

# 多孔纳米带交织结构 $\text{Ir}_1\text{Ru}_3/\text{TiO}_x\text{N}_y$ 薄膜电极的构筑及酸性析氧反应性能提升机制

王俊杰, 王姝颖, 杜星, 赵雷, 李薇馨,  
何漩, 陈辉, 王大珩, 方伟  
(武汉科技大学材料学部, 武汉 430081)

**摘要** 采用减压抽滤结合离子交换-热氮化处理-浸渍还原法制备了无黏结剂的多孔纳米带交织结构  $\text{Ir}_1\text{Ru}_3/\text{TiO}_x\text{N}_y$  薄膜电极, 研究了交织结构薄膜的微观结构、不同贵金属负载量等对其酸性析氧反应催化活性和稳定性的影响规律, 探究了无黏结剂时的电子传输和界面处的电荷转移动力学行为, 揭示了其析氧性能提升机制. 电化学测试结果显示, 在电流密度为 50, 100 和 500  $\text{mA}/\text{cm}^2$  时, 贵金属负载量为 10.5% (质量分数) 的  $\text{Ir}_1\text{Ru}_3/\text{TiO}_x\text{N}_y$  薄膜电极过电位分别为 199, 233 和 368 mV, 且在 20  $\text{mA}/\text{cm}^2$  电流密度下运行 200 h 的电压衰减率为 0.265 mV/h, 明显优于相同贵金属负载量下使用黏结剂的  $\text{Ir}_1\text{Ru}_3/\text{TiO}_x\text{N}_y$  薄膜电极 (278 mV@50  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , 312 mV@100  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , 466 mV@500  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , 100 h 衰减率 1.7 mV/h). 研究结果为设计大电流密度下使用的高性能酸性析氧反应电极提供了新的思路.

**关键词** 酸性析氧反应; 纳米带交织结构; 多孔结构; 大电流密度

中图分类号 O643 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20250265

## Construction of Porous Nanoribbon-interwoven $\text{Ir}_1\text{Ru}_3/\text{TiO}_x\text{N}_y$ Film Electrodes and the Mechanism Underlying Enhanced Performance in the Acidic Oxygen Evolution Reaction

WANG Junjie, WANG Shuying, DU Xing\*, ZHAO Lei\*, LI Weixin,  
HE Xuan, CHEN Hui, WANG Daheng, FANG Wei  
(Faculty of Materials, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

**Abstract** The binder-free porous nanoribbon-interwoven  $\text{Ir}_1\text{Ru}_3/\text{TiO}_x\text{N}_y$  thin-film electrode was fabricated through a combined process of reduced-pressure filtration, ion exchange, thermal nitridation and impregnation reduction. Systematic investigations were conducted to elucidate the effects of microstructure and varying precious metal loadings on the catalytic activity and stability for acidic oxygen evolution reaction (OER). The charge transfer dynamics at the interface and electronic transport mechanisms in the binder-free system were comprehensively analyzed, revealing the intrinsic enhancement mechanism for OER performance. Electrochemical characterization demonstrated that the  $\text{Ir}_1\text{Ru}_3/\text{TiO}_x\text{N}_y$  thin-film electrode with a noble metal loading of 10.5% (mass fraction) exhibited

收稿日期: 2025-09-17. 网络首发日期: 2025-10-20.

联系人简介: 杜星, 女, 博士, 副教授, 主要从事纳米催化剂合成及应用方面的研究. E-mail: duxing@wust.edu.cn

赵雷, 男, 博士, 教授, 主要从事光电功能材料的合成及应用方面的研究. E-mail: zhaolei@wust.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22105151, 52305211)、湖北省重点研发计划项目(批准号: 2022BAA094)和湖北省自然科学基金(批准号: 2024AFB836, 2023AFB626, 2022CFB626)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22105151, 52305211), the Key Research Program of Hubei Province, China (No. 2022BAA094) and the Natural Science Foundation of Hubei Province, China (Nos. 2024AFB836, 2023AFB626, 2022CFB626).

outstanding OER activity with overpotentials of 199, 233 and 368 mV at current densities of 50, 100 and 500 mA/cm<sup>2</sup>, respectively. Notably, the electrode showed exceptional stability with a minimal voltage decay rate of 0.265 mV/h during a 200 h durability test at 20 mA/cm<sup>2</sup>. These performance metrics significantly surpassed those of the binder-containing Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> thin-film electrode with identical precious metal loading (278 mV@50 mA/cm<sup>2</sup>, 312 mV@100 mA/cm<sup>2</sup>, 466 mV@500 mA/cm<sup>2</sup> and a 100-hour decay rate of 1.7 mV/h). This study provides novel insights into the rational design of high-performance acidic oxygen evolution reaction electrodes for high current densities.

**Keywords** Acidic oxygen evolution reaction; Nanoribbon-interwoven structure; Porous structure; High current density

氢能作为一种高能量密度的绿色可持续能源载体, 在实现碳中和与建立新兴的全球能源结构中发挥着至关重要的作用<sup>[1,2]</sup>. 与碱性水电解相比, 质子交换膜电解水 (PEMWE) 具有更高的能量转换效率和氢气纯度、更快的系统响应时间以及更低的欧姆损耗, 能够更好地与可再生能源 (如风能、水能和太阳能) 耦合, 被认为是生产高纯氢气的战略性技术<sup>[3,4]</sup>. 然而, PEMWE 所产生的强酸性和氧化环境对阳极析氧反应 (OER) 催化剂的活性和稳定性提出了更高的挑战<sup>[5]</sup>. 基于活性、稳定性和成本的权衡, 贵金属 IrRu 合金被认为是目前最具应用前景的酸性 OER 催化剂<sup>[6,7]</sup>, 但 Ir 的高成本和稀缺性以及 Ru 的不稳定性依然限制了其大规模应用.

载体引入不仅可以有效增强贵金属在其表面上的分散, 增加暴露的活性位点数量, 减少贵金属负载; 还可以通过金属-载体相互作用 (MSI) 优化催化剂的稳定性和比活性<sup>[8-10]</sup>. 目前, 常用的碳载体和 TiN 载体虽然具有优异的导电性, 但极易发生氧化腐蚀反应, 导致电极不稳定; 而在酸性和氧化环境下具有优异稳定性的 TiO<sub>2</sub> 载体又因导电性极差, 无法保证电催化反应过程中电子的有效转移. 在此背景下, 有研究提出将 TiO<sub>2</sub> 部分转化为 TiN 并形成 TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 材料, 使其同时具有良好的导电性和稳定性<sup>[11]</sup>. 然而, TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 作为 IrRu 合金催化剂载体的相关研究仍处于空白, IrRu 活性位点与其相互作用机制尚未可知.

此外, 目前所报道的大多数酸性 OER 催化剂都是以粉末形式存在, 当其应用于 PEMWE 时, 通常需要添加聚合物黏结剂将其涂覆在质子膜 (PEM) 表面形成催化剂涂覆膜电极 (CCM) 或多孔传输层表面形成多孔传输电极 (PTE), 这一过程不可避免地会掩盖部分活性位点, 限制电子电导, 减少反应活性面积<sup>[12-15]</sup>. 而且, 黏结剂在工作条件下的降解会损害电极结构稳定性, 影响质量传输, 导致整体工作效率下降以及制造成本上升, 特别是在大电流密度条件下, 表面产生的大量气泡不仅严重影响电极结构的稳定, 还会制约催化电流的进一步提高<sup>[16,17]</sup>. 然而, 在实际工业应用中, 大电流密度对应高产氢速率, 可以降低成本, 使氢气生产更具经济性<sup>[18-20]</sup>. 尽管目前大电流密度 OER 催化剂的开发取得了一定进展, 但主要集中在碱性 OER 方面<sup>[21-25]</sup>.

为此, 本文通过减压抽滤将具有高纵横比的 Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 纳米带制备成具有交织结构的 Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 纳米带薄膜, 并以此为基础, 通过离子交换-热氮化处理-浸渍还原法构筑无黏结剂的具有交织结构的 Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 多孔纳米带薄膜电极 (Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF), 研究了自交织膜微观结构、不同贵金属负载量等对其酸性析氧反应催化活性和稳定性的影响规律, 探究了无黏结剂时的电子传输和界面处的电荷转移动力学行为, 揭示了其 OER 性能的提升机制.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

三氯化铱水合物 (IrCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O)、三氯化钌水合物 (RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O)、二氧化钛 (TiO<sub>2</sub>) 和十六烷基三甲基溴化铵 (C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>BrN), 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 氢氧化钠 (NaOH)、无水乙醇 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)、双氧水 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、盐酸 (HCl) 和硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 20% 铂碳催化剂 (Pt/C, 质量分数), 日本田中贵金属公司; 全氟磺酸 (Nafion) 溶液 (D520), 苏州晟尔诺科技有限

公司; 氩氢混合气( $H_2$ 含量5%)、高纯氮气(纯度99.999%)和高纯氧气(纯度99.999%), 武汉市翔云工贸有限责任公司; 去离子水(电阻率 $\geq 18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ).

MIRA LMS型场发射扫描电子显微镜(SEM), 捷克TESCAN公司; JEM-2100F型透射电子显微镜(TEM), 日本JEOL公司; ESCALA 250XI型X射线光电子能谱仪(XPS), 美国Thermo Fisher公司; D8 Advance型X射线衍射仪(XRD), 德国Bruker公司; Optima 5300 DV型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES), 美国PerkinElmer公司; JW-BK132F型比表面及孔径分析仪(BET), 北京精微高博科学技术有限公司; 760E型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; GC-7920型气相色谱仪(GC), 北京中教金源科技有限公司; SHB-III型循环水式多用真空泵, 郑州长城科工贸有限公司.

## 1.2 实验过程

1.2.1 具有交织结构的 $TiO_xN_y$ 多孔纳米带薄膜的制备 将2 g  $TiO_2$ , 20 g NaOH和2 g  $C_{10}H_{12}BrN$ 加入到50 mL去离子水中, 磁力搅拌4 h, 获得均匀分散的悬浮液; 将悬浮液转移至100 mL聚四氟乙烯为内衬的反应釜中, 密封后在200 °C下加热36 h; 冷却至室温后, 取出沉淀物, 用500 mL去离子水充分搅拌分散均匀; 取50 mL分散液, 浇筑在聚四氟乙烯滤膜上, 通过循环水式真空泵减压抽滤方式获得具有交织结构的 $Na_2Ti_3O_7$ 纳米带薄膜, 记为 $Na_2Ti_3O_7$  NF; 随后分别用去离子水、无水乙醇和0.5 mol/L HCl溶液对 $Na_2Ti_3O_7$  NF进行洗涤, 完成离子交换, 再用去离子水彻底洗涤至中性后, 于60 °C真空条件下干燥12 h, 获得具有交织结构的 $H_2Ti_3O_7$ 纳米带薄膜, 记为 $H_2Ti_3O_7$  NF. 最后在 $NH_3$ 气氛下, 以5 °C/min的升温速率加热至800 °C, 并在800 °C下保持4 h, 冷却至室温后, 获得具有交织结构的 $TiO_xN_y$ 多孔纳米带薄膜, 记为 $TiO_xN_y$  PNF.

1.2.2  $Ir_1Ru_3/TiO_xN_y$  PNF电极的制备 首先, 将0.167 g  $RuCl_3 \cdot xH_2O$ 和0.069 g  $IrCl_3 \cdot xH_2O$ 分别溶于2 mL无水乙醇和2 mL去离子水中( $Ir/Ru$ 原子比为1:3); 将两者混合搅拌30 min后, 将 $TiO_xN_y$  PNF完全浸渍在混合溶液中, 2 h后取出, 用擦镜纸吸干多余的液体, 自然晾干. 最后在氩氢混合气氛条件下, 以2 °C/min升温速率加热至400 °C, 并在400 °C下保持1 h, 自然降至室温后, 获得无黏结剂 $Ir_1Ru_3/TiO_xN_y$  PNF电极, 根据贵金属的总负载量, 将其标记为10.5%(质量分数) $Ir_1Ru_3/TiO_xN_y$  PNF. 此外, 固定 $Ir/Ru$ 原子比为1:3, 通过改变 $RuCl_3 \cdot xH_2O$ 和 $IrCl_3 \cdot xH_2O$ 的浸渍溶液浓度来控制贵金属的总负载量, 分别获得6.4%(质量分数) $Ir_1Ru_3/TiO_xN_y$  PNF、8.6%(质量分数) $Ir_1Ru_3/TiO_xN_y$  PNF, 10.5%(质量分数) $Ir_1Ru_3/TiO_xN_y$  PNF和13.1%(质量分数) $Ir_1Ru_3/TiO_xN_y$  PNF电极.

1.2.3 对比样的制备 对比样为使用黏结剂的 $Ir_1Ru_3/TiO_xN_y$  PNF电极. 先采用典型的多元醇<sup>[26]</sup>还原法制备 $Ir_1Ru_3$ 纳米合金. 具体步骤如下: 将18.6 mg  $IrCl_3 \cdot xH_2O$ 和45 mg  $RuCl_3 \cdot xH_2O$ 分散在40 mL乙二醇中, 然后在180 °C下加热搅拌反应4 h后自然冷却至室温. 随后, 通过离心分离沉淀物, 并用100 mL无水乙醇反复洗涤沉淀物3次. 最后, 将所得样品在60 °C真空条件下干燥12 h, 记为s- $Ir_1Ru_3$ . 将一定量的s- $Ir_1Ru_3$ 加入到含20  $\mu\text{L}$  Nafion溶液、380  $\mu\text{L}$ 去离子水和1.6 mL无水乙醇的混合溶液中, 在冰水浴条件下连续超声分散30 min, 获得均匀的浆料. 随后, 将浆料喷涂在 $TiO_xN_y$  PNF上, 于室温下自然干燥完全, 获得贵金属总含量(质量分数)约为10.5%的对比样电极, 记为Nafion(N)- $Ir_1Ru_3/TiO_xN_y$  PNF.

## 1.3 电化学性能测试

所有电化学性能测试均在电化学工作站上进行. 电化学性能测试采用0.5 mol/L  $H_2SO_4$ 水溶液电解液. 采用饱和Ag/AgCl电极、铂片(10 mm $\times$ 10 mm)以及 $Ir_1Ru_3/TiO_xN_y$  PNF电极分别作为参比电极、对电极和工作电极. 利用电极夹将工作电极浸入到电解液中, 浸入反应的几何面积均控制约1  $\text{cm}^2$ .

采用可逆氢电极(RHE)对所有的电位进行校准, 转换公式如下:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059\text{pH} + 0.197 \text{ V}$$

以下所描述的电压均指相对于可逆氢电极的电压. 在进行电化学性能测量之前, 先用高纯氮气对0.5 mol/L  $H_2SO_4$ 电解液吹扫30 min, 以去除残留的氧气. 采用循环伏安法(Cyclic voltammetry, CV)对电极进行活化, 扫描电压范围为0.05~1.50 V, 扫描速率为50 mV/s, 扫描50次. 通过在非法拉第区域(0.82~0.92 V)以2~10 mV/s的不同扫描速率进行CV曲线测试来测算双电层电容( $C_{\text{dl}}$ ,  $\text{mF}/\text{cm}^2$ ).  $C_{\text{dl}}$ 通

过绘制  $|j_a - j_c|/2$  对扫描速率的曲线来确定(其中,  $j_a$  和  $j_c$  分别表示在 0.87 V 时的阳极和阴极电流密度). 基于  $C_{dl}$  测算催化剂的电化学活性表面积(ECSA), 计算公式为  $ECSA = C_{dl} S / C_s$  [其中,  $C_s$  是样品的比电容, 对于 Ir、Ru 及其合金设定为  $40 \mu\text{F}/\text{cm}_{\text{geo}}^2$ ,  $S(\text{cm}^2)$  为参与反应的几何面积].

通过 CV 法对催化剂进行耐久性评估. 扫描电压范围为 1.2~1.6 V, 扫描速率为 100 mV/s, 扫描 5000 次.

在进行线性扫描伏安法(Linear sweep voltammetry, LSV)测试之前, 先用高纯氧气对 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  电解液吹扫 30 min. 随后进行 LSV 极化曲线测试. 扫描速率为 5 mV/s, 扫描电压范围为 1.0~2.0 V. 通过 85% 内阻(IR)校正以补偿参比电极和工作电极之间的压降.

在 1.5 V 条件下进行电化学交流阻抗谱(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)测量, 频率范围为  $10^{-1}$ ~ $10^6$  Hz, 电压振幅为 5 mV. 相应的 EIS 结果以奈奎斯特图(Nyquist)的形式展示, 使用 ZView 软件拟合具有代表性的等效电路. 此外, 采用原位 EIS 探究 OER 过程中催化界面的电荷转移及催化动力学, 施加的电压范围为 1.30~1.60 V. 相应的原位 EIS 结果以波特图(Bode)的形式展示.

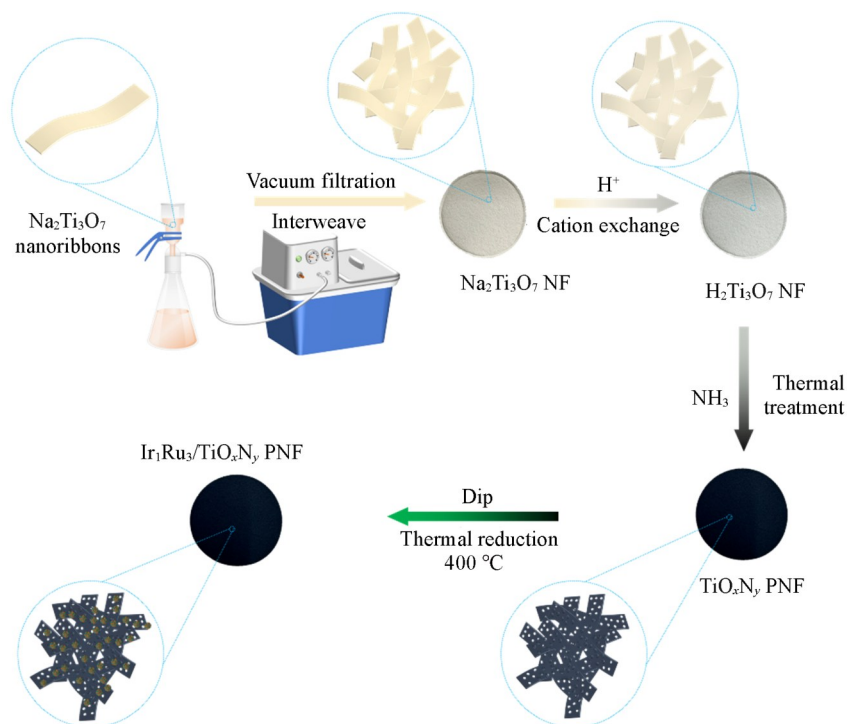
采用计时电位法(Chronopotentiometric, CP)对催化剂的稳定性进行评估. 电流密度设置为  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .

采用气相色谱法通过 H 型电解池测定电极的法拉第效率(Faradaic efficiency, FE). Nafion 115 膜在使用前进行预处理: 先采用 5% (质量分数)  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $80^\circ\text{C}$  下处理 1 h, 然后用去离子水浸泡 0.5 h, 再用 5% 稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  在  $80^\circ\text{C}$  下处理 1 h, 最后用去离子水处理 0.5 h, 备用. 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液作为电解质. 将 20% (质量分数) Pt/C 浆液喷涂在碳布(1 cm×1 cm)上作为阴极, 负载量为  $1 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ , 以 10.5%  $\text{Ir}_1\text{Ru}_3/\text{TiO}_x\text{N}_y$  PNF 电极作为阳极. 在恒定电流密度  $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$  的条件下, 每隔 30 min 测量产生的氧气体积. 假设 OER 仅在阳极电极上发生, 利用理想气体方程计算生成氧气的摩尔数, 同时根据法拉第定律计算理论生成  $\text{O}_2$  的摩尔数. 法拉第效率为 OER 过程中生成  $\text{O}_2$  的摩尔数与理论摩尔数的比值.

## 2 结果与讨论

### 2.1 组成、结构与形貌表征

采用 Scheme 1 所示的减压抽滤装置, 利用循环水式真空泵给装置降压, 在漏斗与滤膜间形成压力



Scheme 1 Preparation process of  $\text{Ir}_1\text{Ru}_3/\text{TiO}_x\text{N}_y$  porous nanoribbon interlacing film

梯度, 当 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 纳米带悬浮液通过滤膜时, 负压加速液体透过, 而高纵横比的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 纳米带因流体剪切力和毛细作用在滤膜表面快速沉积, 随机相互交织在一起形成致密的网络结构, 得到 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  NF. 随后通过酸洗完成 $\text{Na}^+$ 离子与 $\text{H}^+$ 的交换过程, 真空干燥后从滤膜上分离出独立的 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  NF.

XRD谱图[图S1(A), 见本文支持信息]证明了 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 的成功制备<sup>[27,28]</sup>, 其插图所示的实物照片说明, 在离子交换过程中交织膜结构保持良好. 由图S1(B)可见,  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  NF由表面光滑且具有高纵横比的 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 纳米带高密度交织而成, 说明在离子交换过程中, 纳米带结构可以完好地保存. 此外, SEM-EDS结果显示, Na元素的含量仅为0.14%, 进一步表明离子交换过程比较彻底(图S2, 见本文支持信息). 随后, 将 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  NF在 $\text{NH}_3$ 气氛下进行热氮化处理转化为 $\text{TiO}_x\text{N}_y$  PNF. XRD谱图[图1(A)]证明了 $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 的成功制备. 此外, 图1插图的实物照片显示, 热氮化处理后, 交织膜颜色由白色完全转变成黑色. SEM照片[图1(B)]显示, 相较于 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  NF,  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  PNF表面变得粗糙且多孔. TEM照片[图1(C)和(D)]显示, 在热氮化处理过程中,  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  PNF仍能较好地保留交织过程所形成的孔隙结构. 此外, 在每根纳米带上明显形成了5~20 nm的纳米孔, 这为 $\text{Ir}_1\text{Ru}_3$ 纳米颗粒的负载提供了良好的多孔结构和较大的比表面积.

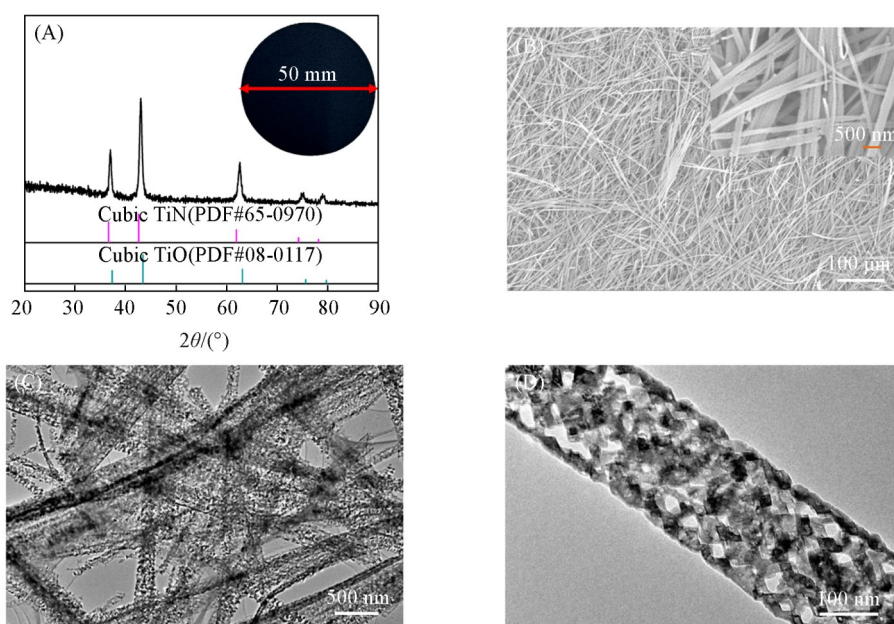


Fig. 1 XRD pattern(A), SEM(B) and TEM(C) images of  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  PNF, TEM image of single  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  nanoribbon(D)

(A) Inset: photograph of  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  PNF.

最后, 通过简单的浸渍还原法将不同负载量的 $\text{Ir}_1\text{Ru}_3$ 纳米颗粒沉积在 $\text{TiO}_x\text{N}_y$  PNF表面, 制备得到不同贵金属负载量的 $\text{Ir}_1\text{Ru}_3/\text{TiO}_x\text{N}_y$  PNF电极. 图2为不同贵金属负载量的 $\text{Ir}_1\text{Ru}_3/\text{TiO}_x\text{N}_y$  PNF的XRD谱图. 如图中蓝色虚线所示,  $\text{Ir}_1\text{Ru}_3$ 纳米晶的特征峰出现在了贵金属含量分别为8.6%, 10.5%和13.1%的 $\text{Ir}_1\text{Ru}_3/\text{TiO}_x\text{N}_y$  PNF中, 其中,  $2\theta=38.6^\circ, 41.8^\circ, 43.8^\circ, 57.9^\circ, 69.5^\circ, 78.4^\circ$ 和 $84.8^\circ$ 分别对应六方紧密堆积(hcp)结构IrRu的(100), (002), (101), (102), (110), (103)和(112)晶面. 最强的(101)晶面衍射峰位于金属Ir和Ru的衍射峰之间, 表明形成了合金结构<sup>[29]</sup>. 此外, 宽化的特征峰表明负载的 $\text{Ir}_1\text{Ru}_3$ 纳米颗粒具有较小的粒径. 值得注意的是,

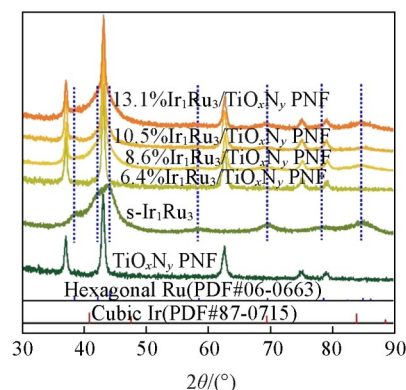
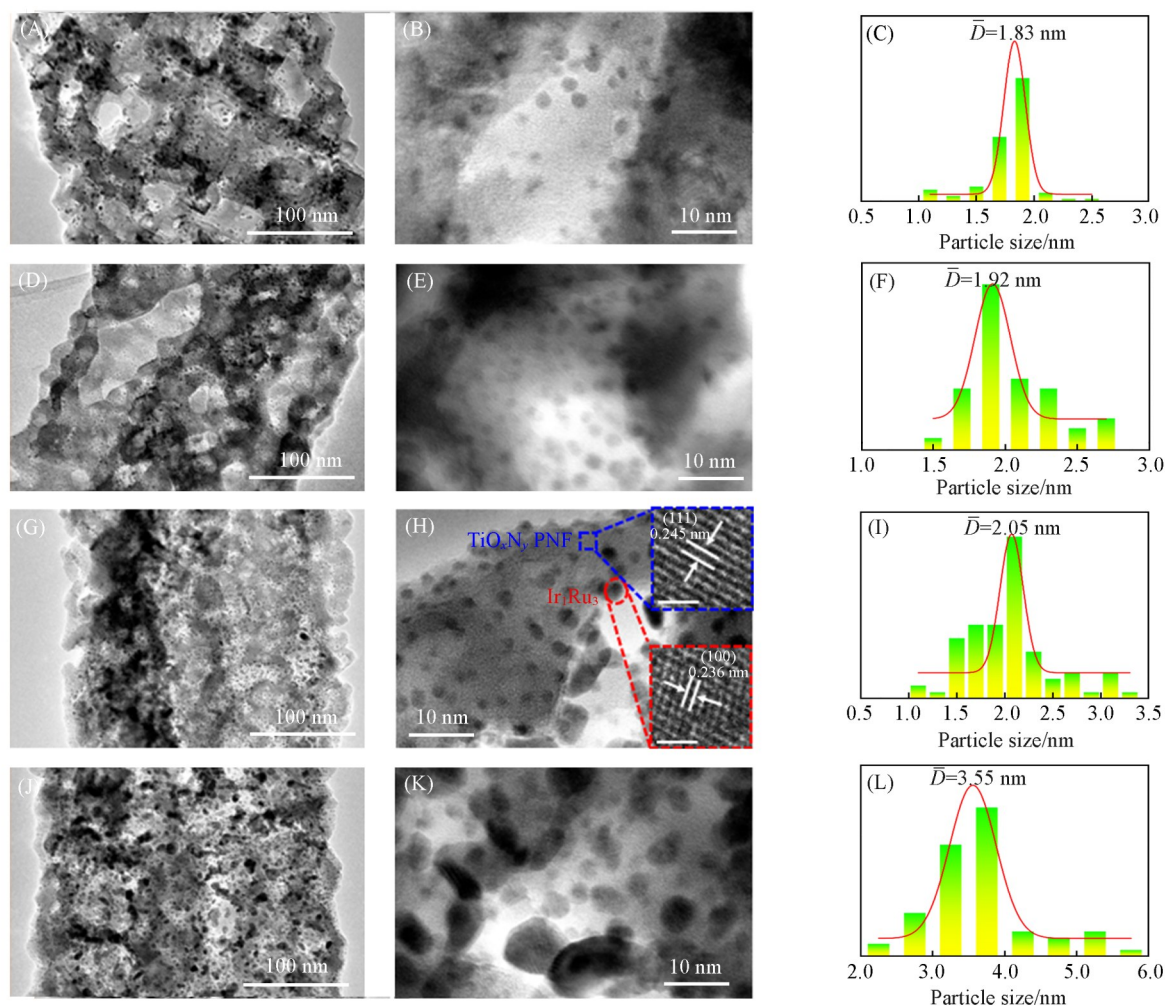


Fig. 2 XRD patterns of the prepared  $\text{Ir}_1\text{Ru}_3/\text{TiO}_x\text{N}_y$  PNF with various noble metal loading

6.4%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF中并未观察到属于Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>纳米晶的特征峰,可能是贵金属负载量太少的缘故.

采用ICP-OES对Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF和N-Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF电极中的Ir和Ru含量进行了定量分析,具体数据见表S1(见本文支持信息).由表可知,所制得的Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF和N-Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF电极中的Ir和Ru的原子比均接近1:3,与投料比值基本保持一致.

TEM照片显示,所有Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF均保留了TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF的多孔结构和纳米带结构特征[图3(A), (B), (D), (E), (G), (H), (J), (K)],这说明Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>的浸渍还原过程对交织膜的孔隙结构和低维带状结构没有影响.然而,随着贵金属负载量的增大,统计结果表明,Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>纳米颗粒的平均粒径逐渐增加(图S3,见本文支持信息),分布也越来越密集.当达到13.1%负载量时,Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>纳米颗粒出现全局性的、比较明显的团聚,颗粒粒径明显增大.通过对10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF中的Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>纳米颗粒尺寸进行统计,发现其颗粒尺寸分布均匀,平均粒径( $\bar{D}$ )为2.05 nm[图3(I)].图3(H)插图所示的HRTEM照片中的0.245和0.236 nm晶格间距分别对应于 $fcc$ 结构TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>的(111)晶面和 $hcp$ 结构Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>的(100)晶面.从图S4(见本文支持信息)中的TEM照片及其相应的EDS扫描结果可知,Ir, Ru, Ti, N, O等元素均匀地分布在TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF上.此外,通过氮气吸附-脱附等温线和孔径分布图(图S5,见本文支持信息)进一步证实了10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF中存在的多孔结构特征(比表面积为48.1 m<sup>2</sup>/g).



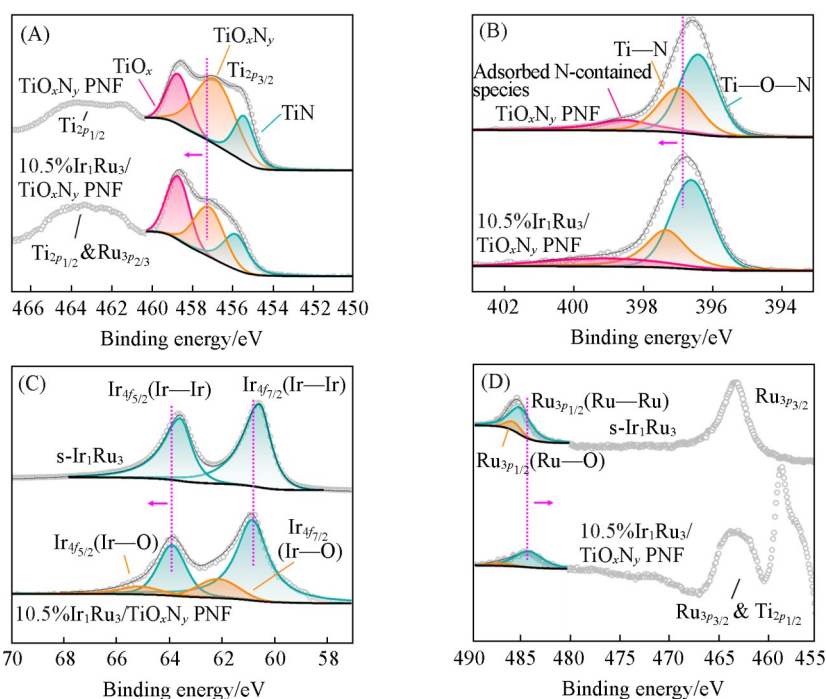
**Fig. 3** TEM images(A, B, D, E, G, H, J, K) and statistical average particle sizes(C, F, I, L) of the prepared Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF with various noble metal loading of 6.4%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF(A, B, C), 8.6%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF(D, E, F), 10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF(G, H, I) and 13.1%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF (J, K, L)

(H) Inset: the corresponding lattice fringe images.

## 2.2 电子结构与电子传输性能

通过 XPS 光谱对 10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 的表面元素及化学态进行了分析. XPS 全谱图 [图 S6(A), 见本文支持信息] 确定了 Ir, Ru, Ti, N 和 O 等元素的存在. O<sub>1s</sub> 高分辨 XPS 谱图 [图 S6(B)] 显示, 在 530.2, 531.2 和 532.4 eV 处存在 3 个明显的峰, 分别归属于晶格氧(O<sub>L</sub>)、氧空位(O<sub>V</sub>)和吸附 O<sub>2</sub>或 H<sub>2</sub>O(O<sub>ad</sub>), 证明了氧空位的存在. 通过热氮化处理在 TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 载体中引入部分氧空位, 起到了 n 型掺杂的作用, 引入了额外的载流子(电子), 增强了其导电性, 有利于改善 10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 在 OER 过程中的界面电荷传输效率, 从而加速了 OER 反应动力学.

如图 4(A)和(B)所示, 与 TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 相比, 10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 中的 Ti<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> 和 N<sub>1s</sub> 峰向高结合能方向分别移动了约 0.10 和 0.19 eV, 表明电子从 TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 向 Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub> 转移, 即 TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 可作为电子供体促进 Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub> 纳米晶的电子富集, 这说明交织膜结构不会影响 TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 载体向活性位点提供电子以维持 Ru 位点的稳定.



**Fig. 4** High-resolution XPS spectra of Ti<sub>2p</sub>(A) and N<sub>1s</sub>(B) region of 10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF and TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF, high-resolution XPS spectra of Ir<sub>4f</sub>(C) and Ru<sub>3p</sub>(D) region of 10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF and s-Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>

此外, 在 s-Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub> 的 Ir<sub>4f</sub> 高分辨 XPS 谱图 [图 4(C)] 中, 结合能为 60.6 和 63.6 eV 处的两个特征峰可分别归属于 Ir<sub>4f<sub>7/2</sub></sub> (Ir—Ir) 和 Ir<sub>4f<sub>5/2</sub></sub> (Ir—Ir)<sup>[30]</sup>. 同时, 在 s-Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub> 的 Ru<sub>3p</sub> 高分辨 XPS 谱图中, 可观察到归属于 Ru—O 和 Ru—Ru 的信号 [图 4(D)]. 但是, 与 s-Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub> 相比, 10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 中的 Ir<sub>4f<sub>7/2</sub></sub> 和 Ir<sub>4f<sub>5/2</sub></sub> 峰均向高结合能方向移动了约 0.30 eV, 且在 62.2 和 65.2 eV 处观察到属于 Ir<sub>4f<sub>7/2</sub></sub> (Ir—O) 和 Ir<sub>4f<sub>5/2</sub></sub> (Ir—O) 的特征峰, 同时 Ru<sub>3p<sub>1/2</sub></sub> 峰向低结合能方向移动了约 1.35 eV, 这表明引入 TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 也可以诱导 Ir 位点和 Ru 位点的电荷重新分布, 促进电子从 Ir 位点向 Ru 位点的转移, 增加 Ru 位点的电子富集, 并降低 Ir 位点的电子密度, 形成了高活性的高价态 Ir 物种<sup>[31]</sup>. 此外, 在 10.5% Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 中也存在 Ru—O 特征峰, 归因于界面 Ti—O—Ru 单元<sup>[32,33]</sup>, 但 Ru—O 特征峰的比例相较于 s-Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub> 明显减少, 证实了更多的 Ru 位点处于低价态.

## 2.3 电催化活性和稳定性

在 O<sub>2</sub> 气饱和的 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电解质溶液中, 采用三电极体系对不同贵金属负载量 Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 的 OER 电催化性能进行了评估. 从图 5 可见, 虽然 TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 在测试的电位窗口内表现出响应电

流,但其过电位较高,表明其OER催化活性极弱.当浸渍还原负载 $\text{Ir}_1\text{Ru}_3$ 纳米晶后,催化响应电流显著上升,且随着负载量的增加呈先增加后下降的趋势.其中,10.5% $\text{Ir}_1\text{Ru}_3/\text{TiO}_x\text{N}_y$ PNF在电流密度为50, 100和500  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 时,其过电位分别为199, 233和368 mV,明显优于在相同电流密度下其它负载量的 $\text{Ir}_1\text{Ru}_3/\text{TiO}_x\text{N}_y$ PNF(图6).

由图6可知,N- $\text{Ir}_1\text{Ru}_3/\text{TiO}_x\text{N}_y$ PNF在电流密度为50, 100和500  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 时,其过电位分别为278, 312和466 mV,其OER活性明显低于相同贵金属负载量的未使用黏结剂的10.5% $\text{Ir}_1\text{Ru}_3/\text{TiO}_x\text{N}_y$ PNF,这说明避免使用黏结剂可以显著提升OER活性,特别是在大电流密度下的OER活性.

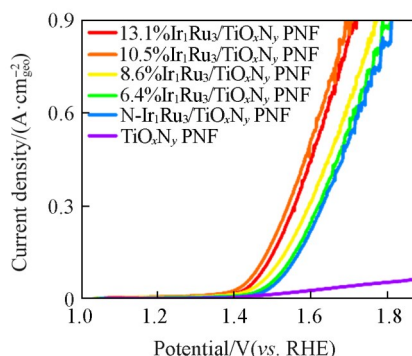


Fig. 5 LSV curves of N- $\text{Ir}_1\text{Ru}_3/\text{TiO}_x\text{N}_y$ PNF and  $\text{Ir}_1\text{Ru}_3/\text{TiO}_x\text{N}_y$ PNF with different loading

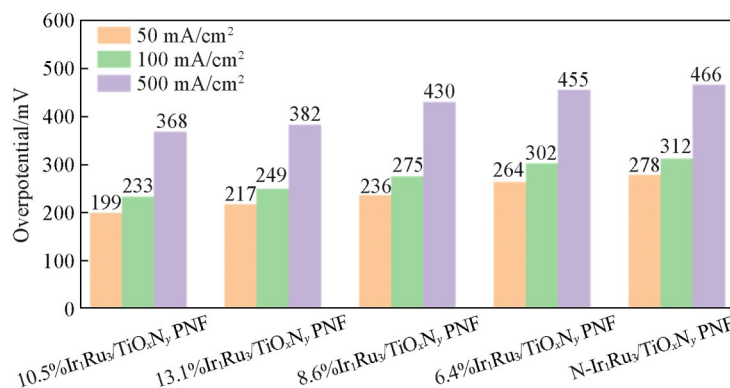


Fig. 6 Overpotential comparison of N- $\text{Ir}_1\text{Ru}_3/\text{TiO}_x\text{N}_y$ PNF and  $\text{Ir}_1\text{Ru}_3/\text{TiO}_x\text{N}_y$ PNF with different loading

随后,通过Tafel和EIS技术分析了催化剂的反应动力学.如图7(A)所示,随着贵金属负载量的增加,Tafel斜率先降低后升高的趋势,10.5% $\text{Ir}_1\text{Ru}_3/\text{TiO}_x\text{N}_y$ PNF的Tafel斜率为64.3  $\text{mV}/\text{dec}$ ,明显低于6.4% $\text{Ir}_1\text{Ru}_3/\text{TiO}_x\text{N}_y$ PNF(88.3  $\text{mV}/\text{dec}$ ),8.6% $\text{Ir}_1\text{Ru}_3/\text{TiO}_x\text{N}_y$ PNF(84.6  $\text{mV}/\text{dec}$ )和13.1% $\text{Ir}_1\text{Ru}_3/\text{TiO}_x\text{N}_y$ PNF(74.6  $\text{mV}/\text{dec}$ ),表明其具有最快的催化反应速率.其中,13.1% $\text{Ir}_1\text{Ru}_3/\text{TiO}_x\text{N}_y$ PNF的Tafel斜率略有所升高的原因可能是, $\text{Ir}_1\text{Ru}_3$ 纳米晶团聚导致其反应动力学减慢.而N- $\text{Ir}_1\text{Ru}_3/\text{TiO}_x\text{N}_y$ PNF的Tafel斜率为100.1  $\text{mV}/\text{dec}$ ,明显高于相同贵金属负载量的未使用黏结剂的10.5% $\text{Ir}_1\text{Ru}_3/\text{TiO}_x\text{N}_y$ PNF,这表明未添加黏结剂时,反应动力学得到了有效改善.由图7(B)的EIS结果可见,随着贵金属负载量的增加,电荷转移电阻( $R_{ct}$ )呈先减小后增大的趋势,其中,10.5% $\text{Ir}_1\text{Ru}_3/\text{TiO}_x\text{N}_y$ PNF具有最低的 $R_{ct}$ 值,表明其在酸性

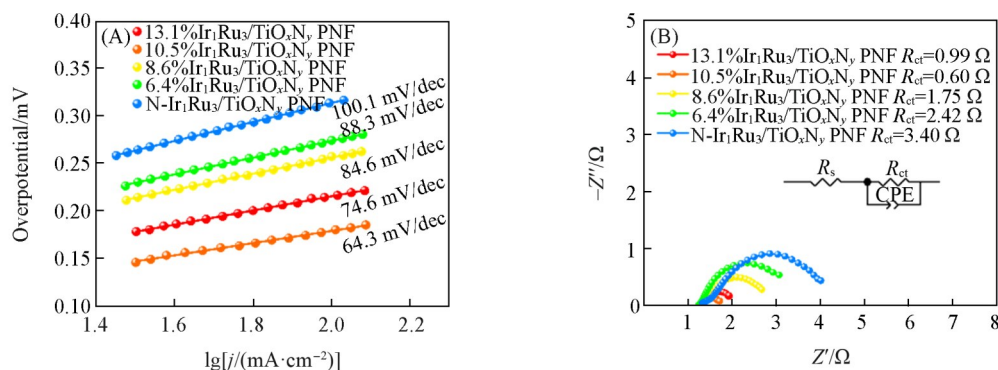


Fig. 7 Tafel slope plots(A) and Nyquist plots(B) of N- $\text{Ir}_1\text{Ru}_3/\text{TiO}_x\text{N}_y$ PNF and  $\text{Ir}_1\text{Ru}_3/\text{TiO}_x\text{N}_y$ PNF with different loading

Inset of (B) is the equivalent circuit diagram;  $R_s$  represents the resistance of the electrolyte; CPE represents constant phase angle element.

OER过程中,与电解质界面处的电荷转移速度最快. 13.1%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF的 $R_{ct}$ 值增大可能是由Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>纳米晶团聚导致其电荷转移速率下降所致. 而N-Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF的 $R_{ct}$ 值明显大于10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF的,这表明使用聚合物黏结剂会严重影响催化剂与电解质界面处的电荷转移速率,降低OER催化活性.

为了评估不同贵金属负载量的Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF催化剂的本征活性以及黏结剂对其本征活性的影响,对不同负载量Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF和N-Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF在非法拉第区间不同扫描速率下进行CV曲线测试(图S7,见本文支持信息).从CV曲线获得的 $C_{dl}$ 值[图8(A)]和相应的ECSA值[图8(B)]可知,随着贵金属负载量的增加,Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF的 $C_{dl}$ 值和ECSA值均呈先增加后下降的趋势,其中,10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF具有最高的 $C_{dl}$ 值(644 mF/cm<sup>2</sup>)和ECSA值(16100 cm<sup>2</sup>),这表明其在酸性OER反应过程中暴露的活性位点最多.13.1%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF的ECSA值下降的原因可能是,Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>纳米晶团聚导致可用的活性位点数目减少.而N-Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF的ECSA值明显小于10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF,这表明聚合物黏结剂的使用会严重遮蔽活性位点,减少活性位点在OER反应过程中的暴露程度,从而影响其催化活性.图8(C)为N-Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF和不同负载量Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF由ECSA进行归一化的LSV极化曲线.由此得到的N-Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF和不同负载量Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF在1.53 V(vs. RHE)时的比活性[图8(D)].可知,随着负载量的增加,比活性呈先增加后减小的趋势,其中,10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF具有最高比活性(0.017 mA/cm<sup>2</sup><sub>ECSA</sub>),表明其在酸性OER中具有最优的本征活

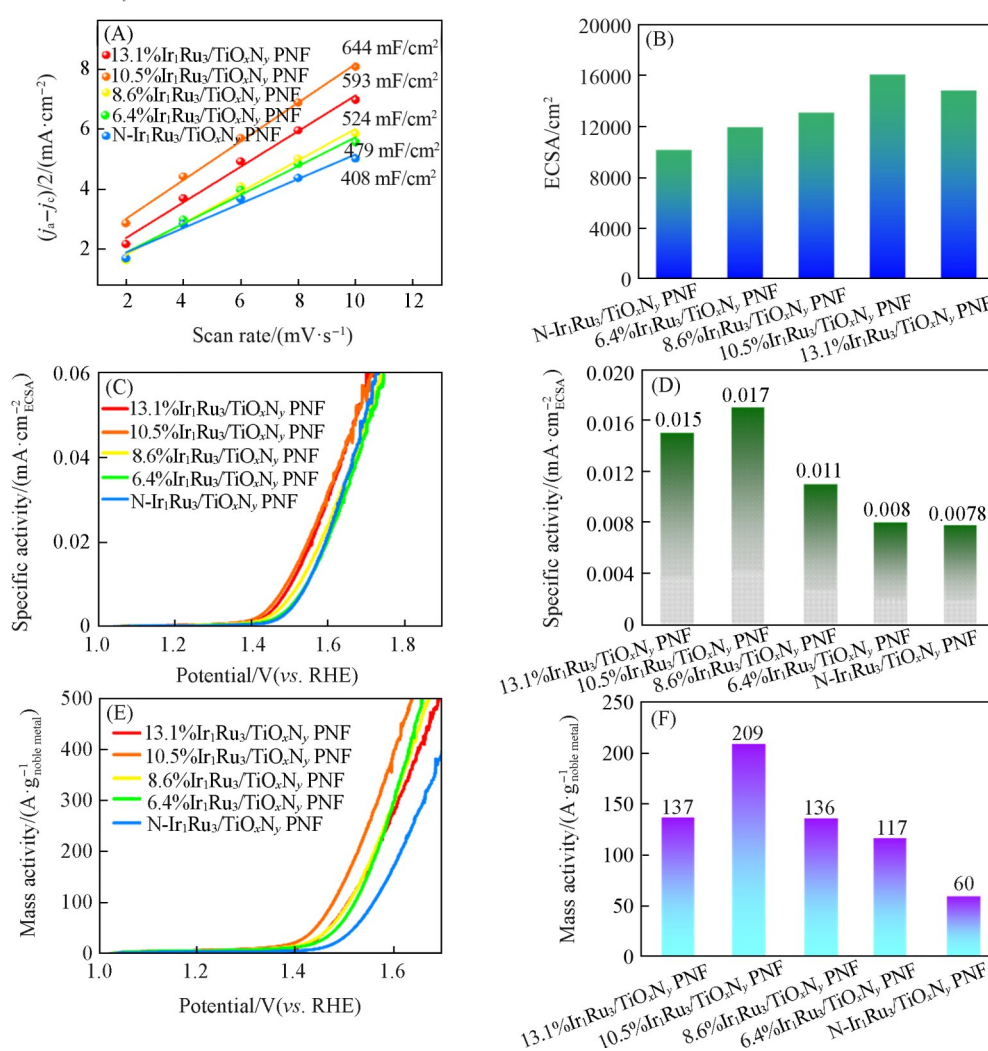


Fig. 8  $C_{dl}$  plots(A), ECSA(B), LSV curves(C) normalized by ECSA, comparison of specific activity normalized by ECSA at 1.53 V(vs. RHE)(D), LSV curves normalized by noble metal mass(E), comparison of mass activity at 1.53 V(vs. RHE)(F) of N-Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF and Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF with different loading

性. 此外, N-Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 的比活性明显小于 10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF. 图 8(E) 为 N-Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 和不同负载量 Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 通过贵金属负载量进行归一化的 LSV 极化曲线. 由此得到的 N-Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 和不同负载量 Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 在 1.53 V (*vs.* RHE) 时的质量活性 [图 8(F)]. 可知, 随着负载量的增加, 质量活性呈先增加后减小的趋势, 其中, 10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 具有最高质量活性 (209 A/g<sub>noble metal</sub>), 表明其在酸性 OER 中具有最优的贵金属利用效率. 此外, 10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 的质量活性约为使用了黏结剂的 N-Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF (60 A/g<sub>noble metal</sub>) 的 3.5 倍, 这是因为添加了黏结剂导致部分贵金属活性位点被遮蔽, 影响了其催化活性.

与使用了黏结剂且具有相同贵金属负载量的 N-Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 相比, 10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 具有更快的催化反应速率和界面电荷转移速率、更高的比活性和本征活性以及更高的贵金属利用率, 其原因在于: 避免黏结剂的使用可以更好地保留减压抽滤过程中形成的层级多孔结构, 促进活性位点的暴露, 增加反应活性面积; 保证 Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub> 与 TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 之间的相互作用, 确保 TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 为 Ru 位点持续且稳定地提供电子, 并促进 Ir 向 Ru 提供电子; 提供直接且连续的电子传输通道, 加速反应速率和电荷转移 (图 9).

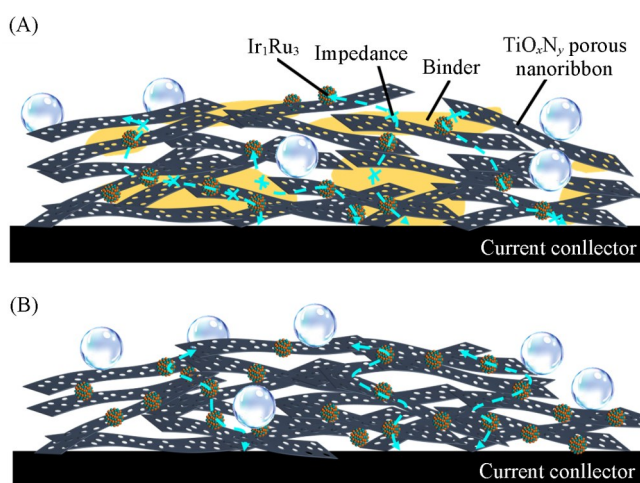
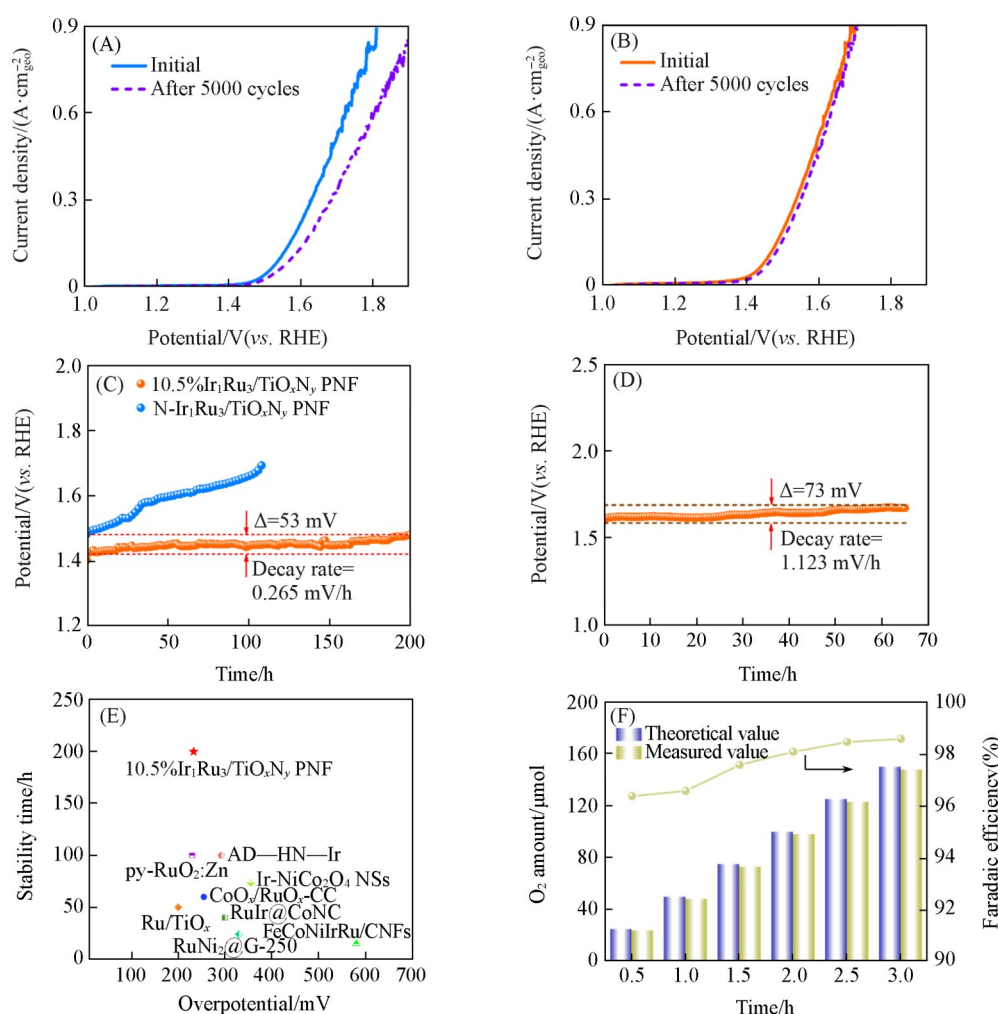


Fig. 9 Schematic diagram of electron transport in N-Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF(A) and 10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF(B)

除了催化活性之外, 电化学稳定性也是催化剂使用时考虑的关键因素. 通过 5000 次连续 CV 扫描以及在 20 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下的计时电位法测试, 考察了活性最佳的 10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 和添加了黏结剂的 N-Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的 OER 运行稳定性. 由图 10(A) 可见, 在 1.2~1.6 V 电压范围内经过连续 5000 次 CV 循环扫描后, N-Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 的过电位增加明显, 而 10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 的过电位值仅略有增加 [图 10(B)], 表明其在整个酸性 OER 过程中具有出色的耐久性. 图 10(C) 为 N-Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 和 10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 在 20 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下的计时电位法测试曲线, 结果表明, 10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 在 200 h 内表现出优良的长期稳定性, 其衰减率为 0.265 mV/h, 明显优于 N-Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF (100 h 内电压衰减约 170 mV, 衰减率 1.7 mV/h). 此外, 图 10(D) 为 10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 在 500 mA/cm<sup>2</sup> 高电流密度下的计时电位法测试曲线, 结果显示, 其在 65 h 内电压衰减率为 1.123 mV/h, 展现出较好的 OER 高电密稳定性. 如 10(E) 所示, 通过与先前所报道的催化剂相比, 10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 催化剂在活性 (过电位@100 mA/cm<sup>2</sup>) 和稳定性方面均达到先进水平. 如图 10(F) 所示, 在 H 型电解池中通过气相色谱法测试了 10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 的法拉第效率. 在 20 mA/cm<sup>2</sup> 条件下, 测得的氧气析出量与根据法拉第定律计算出的理论值十分接近, 在此电流密度下, 10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 作为 OER 电催化剂时, 氧气生成的法拉第效率达到了 96% 以上. 这表明所观察到的电流几乎全部用于氧气的生成.

图 S8(A) (见本文支持信息) 为 10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 经过 200 h 稳定性测试前后的 XRD 谱图. 由图可知, 反应后 10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF 的特征衍射峰几乎不变, 并未出现相分离现象, 证实了其在酸性 OER 过程中晶体结构的稳定性. 此外, 从 SEM 照片 [图 S8(B)]、TEM 照片及元素分布 [图 S8(C)] 可以看出, 多孔纳米带的形貌、各元素的均匀分布状态均得以良好保留, 且 Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub> 纳米颗粒依然保持均匀



**Fig. 10** LSV curves of N-Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF(A) and 10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF(B) before and after 5000 CV cycles, chronopotentiometry test of N-Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF and 10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF at a constant current density of 20 mA/cm<sup>2</sup>(C), chronopotentiometry test of 10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF at a constant current density of 500 mA/cm<sup>2</sup>(D), comparison of the overpotential(@100 mA/cm<sup>2</sup>) and stability time of 10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF with previously reported acidic OER electrocatalysts(E), amount of measured O<sub>2</sub> evolution and calculated faradaic efficiency during OER at 20 mA/cm<sup>2</sup> for 10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF(F)

的分布状态[图S8(D)],与初始状态相比,尺寸变化很小,表明其在酸性OER过程中并未发生明显的团聚或溶解。综上,10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF电极在大电流密度下不仅具有较低的过电位,而且还能保持长期稳定运行。

### 3 结 论

通过减压抽滤并结合浸渍还原法制备了无黏结剂的具有纳米带交织结构的Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF电极,研究了交织膜的微观结构、不同贵金属负载量、黏结剂对电极电化学活性和稳定性的影响规律;揭示了无黏结剂Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF电极的性能提升机制。减压抽滤自交织成膜既可以避免黏结剂的使用,又可以在减压抽滤过程中形成更丰富的层级多孔结构,促进活性位点的暴露,增加反应活性面积。10.5%Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF表现出优异的酸性氧析出性能,在电流密度为50,100和500 mA/cm<sup>2</sup>时,其过电位分别为199,233和368 mV,且在20 mA/cm<sup>2</sup>电流密度下稳定运行200 h的电压衰减率仅为0.265 mV/h,明显优于相同贵金属负载量下使用黏结剂的N-Ir<sub>1</sub>Ru<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> PNF电极(278 mV@50 mA/cm<sup>2</sup>,312 mV@100 mA/cm<sup>2</sup>,466 mV@500 mA/cm<sup>2</sup>,100 h衰减1.7 mV/h)。研究结果为设计高性能

酸性氧析出反应电极提供了新的思路.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250265>.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Yu Q. M., Zhang Z. Y., Qiu S. Y., Luo Y. T., Liu Z. B., Yang F. N., Liu H. M., Ge S. Y., Zou X. L., Ding B. F., Ren W. C., Cheng H. M., Sun C. H., Liu B. L., *Nat. Commun.*, **2021**, *12*(1), 6051
- [ 2 ] Mallapaty S., *Nature*, **2020**, 586(7830), 482—483
- [ 3 ] Slobodkin I., Davydova E., Sananis M., Breytus A., Rothschild A., *Nat. Mater.*, **2024**, *23*(3), 398—405
- [ 4 ] Jiao K., Xuan J., Du Q., Bao Z. M., Xie B., Wang B. W., Zhao Y., Fan L. H., Wang H. Z., Hou Z. J., Huo S., Brandon N. P., Yin Y., Guiver M. D., *Nature*, **2021**, 595(7867), 361—369
- [ 5 ] Gao G., Sun Z., Chen X., Zhu G., Sun B., Yamauchi Y., Liu S., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2024**, *343*, 123584
- [ 6 ] Pang B., Feng S., Xu Y., Chen H., Li J., Yuan Y., Zou X., Tian X., Kang Z., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, *34*(52), 2411062
- [ 7 ] Tao L., Lv F., Wang D., Luo H., Lin F., Gong H., Mi H., Wang S., Zhang Q., Gu L., Luo M., Guo S., *Joule*, **2024**, *8*(2), 450—460
- [ 8 ] Zhou L., Shao Y., Yin F., Li J., Kang F., Lv R., *Nat. Commun.*, **2023**, *14*(1), 7644
- [ 9 ] Islam J., Yoon B. S., Thien P. T., Ko C. H., Kim S. K., *Catal. Today*, **2024**, *425*, 114349
- [ 10 ] Bai X., Zhang X., Sun Y., Huang, M., Fan J., Xu S., Li H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, *62*(38), e202308704
- [ 11 ] Moriau L., Bele M., Marinko Ž., Ruiz-Zepeda F., Koderman Podboršek G., Šala M., Šurca A. K., Kovač J., Arčon I., Jovanovič P., Hodnik N., Suhadolnik L., *ACS Catalysis*, **2021**, *11*(2), 670—681
- [ 12 ] Wu H., Fu Z. Z., Chang J. W., Hu Z. A., Li J., Wang S. Y., Yu J. K., Yong X., Tang Z. Y., Chang J. B., Lu S. Y., *Nat. Commun.*, **2025**, *16*(1), 4482
- [ 13 ] She S. X., Chen C. S., Fan K., Chen G., Zhu Y. P., Guan D. Q., Huang Y. C., Chen H. C., Lin Z. Z., Wong H. F., Li L. Q., Zhu Y., Leung C. W., Tsang Y. H., Huang H. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, *147*(28), 24392—24402
- [ 14 ] Zhou K., Liu H., Liu Z. L., Li X. N., Wang N. N., Wang M. Y., Xue T. R., Shen Y. J., Li H., Li H. H., Li C. Z., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, *64*(14), e202422707
- [ 15 ] Sun C. Y., Qin J. Q., Li M. Y., Han G. Q., Song Y. J., *Inorg. Chem.*, **2022**, *61*(43), 17362—17369
- [ 16 ] Shi J. W., Meng N. N., Guo Y. M., Yu Y. F., Zhang B., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, *42*(2), 492—503 (史江维, 孟楠楠, 郭亚梅, 于一夫, 张兵, 高等学校化学学报, **2021**, *42*(2), 492—503)
- [ 17 ] Xia C., Jiang Q., Zhao C., Hedhili M. N., Alshareef H. N., *Adv. Mater.*, **2016**, *28*, 77—85
- [ 18 ] Rafiq M., Huang Z. L., Pi C. R., Hu L. S., Lu F. S., Huo K. F., Chu P. K., *Renewables*, **2024**, *2*(1), 2—24
- [ 19 ] Yu D. S., Hao Y. X., Han S. L., Zhao S., Zhou Q. C., Kuo C. H., Hu F., Li L. L., Chen H. Y., Ren J. W., Peng S. J., *ACS Nano*, **2023**, *17*(2), 1701—1712
- [ 20 ] Luo W. H., Wang Y., Luo L. X., Gong S., Wei M. N., Li Y. X., Gan X. P., Zhao Y. Y., Zhu Z. H., Li Z., *ACS Catal.*, **2022**, *12*(2), 1167—1179
- [ 21 ] Li D., Pu X., Deng L., Wu Q. L., Ju A. Q., *Chem. J. Chinese Universities*, **2025**, *46*(9), 20250144(李栋, 濮雪, 邓力, 吴琪琳, 巨安奇, 高等学校化学学报, **2025**, *46*(9), 20250144)
- [ 22 ] Liu P., Chen B., Liang C. W., Yao W. T., Cui Y. Z., Hu S. Y., Zou P. C., Zhang H., Fan H. J., Yang C., *Adv. Mater.*, **2021**, *33*(9), 2007377
- [ 23 ] Kou T. Y., Wang S. W., Shi R. P., Zhang T., Chiovoloni S., Lu J. Q., Chen W., Worsley M. A., Wood B. C., Baker S. E., Duoss E. B., Wu R., Zhu C., Li Y., *Adv. Energy Mater.*, **2020**, *10*(46), 2002955
- [ 24 ] Qiu Y. L., Jia Q., Yan S. H., Liu B. P., Liu J. Q., Ji X. Q., *ChemSusChem*, **2020**, *13*(18), 4911—4915
- [ 25 ] Luo Y. T., Chiang S. W., Tang L., Zhang Z. Y., Yang F. N., Yu Q. M., Ding B. F., Liu B. L., *Small Sci.*, **2021**, *1*(5), 2000059
- [ 26 ] Li Y., Zhao L., Du X., Gao W. T., Zhang C., Chen H., He X., Wang C., Mao Z. Q., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *461*, 141823
- [ 27 ] Kolen'ko Y. V., Kovnir K. A., Gavrilov A. I., Garshev A. V., Frantti J., Lebedev O. L., Churagulov B. R., Tendeloo G. V., Yoshimura M., *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*(9), 4030—4038
- [ 28 ] Kiatkittipong K., Scott J., Amal R., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2011**, *3*(10), 3988—3996
- [ 29 ] Jiang Y., Mao Y. N., Jiang Y. M., Liu H., Shen W., Li M., He R. X., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *450*, 137909
- [ 30 ] Xie Y. H., Feng Y. M., Pan S. Y., Bao H. F., Yu Y. J., Luo F., Yang Z. H., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, *34*(41), 2406351
- [ 31 ] Li A. L., Kong S., Adachi K., Ooka H., Fushimi K., Jiang Q. K., Ofuchi H., Hamamoto S., Oura M., Higashi K., Kaneko T., Uruga T., Kawamura N., Hashizume D., Nakamura R., *Science*, **2024**, *384*(6696), 666—670
- [ 32 ] Wang Y. B., Ma R. P., Shi Z. P., Wu H. X., Hou S., Wang Y., Liu C. P., Ge J. J., Xing W., *Chem*, **2023**, *9*(10), 2931—2942
- [ 33 ] Zhao S., Hung S. F., Deng L. M., Zeng W. J., Xiao T., Li S. X., Kuo C. H., Chen H. Y., Hu F., Peng S. J., *Nat. Commun.*, **2024**, *15*(1), 2728

(Ed.: Y, K, S)