分证明尿素辅助能够有效降低制氢能耗，提升制氢效率. 此外，稳定性测试结果表明[图7(B)]，在50 mA/cm^{2}电流密度下，Ru-FeNi-LDH/NF催化剂能够稳定运行50 h，证明了Ru-FeNi-LDH/NF催化剂作为双功能催化剂在尿素氧化辅助全电解水表现出良好的稳定性.



Scheme 2 Photograph and schematic illustration of flow electrolyzer for HER||UOR

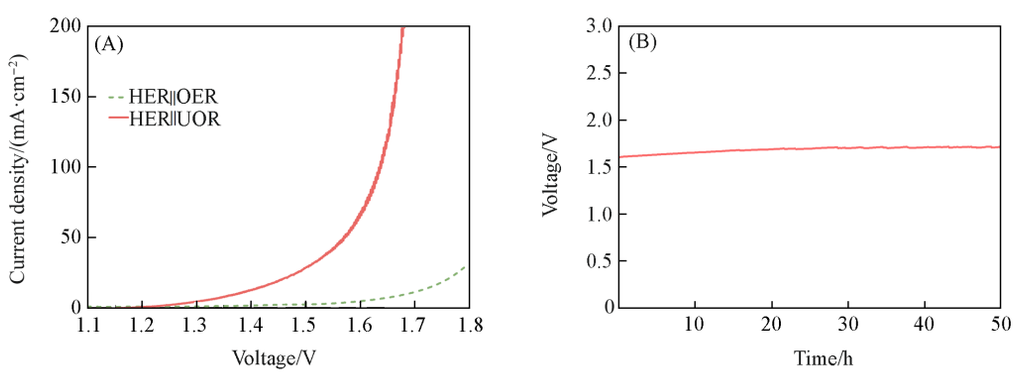


Fig. 7 LSV curves of Ru-FeNi-LDH/NF in HER||UOR and HER||OER(A), stability of Ru-FeNi-LDH/NF at 50 mA/cm^2(B)

2.3 Ru-FeNi-LDH/NF在UOR后的结构演化

通过TEM和XPS表征进一步分析Ru-FeNi-LDH/NF催化剂在UOR反应后的结构演变. UOR反应后，Ru-FeNi-LDH仍保持着良好的二维片状形貌和低结晶度[图8(A)和(B)]. 0.23 nm的晶格条纹对应Ru-FeNi-LDH的(015)晶面[图8(C)]，选区电子衍射图像中仍呈现出3个弥散的衍射环，分别归属于Ru-FeNi-LDH的(012)，(015)和(110)晶面[图8(D)]，证明了UOR反应后Ru-FeNi-LDH/NF良好的结构稳定性. 此外，元素分布结果显示UOR反应后的Ru-FeNi-LDH中Fe，Ni，Ru和O元素仍保持均匀分布[图8(E)~(I)]，未观察到元素的析出或聚集，进一步说明了Ru-FeNi-LDH/NF的高稳定性.

UOR反应后，Ru-FeNi-LDH/NF催化剂表面仍可检测到Fe，Ni，Ru和O 4种元素[图9(A)和图S7，见本文支持信息]，表明元素组成未发生改变. 高分辨Fe_{2p} XPS谱显示Fe^{3+}和Fe^{2+}共存，其相对含量比值由UOR前的0.46升至0.53[图9(B)]；而Ni_{2p} XPS谱显示Ni^{2+}含量进一步上升，Ni^{2+}和Ni(0)相对含量比

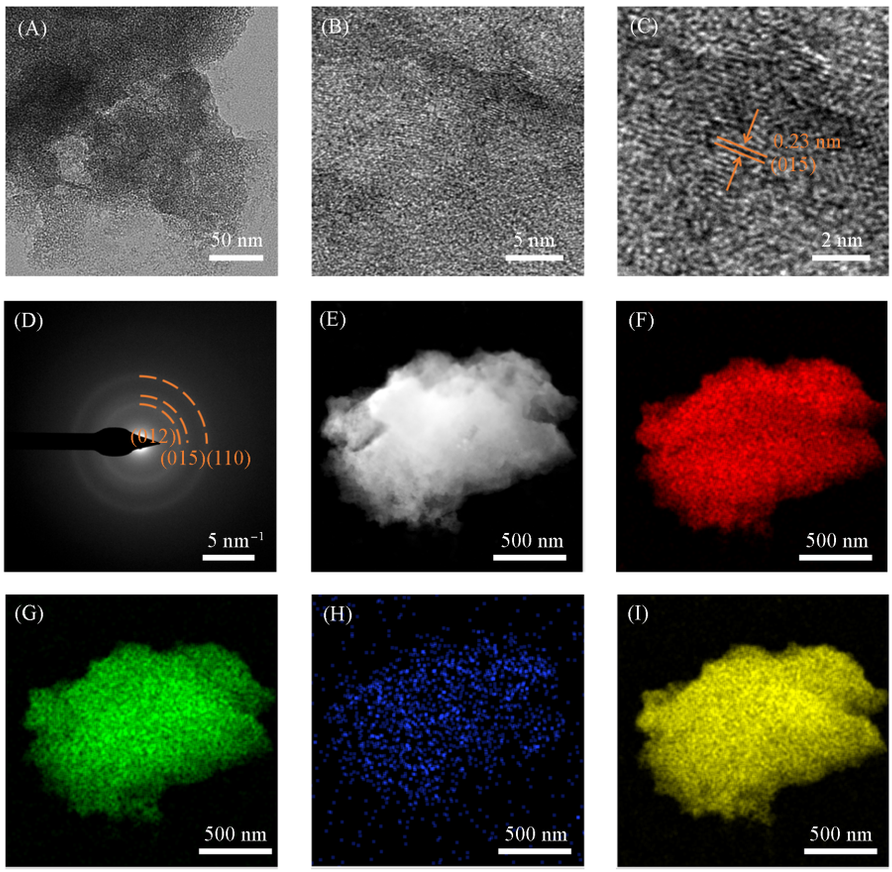


Fig. 8 TEM images(A—C), SAED image(D), STEM image(E) and corresponding element mapping images of Fe(F), Ni(G), Ru(H) and O(I) of Ru-FeNi-LDH after UOR

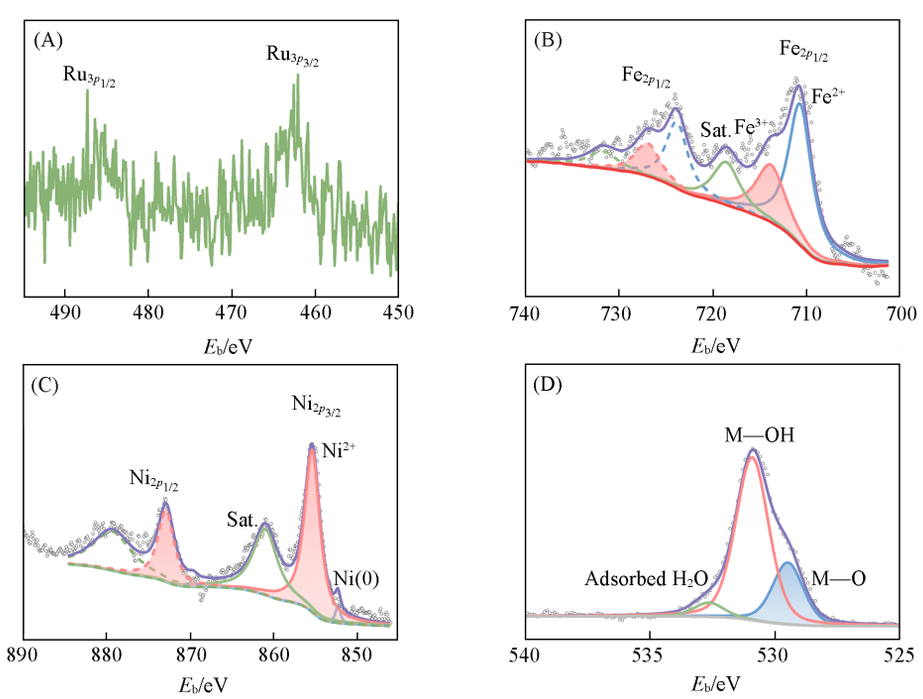


Fig. 9 High-resolution XPS spectra of Ru_{3p}(A), Fe_{2p}(B), Ni_{2p}(C) and O_{1s}(D) for the Ru-FeNi-LDH/NF after UOR

值由反应前的13.16增加为29.47[图9(C)]. 表明Fe和Ni位点的平均价态均升高. O_{1s} XPS谱中M—O键相对含量由14.0%增至24.8%[图9(D)], 进一步表明金属位点在反应中氧化.

3 结　论

采用单原子负载和低结晶度耦合的策略制备了Ru-FeNi-LDH/NF催化剂，研究了其在UOR中的催化性能与结构演化机制. 研究结果表明，Ru-FeNi-LDH/NF催化剂呈现二维纳米片形貌和短程有序的低结晶度结构，且Ru以单原子形式均匀负载在FeNi-LDH中. Ru单原子负载改变了Fe和Ni位点的价态结构，提高了活性位点的暴露率和催化活性，降低了电荷转移电阻，从而显著提升了UOR反应动力学，在UOR反应中表现出良好的活性和稳定性，仅需1.318和1.334 V(*vs*. RHE)的电位即可达到　10和100 mA/cm^{2}的电流密度. 同时，在尿素辅助全电解水的耦合流动电解池中只需要1.347 V的电压即可达到10 mA/cm^{2}的电流密度，且在50 mA/cm^{2}的电流密度稳定运行超过50 h. 此外，Ru-FeNi-LDH/NF在UOR反应后保持良好的结构稳定性，未发生元素析出或聚集，进一步验证了其作为双功能催化剂的应用前景.

支持信息见http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20260178.

感谢科学指南针实验室(www.shiyanjia.com)的李婧技术员为TEM，XRD和XPS分析提供的宝贵协助，以及张玉瑶技术员为DEMS分析提供的宝贵协助.

参　考　文　献

[1] Wang K., Huang W., Cao Q., Zhao Y., Sun X., Ding R., Lin W., Liu E., Gao P., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *427*, 130865
[2] Cai L., Bai H., Li J., Xie F., Jiang K., Lu Y R., Pan H., Tan Y., *Energy Environ. Sci.*, **2025**, *18*(5), 2415—2425
[3] Yin Y. T., Lu X. F., *Chem. J. Chinese Universities*, **2026**, *47*(1), 20250280(银泳婷, 卢晓峰. 高等学校化学学报, **2026**, *47*(1), 20250280)
[4] Shi L., Su Y., Cheng R., Li Y., Zhao T., Guo Y., Wang J., Ye R., Liu D., Zhao S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2026**, *65*(14), e15456
[5] Guo Y., Shi L., Shi X., Zhao T., Tian W., Zhang S., Liu D., Li Y., Zhong F., Zhao S., *Nat. Chem. Eng.*, **2025**, *2*(8), 474—483
[6] Chen H., Zhang H., Fu S. Y., Zhang X., Mu J. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2026**, *46*(10), 20250156(陈红, 张杭, 付思雨, 张鑫, 牟佳佳. 高等学校化学学报, **2025**, *46*(10), 20250156)
[7] Cai Q., Zhang L. J., Zhao F., Yang Y., Yu J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2025**, *46*(11), 20250201(蔡奇, 张令杰, 赵芳, 杨阳, 于静. 高等学校化学学报, **2025**, *46*(11), 20250201)
[8] Zhang S., Yao H., Shi L., Zhang X., Bao X., Shi X., Guo Y., Zhao T., Zhou S., Hui K., Li X., Zhao S., *Nat. Commun.*, **2026**, *17*, 6421
[9] Gong Z., Xu M., Li P., Ye G., Li W., Fei H., *ACS Catal.*, **2025**, *15*(24), 20958—20967
[10] Geng S. K., Zheng Y., Li S. Q., Su H., Zhao X., Hu J., Shu H. B., Jaroniec M., Chen P., Liu Q. H., Qiao S. Z., *Nat. Energy*, **2021**, *6*(9), 904—912
[11] Guo P., Cao S., Huang W., Lu X., Chen W., Zhang Y., Wang Y., Xin X., Zou R., Liu S., Li X., *Adv. Mater.*, **2024**, *36*(18), 2311766
[12] Zheng X., Yang J., Li P., Jiang Z., Zhu P., Wang Q., Wu J., Zhang E., Sun W., Dou S., Wang D., Li Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, *62*(22), e202217449
[13] Zhang S., Zhong M., Zhang L., Xu M., Song W., Lu X., *Small*, **2025**, *21*(45), e07754
[14] Ma Z., Liu X., Wang H., Xie L., Sun Z., Zhan H., Mi X., Zhan S., Zhou Q., *Adv. Energy Mater.*, **2026**, *16*(1), e02563
[15] Zhao Z., Kang T., Dong Y., Zhou Y., Yuan M., Xu H., Wang J., Qiu G., Ye J., Chang X., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2026**, *386*, 126405
[16] Jia X., Kang H., Yang X., Li Y., Cui K., Wu X., Qin W., Wu G., *Appl. Catal. B*: Environ., **2022**, *312*, 121389
[17] Zheng Q., Yan Y., Zhang S., Yan S., Zou Z., *J. Catal.*, **2024**, *440*, 115814
[18] Wu X., Zhao Z. J., Shi X., Kang L., Das P., Wang S., Chu S., Wang H., Davey K., Zhang B., Qiao S Z., Gong J., Wu Z. S., *Energy Environ. Sci.*, **2024**, *17*(9), 3042—3051
[19] Yang Y., Dang L., Shearer M. J., Sheng H., Li W., Chen J., Xiao P., Zhang Y., Hamers R. J., Jin S., *Adv. Energy Mater.*, **2018**, *8*(15), 1703189
[20] Wang Y., Zhang Y., Liu Z., Xie C., Feng S., Liu D., Shao M., Wang S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*(21), 5867—5871
[21] Wan R., Wang Y., Wu X., Chen B., Meng G., *ACS Nano*, **2025**, *19*(44), 38849—38860
[22] Jeon Y., Medvedev J., Seong Y., Medvedeva X., Bae C., Kim J., Klinkova A., Kim J., *EcoMat*, **2025**, *7*(1), e12510
[23] Qiao P., Li G., Xu X., Wang D., Wang F., Xu L., Lu L., Cong H., Sun M., *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, *35*(17), 2421136
[24] Wang K., Sun C., Fan C., Hu R., Wang Y. Q., *Adv. Funct. Mater.*, **2026**, *36*(47), e75461

[25] Liu J., Liu X., Zhang J., Liang Z., Lin W., Lu X. F., *ACS Catal.*, **2026**, *16*(8), 7726—7737
[26] Tang J., Li Z., Jang H., Gu X., Sun C., Kim M. G., Hou L., Liu X., *Adv. Energy Mater.*, **2024**, *14*(41), 2403004
[27] Jian J., Qiao Y., Chen F., Liu C., Liu W., Li Z., Pi M., Li Z., Zou Z., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2025**, *374*, 125390
[28] Li T., Hu Y., Sun Z., Sun M., Huang B., Chen W., Liu B., *Nat. Commun.*, **2025**, *17*(1), 213
[29] Lu Y., Li N., Zhang J., Zhang K., Weng Y., Lee J. Y., Zhang H., Han X., Qiu J., *Adv. Energy Mater.*, **2025**, *16*(5), e05178
[30] Xie C., Zhou C., Zhang Y., Zhou B., Yao Y., Li B., Li J., Bai J., Long M., Jiang K., Zhu H., Zhang L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2026**, *65*(11), e25119
[31] He Y. T., Li H. X., Fan X. Y., Yu M. H., Zhang J. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2026**, *47*(3), 20250333(何雨桐, 李涵希, 范晓燕, 于美慧, 张冀杰. 高等学校化学学报, **2026**, *47*(3), 20250333)
[32] Yang Y., Yang Q. N., Yang Y. B., Guo P. F., Feng W. X., Jia Y., Wang K., Wang W. T., He Z. H., Liu Z. T., *ACS Catal.* **2023**, *13*(4), 2771—2779
[33] Yang L. J., Yu Y., Zhang L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, *43*(6), 20220082(杨丽君, 于洋, 张蕾. 高等学校化学学报, **2022**, *43*(6), 20220082)
[34] Wang J., Chen J., Zhang J., Gao Q., Han B., Sun R., Zhou C., Cai Z., *Small*, **2024**, *20*(30), 2312168
[35] Zhu Y., Wang J., Weiser G., Klingenhof M., Koketsu T., Liu S., Pi Y., Henkelman G., Shi X., Li J., Pao C. W., Yeh M. H., Huang W. H., Strasser P., Ma J., *Adv. Energy Mater.*, **2025**, *15*(23), 2500554
[36] Zheng X., Yang J., Li P., Jiang Z., Zhu P., Wang Q., Wu J., Zhang E., Sun W., Dou S., Wang D., Li Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, *62*(22), e202217449

(Ed.: Y, K, V)