

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.12.019

## 电沉积铱镍薄膜电催化剂及其析氢性能

张美霞<sup>1,2</sup>, 吴王平<sup>3</sup>, 王芹芹<sup>1,2\*</sup>

(1. 扬州大学 碳中和技术研究院, 江苏 扬州 225101; 2. 扬州大学 扬州碳中和技术创新研究中心, 江苏 扬州 225101; 3. 常州大学 机械与轨道交通学院 电化学与腐蚀实验室, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 采用电沉积技术在泡沫铜上制备了铱镍 (Ir-Ni) 合金薄膜, 并利用泡沫铜 (CF) 的三维多孔结构和 Ir-Ni 合金的优良催化及抗腐蚀性来提升薄膜的电催化析氢反应 (HER) 性能。本文在恒电流条件下通过电沉积技术在泡沫铜上制备了 Ir-Ni 薄膜, 并与泡沫铜上电沉积制备的纯 Ir 和纯 Ni 薄膜进行了比较。通过扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS) 和 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析了薄膜的表面形貌和化学成分, 采用线性扫描伏安法 (LSV) 测试了其电催化性能。结果表明: Ir-Ni 薄膜成功附着在具有多孔结构和空心形貌的泡沫铜上, 其表面比纯 Ni 薄膜粗糙。薄膜主要由金属态 Ir 组成, 含量为  $(80.0 \pm 1.2)$  at.%。Ir-Ni/CF 表现出出色的 HER 性能, 仅需要 60 mV 的过电位就能获得  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度, 塔菲尔斜率 (Tafel) 低至  $40 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ , 交换电流密度  $j_0$  为  $0.657 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 达到了商用 Pt/C 催化剂的 87.6%。并且在碱性溶液中, 长时间的析氢实验显示 Ir-Ni/CF 具有良好的电催化稳定性。相比于 Ir/CF 和 Ni/CF, Ir-Ni/CF 的电催化活性显著提升, 这主要归因于两方面的因素: 一方面是薄膜相对粗糙的表面增加了活性中心的表面积, 另一方面是 Ir 与 Ni 在析氢反应中的协同效应。

**关键词:** 铱镍薄膜; 电沉积; 电催化剂; 析氢反应; 泡沫铜

中图分类号: TG176

文献标识码: A

## Electrodeposition and hydrogen evolution performance of Ir-Ni thin film electrocatalysts

Zhang Meixia<sup>1,2</sup>, Wu Wangping<sup>3</sup>, Wang Qinqin<sup>1,2\*</sup>

(1. Institute of Technology for Carbon Neutralization, Yangzhou University, Yangzhou 225101, China; 2. Yangzhou Technological Innovation Institute for Carbon Neutralization, Yangzhou University, Yangzhou 225101, China; 3. Electrochemistry and Corrosion Laboratory, School of Mechanical Engineering and Rail Transit, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Iridium nickel (Ir-Ni) thin films were prepared on copper foam substrates by electrodeposition technology. The electrocatalytic hydrogen evolution (HER) performance of the films was expected to be improved by depending on the three-dimensional porous structure of foam copper (CF) and the excellent catalytic and corrosion resistance of Ir-Ni thin films. The electrodeposition process was executed under galvanostatic method. The resulting Ir-Ni thin film was subsequently compared with pure Ir and Ni films, which were also electrodeposited on copper foam. The surface morphology and chemical composition of the films were analyzed employing scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and the electrocatalytic performance of the films was evaluated via linear sweep voltammetry (LSV). The results showed that the Ir-Ni thin film was

收稿日期: 2024-07-13

修回日期: 2024-09-24

作者简介: 张美霞 (2003—), 女, 本科生, email: 304929063@qq.com

通信作者: 王芹芹, email: wangqinqin@yzu.edu.cn

successfully adhered to the porous and hollow-structured copper foam, exhibiting a relatively rougher surface compared to the pure Ni film. The film was predominantly composed of metallic Ir, with an atomic content of  $80.0 \pm 1.2$ , further demonstrating the success of the deposition process. Remarkably, the Ir-Ni/CF demonstrated superior HER performance, achieving a current density of  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  with an overpotential of merely 60 mV and a Tafel slope as low as  $40 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ . The exchange current density  $j_0$  of Ir-Ni/CF, calculated by the Tafel extrapolation method, was  $0.657 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , approximately twice that of the Ni film and 87.6% of the commercially available Pt/C catalysts. Furthermore, it exhibited commendable electrocatalytic stability in an alkaline solution, as evidenced by prolonged hydrogen evolution experiments. The electrocatalytic activity of the Ir-Ni/CF was significantly higher than that of Ir/CF and Ni/CF. This improvement can be primarily attributed to two pivotal factors: the increase in active surface area due to the relative roughness of the film, and the cooperative effect of Ir and Ni in the HER process.

**Key words:** iridium-nickel film; electrodeposition; electrocatalyst; hydrogen evolution reaction; copper foam

随着对能源安全和环境可持续发展的关注日益增强,氢能源已成为一种清洁高效的替代化石燃料的选择<sup>[1]</sup>。析氢反应(HER)作为电解水和燃料电池中关键的半反应,在可持续生产氢气中扮演着关键角色<sup>[2]</sup>。因此,为了满足节能需求,开发高催化活性的阴极材料以减少析氢反应的过电位,已被公认为推动清洁能源利用的首选策略。

铱(Ir)是一种贵金属,因其在酸性和碱性介质中具有优异的催化活性和耐腐蚀性而在催化领域备受关注<sup>[3-5]</sup>。然而,其高成本和稀缺性限制了其大规模应用,因此研究人员积极寻找其他高效、稳定且贵金属含量较低的电解水催化剂。将过渡金属(如镍、钴和铁)与Ir合金化是一种有效减少催化剂中贵金属使用的方法。这种方法不仅显著降低了贵金属的用量,还创造了新的非均相电催化剂<sup>[6]</sup>。具体而言,铱与过渡金属的合金化可以诱导配体效应,从而优化氢和氧中间体的吸附能,显著提高Ir基合金电催化剂在析氢反应(HER)中的活性<sup>[7]</sup>。在各种过渡金属中,镍(Ni)因其良好的催化活性、化学和机械稳定性以及相对较低的成本,成为了一种极具吸引力的候选材料<sup>[8-9]</sup>。

Ir-Ni合金体系在催化和腐蚀环境中具有重要的应用价值<sup>[10-11]</sup>。由于Ir和Ni的完全混溶性,以及在二元相图中不存在金属间化合物,Ir-Ni合金在HER催化活性上展现了巨大的潜力。Ahn等<sup>[12]</sup>报道了一种简单的自端接电化学方法,采用该方法制备了具有良好电催化活性的超薄电催化薄膜。纳米多孔Ir

及其氧化物薄膜是通过电沉积<sup>[13]</sup>和溅射<sup>[14]</sup>工艺形成的,应用于催化方向。Papaderakis等<sup>[15]</sup>使用电偶置换法来生产Ir-Ni层,该层由Ir壳和Ir-Ni核组成。与纯Ir相比,Ir-Ni层在酸性介质中HER催化活性显著提高。Xu等<sup>[16]</sup>研究了通过热解法制备的Ir-Ni二元氧化物催化剂,发现Ir-Ni催化剂表现出优异的OER性能。Sasaki等<sup>[17]</sup>通过化学还原法和在氢气中热退火在碳负载上合成了Ir-Ni核壳纳米颗粒,其氢氧化活性高于商用Pt/C催化剂。

在之前研究中<sup>[18-19]</sup>,已经分别从柠檬酸和草酸水溶液中电沉积Ir-Ni合金膜。在柠檬酸水溶液中,可获得Ir含量高达37 at.%和法拉第效率高达44%的Ir-Ni膜,Ir-Ni合金膜的共沉积是 $\text{IrCl}_3 \cdot \text{Ni}^{2+}$ -柠檬酸体系的常规沉积。在草酸水溶液中,用六溴铱酸钠(IV)溶液电沉积Ir-Ni合金膜,得到了厚度小于2  $\mu\text{m}$ 的无裂纹Ir-Ni层。电沉积是一种经济、高效且可靠的镀膜工艺<sup>[20-24]</sup>,它具有众多优点<sup>[25]</sup>,如成本较低、设备使用简单、能够涂覆多孔或几何形状复杂的表面且在较低的沉积温度下可以形成高结晶度的薄膜。此外,电沉积还可以精确控制薄膜的厚度、组成和微观结构<sup>[26]</sup>。然而,关于电沉积Ir-Ni薄膜的电催化性能的研究却鲜有报道。在本文中,通过恒电流电沉积工艺在泡沫铜(CF)基材上沉积Ir-Ni薄膜,研究了薄膜的表面形貌、化学组成和电催化性能,并与泡沫铜和泡沫铜上制备的纯Ni、纯Ir薄膜进行了比较。

## 1 实验

表1详细列出了镀液的组成和沉积参数,所有的化学试剂均为分析级,电镀液的体积为15 mL。在沉积之前,使用纯净的氮气通入镀液中,持续10 min。在所有实验中都要使用磁力搅拌棒搅拌溶液以确保溶液均匀。泡沫铜由中国泰利泡沫金属有限公司提供(铜>99.99%,孔隙率>98%)。首先将泡沫铜片(10 mm×10 mm×3 mm)浸入丙酮中40 min,超声清洗5 min,接着浸入浓度为50%的硝酸溶液中5~10 s,最后用去离子水冲洗干净并用吹风机冷风吹干。采用标准的三电极系统进行电沉积实验,其

中工作电极为泡沫铜片,对电极为铂片(1.0 mm×1.0 mm×0.1 mm),参比电极为饱和Ag/AgCl(1 mol/L KCl)电极。通过电化学工作站(CHI 660E)控制电流密度和电镀时间。用恒温水浴锅(HH-501)对沉积过程的温度进行精确控制,精度可达±1 °C。通过pH计(PHS-3C)检测镀液的pH,并在搅拌的同时通过添加5.0 mol/L氢氧化钠(NaOH)或体积浓度10%硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)溶液来调节镀液的pH。去离子水来自设备Unique-R10(在25 °C时电阻率为18.25 MΩ·cm)。通过分析天平(FA2004B,分辨率0.1 mg)测量样品在沉积前后的质量。

表1 镀液成分与沉积参数

Tab.1 Plating composition and deposition parameters

样品	[Ir(III)Br <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> /(mmol·L <sup>-1</sup> )	Ni <sup>2+</sup> /(mmol·L <sup>-1</sup> )	pH	<i>T</i> /°C	<i>J</i> /(mA·cm <sup>-2</sup> )	<i>t</i> /min	Δ <i>W</i> /mg
Ir	26.0	—	2.5	80	20	5	1.1
Ir-Ni	13.5	40.5	4.0	80	20	5	3.5
Ni	—	40.5	4.0	50	30	5	2.8

通过扫描电子显微镜(SEM, Zeiss-Supra55)观察膜表面的形貌和微观结构。通过能谱仪(EDS, X-act)在薄膜的3个不同区域进行检测以确定其化学成分。通过X射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi, USA)在3.3×10<sup>-8</sup> Pa超高真空条件下,检测泡沫铜上Ir-Ni薄膜表面的化学组成和元素价态。用1 486.6 eV的Al-Kα单色源辐照Ir-Ni薄膜的上表面。以285 eV处的C-1s碳信号作为测量峰的能量参考。为了识别薄膜表面上的元素,首先在0~1 350 eV的宽能量范围内获取了低分辨率的测量光谱,在增量为1.0 eV·step<sup>-1</sup>时,通过能量为150.0 eV。以30.0 eV的通过能量和0.05 eV·step<sup>-1</sup>的增量获取高分辨率光谱,从而可以精确确定峰的位置及其形状。使用XPSPEAK软件,通过高斯-洛伦兹函数完成曲线拟合。拟合的两个参数峰的位置和半峰全宽(FWHM)均小于±0.2 eV。

使用电化学工作站(CHI660E)在1.0 mol/L氢氧化钾(KOH)溶液中表征沉积后的薄膜在室温下的电化学性能。在电化学测量之前,用氮气通入1.0 mol/L KOH电镀液中1~4 min。采用标准的三电极系统,以5 mV·s<sup>-1</sup>的扫描速率测试线性扫描伏安图

(LSV)。泡沫铜电极上的薄膜作为工作电极,石墨棒和Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>电极分别作为对电极和参比电极。工作电极和对电极的距离约为3 cm。通过LSV测试比较了Ir-Ni、Ir和Ni薄膜以及泡沫铜的电催化活性。此外,将电位转换为可逆氢电极(RHE)的公式如下<sup>[27]</sup>:

$$E(\text{vs. RHE}) = E(\text{vs. SCE}) + E_{\text{SCE}}(0.241 \text{ V}) + 0.0592 \text{ pH} \quad (1)$$

## 2 结果和分析

### 2.1 形貌

图1显示了泡沫铜及其上制备的薄膜的表面形貌。在图1(a)中,泡沫铜的表面不规则地分布着大量的树枝状结构,这些结构直径范围在30~60 μm。每个树枝状结构的两侧都有许多细小的“子枝”,直径约为5~10 μm,形貌呈现自然的异质性。泡沫铜的异质性形貌可以增加薄膜的活性面积,有利于析氢性能的提高。在图1(b)中,可见已沉积的Ni薄膜覆盖在泡沫铜的表面,这种覆盖使得表面变得较为光滑,晶粒边界清晰可见。图1(c)显示了Ir薄膜附着在泡沫铜表面的情况,可见一些颗粒

出现在表面上,同时在铱薄膜边缘出现由基体形貌导致的镂空形貌。图1(d)展示了Ir-Ni薄膜的形貌,与Ni薄膜相比,Ir-Ni薄膜的表面更为粗糙。这些形貌差异主要源于电镀参数以及Ir与Ni自身的沉积速率不同,这显著影响了成核和生长机制,导致薄膜

表面形成不同的形貌<sup>[19]</sup>。这种粗糙性可以提供更多的活性点位,从而提高催化效率,这对于进一步提升析氢性能非常有益。此外,泡沫铜的晶粒边界在Ir-Ni薄膜中仍然可辨,表明在Ir-Ni沉积过程中保持了底材的微观结构。

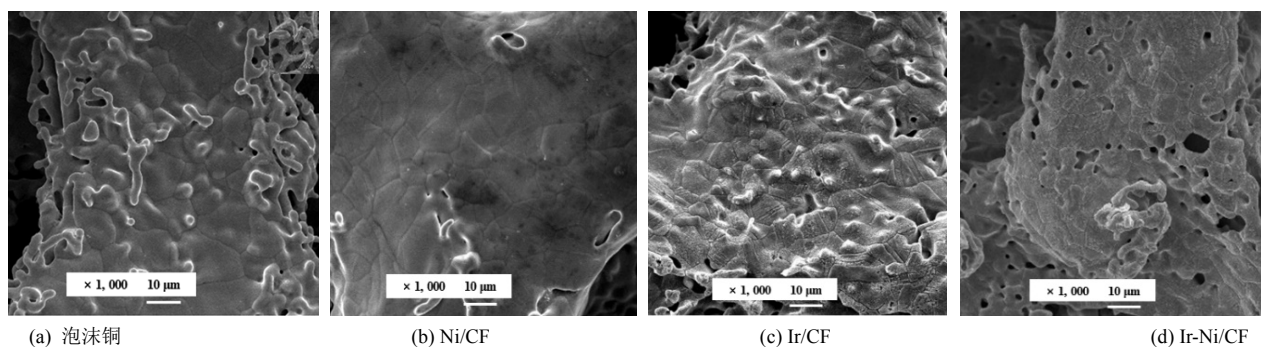


图 1 泡沫铜、Ni/CF、Ir/CF 和 Ir-Ni/CF 的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of Cu foam, Ni/CF, Ir/CF and Ir-Ni/CF

## 2.2 化学成分

用XPS技术对泡沫铜上Ir-Ni薄膜的化学组成和元素态进行了深入分析。表2列出了泡沫铜上的Ir-Ni膜的原子组成。图2示出了Ir-Ni/CF表面的XPS分布,在薄膜的表面上测定了Cu、Ir、C、O和Br等元素。值得注意的是,尽管镍是薄膜的一部分,但是在XPS能谱中未检测到镍的信号,这可能是由于薄膜中的Ni含量较低,或者被其他元素所掩盖。从表2中可以观察到,大量的C和O含量归因于环境中普遍存在的吸附以及在电沉积过程中产生的氧化物对工作电极表面的影响。Br信号的出现主要来自电解质。此外,由于Ir-Ni薄膜在泡沫铜上的覆盖率不够理想,导致Cu的信号被检测到。

表 2 通过 XPS 确定的泡沫铜上 Ir-Ni 薄膜的原子组成 (at.%)

Tab.2 Atomic composition (at.%) of Ir-Ni thin film on Cu foam as determined by XPS

元素	沉积薄膜的组成/(at.%)
Cu	14
Ni	0
C	38
O	41
Ir	5
Br	2

图3展示了在泡沫铜上沉积的Ir-Ni薄膜的高分辨率XPS能谱。显然,对于 $\text{Ir}^{0}4f_{5/2}$ 和 $\text{Ir}^{0}4f_{7/2}$ ,Ir的结合能分别位于63.7 eV和60.7 eV。这一结果表明,该薄膜主要由金属态Ir组成,尽管未检测到Ni信号(图3(a))。相对于纯铱(63.8 eV和60.8 eV), $\text{Ir}^{0}4f_{5/2}$ 和 $\text{Ir}^{0}4f_{7/2}$ 的结合能在Ir-Ni薄膜中表现出微弱的偏移<sup>[28]</sup>。这归因于Ni融入Ir的电子结构,表现出合金相的变化,进而提高了催化性能<sup>[29]</sup>。在O-1s能谱中(见图3(b)),530.5 eV处的主峰属于氧化物的O-1s,531.3 eV和531.9 eV处的主峰通常属于表面物质,如薄膜的羟基或被吸收的水。在更高的结合能533.2 eV处还存在一个更宽的特征峰。

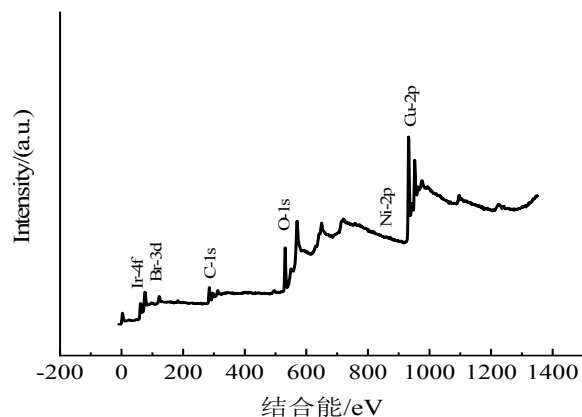


图 2 Ir-Ni/CF 表面的 XPS 能谱

Fig.2 XPS pattern for the top surface of Ir-Ni/CF

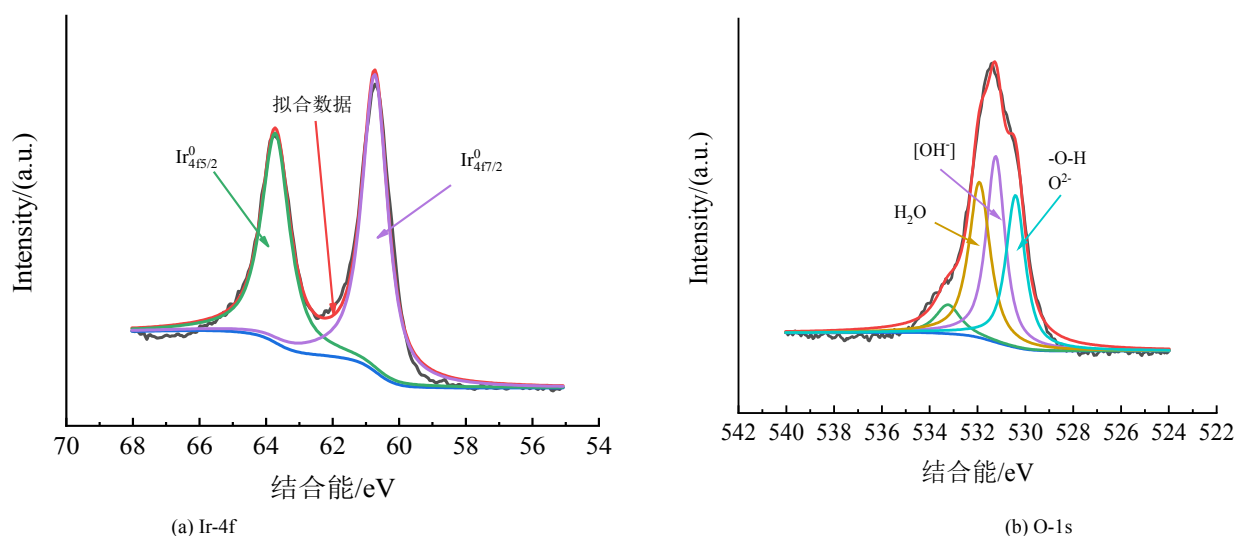


图3 Ir-Ni/CF 的 XPS 能谱

Fig.3 XPS spectra of Ir-Ni/CF

图4展示了用于检测和分析Ni和Ir在基体表面上的存在及分布的EDS面扫能谱图。如图4(a)所示,与Ir和Ir-Ni的沉积相比,Ni元素在沉积物中的分布最广,显然地,Ni膜在基体表面形成。这可能归因于Ni元素在沉积过程中对基体的亲和性强,易于扩散和沉积。图4(b)显示了Ir元素在基体表面的分

布情况。在初始阶段,Ir颗粒均匀分布在基体表面。随着Ir在泡沫铜上的成核、生长及聚集,Ir薄膜开始逐渐形成,覆盖住大部分基体表面。图4(c)所示的是Ir-Ni沉积物的EDS面扫能谱图。可以清晰的观察到,Ir元素的含量明显超过Ni元素的量,Ir-Ni沉积物几乎完全覆盖在基材表面上。

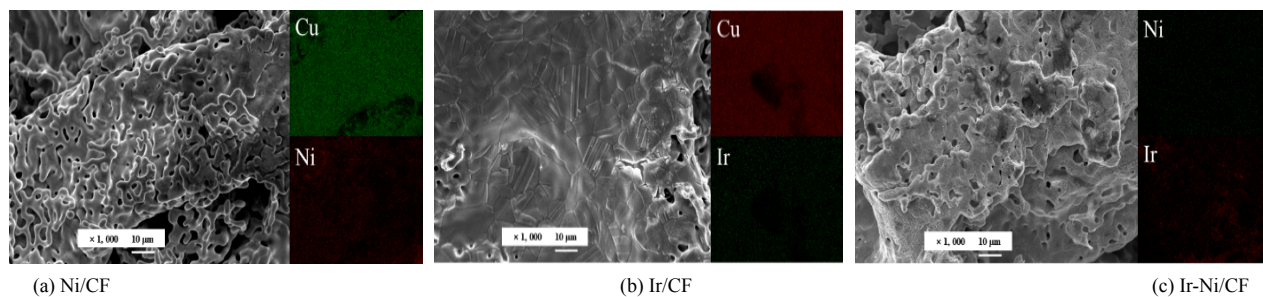


图4 Ni/CF、Ir/CF 和 Ir-Ni/CF 的 SEM 和 EDS 面扫能谱

Fig.4 SEM and EDS elemental mapping images of Ni /CF, Ir/CF and Ir-Ni/CF

### 2.3 电催化性能

图5展示了电催化剂和泡沫铜的LSV和Tafel斜率,测试条件为室温,在1.0 mol/L KOH溶液中,电位扫描速率为5 mV·s<sup>-1</sup>。记录的过电位经过欧姆降( $iR_s$ )电位的校正,并根据与可逆氢电极(RHE)电位的关系进行了标准化处理<sup>[30]</sup>。显然,泡沫铜表现出较差的电催化活性,而Ir/CF和Ir-Ni/CF却表现出良好的HER性能(见图5(a))。为了获得10 mA·cm<sup>-2</sup>电流密度,Ir-Ni/CF、Ir/CF和Ni/CF的所需要过电势值分别为60、132和170 mV。通过对Tafel图的线性部

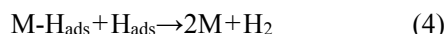
分进行拟合获得了Tafel斜率,Ir-Ni/CF、Ir/CF和Ni/CF的Tafel斜率分别为40、69和112 mV·dec<sup>-1</sup>(见图5(b))。相较于Ir/CF和Ni/CF,Ir-Ni/CF表现出最佳的电催化活性。这可能归因于,在相同的电沉积条件下,Ir-Ni双金属体系中,Ir掺入Ni层中形成的优秀HER性能。这一结果与Papaderakis等<sup>[15]</sup>的研究相吻合,他们发现由Ir壳和Ir-Ni核组成的电催化剂的Tafel斜率分别为56和35 mV·dec<sup>-1</sup>。

在碱性溶液中,金属表面上的析氢反应主要包括两个步骤<sup>[31]</sup>。首先,氢原子在电极表面形成和吸

附的过程, 被称为Volmer反应(方程(2))。这个阶段主要涉及电子转移, 该过程在催化剂表面生成中间态的氢原子。

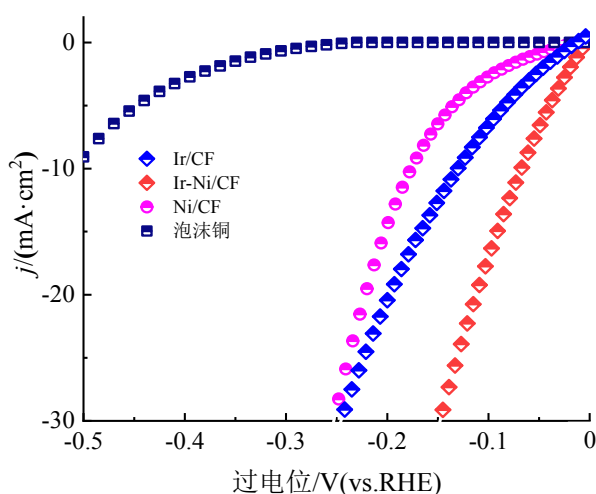


随后通过电化学脱附过程, Heyrovsky反应(方程(3))或化学重组步骤(方程(4))吸收 $\text{H}_2$ :

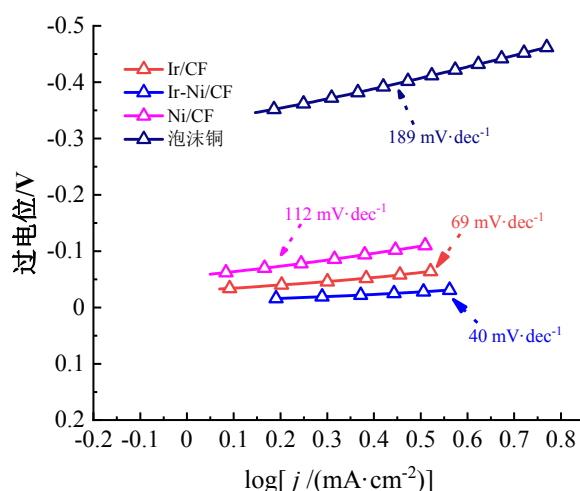


根据动力学模型<sup>[31]</sup>, Tafel斜率表明Ir-Ni/CF的

HER过程遵循Volmer-Heyrovsky机理, 其中氢的电化学脱附被视为限速步骤。这意味着HER速率主要受水分子的排放和氢原子从催化剂表面脱附的影响<sup>[32-34]</sup>。另外, 通过Tafel外推法(参见表3)计算得到Ir-Ni/CF的交换电流密度( $j_0$ )为 $0.657 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 该参数反映了电极材料在反应热力学平衡条件下的电催化活性。Ir-Ni/CF薄膜的 $j_0$ 值约为Ni膜的 $j_0$ 值的2倍, 是市售Pt/C催化剂( $0.75 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )的87.6%<sup>[35]</sup>。



(a) 线性扫描伏安图



(b) 极化曲线图

图 5 电催化剂和泡沫铜的电化学曲线图

Fig.5 Electrochemical curves of Cu foam and electrocatalysts

对于这种性能提升, 目前已提出两种可能的机制<sup>[36]</sup>。第一种机制涉及电子协同作用, 就像两种金属组分之间存在的电子平均效应一样, 这种效应使得氢原子的吸附和随后的氢分子形成过程在能量层面变得更加有利<sup>[37-39]</sup>。第二种机制涉及到“溢流”效应, 这种效应在许多非均相催化过程中都有观察到<sup>[40]</sup>。在这种机理下, 一种金属组分会促进氢中间

体的吸附, 然后通过氢的溢出将结合的氢原子传递至另一种金属组分, 并在第二个组分上完成HER。这样, 两种金属组分可以协同作用以增强催化HER反应的活性。因此, 基于以上机制, 可以推断出由于金属Ir和Ni在催化过程中产生协调效应, 共同提高了催化剂的电催化性能。

表 3 25 °C 下  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH 溶液中电催化剂的 HER 催化性能比较

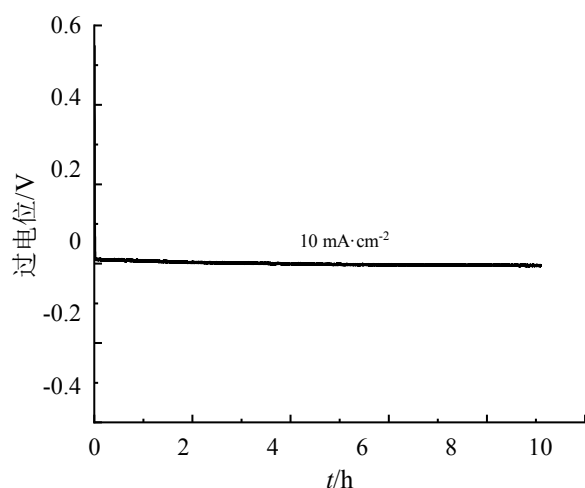
Tab.3 Comparison of HER catalytic performances of electrocatalysts in  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH solution at 25 °C

催化剂	起始电位 /mV	过电位/mV (在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时)	Tafel 斜率 /mV·dec <sup>-1</sup> )	交换电流密度 / ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
Ir/CF	15.3	130.1	69	0.398
Ir-Ni/CF	11.4	60	40	0.657
Ni/CF	59.3	170	112	0.347
泡沫铜	336	500	189	0.012

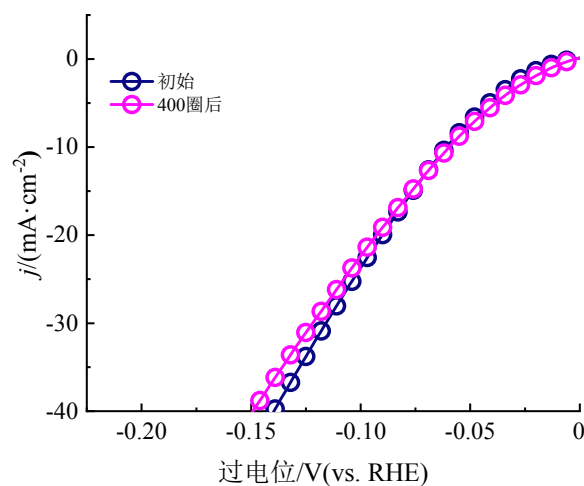


除了催化活性之外,稳定性也是析氢催化剂的另一个重要指标。在1.0 mol/L KOH溶液中以 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的恒定电流密度评估了Ir-Ni/CF电催化剂的长期稳定性,测试持续了10 h(见图6(a))。在*V-t*曲线上观察到过电势的微小增加。通过对比400次测试前后的极化曲线,发现当过电势超过0.068 V时,

催化剂的电化学活性衰减很小,相反,在低过电势下,电催化活性略有改善(见图6(b))。这种轻微的催化活性增加可能源于在初始析氢阶段表面氧化物的减少,而如图6(a)所示的过电势增加可能是由于连续的气泡生成导致质量交换阻力的增加<sup>[41]</sup>。



(a) 恒电流耐久测试



(b) 极化曲线

图6 Ir-Ni/CF 计时恒电流耐久测试和极化曲线

Fig.6 Chronoamperometric durability test and polarization curves of Ir-Ni/CF

### 3 结论

本文通过恒电流电沉积在泡沫铜上制备Ir-Ni薄膜。研究了薄膜的形貌、化学组成和电催化性能,同时与纯Ir和纯Ni薄膜进行了比较。获得如下结论:

(1) Ir-Ni薄膜附着在泡沫铜上,其表面比Ni膜更为粗糙。在沉积物中,Ir的含量达到 $(80\pm 1.2) \text{ at.}\%$ ,薄膜表面主要由金属态的Ir组成。

(2) 在电催化活性方面,Ir-Ni/CF优于Ni/CF和Ir/CF。特别的,Ir-Ni/CF展现出高效的HER性能,其Tafel斜率低至 $40 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ,并且只需要60 mV的过电位就能达到 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度。在10 h的稳定性测试和400次的极化曲线测试中,Ir-Ni/CF都表现了出色的析氢稳定性。

(3) Ir-Ni/CF薄膜电催化剂的HER过程遵循Volmer-Heyrovsky机理,其交换电流密度 $j_0$ 为 $0.657 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,达到了商用Pt/C催化剂的87.6%,约为纯Ni薄膜的2倍。

### 参考文献

- [1] Armaroli N, Balzani V. The hydrogen issue[J]. ChemSusChem, 2011, 4(1): 21-36.
- [2] 常进法,肖瑶,罗兆艳,等.水电解制氢非贵金属催化剂的研究进展[J].物理化学学报,2016,32(7): 1556-1592.
- [3] Wu W P, Chen Z F. Iridium coating: Processes, properties and application. Part I[J]. Johnson Matthey Technology Review, 2017, 61(1): 16-28.
- [4] Wu W P, Chen Z F, Wang L. Oxidation behavior of multilayer iridium coating on niobium substrate[J]. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2015, 51: 607-612.
- [5] Özer E, Sinev I, Mingers A M, et al. Ir-Ni bimetallic OER catalysts prepared by controlled Ni electrodeposition on Irpoly and Ir (111)[J]. Surfaces, 2018, 1(1): 165-186.

- [6] Ju L, Wu W P, Zhou Y C, et al. Electrodeposition in one step: Synthesizing Ir-Co tetradecahedral nanoparticles with high-index (311) crystal planes for enhanced catalytic activity in alkaline hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 614: 235003.
- [7] Yang Y, Lun Z, Xia G, et al. Non-precious alloy encapsulated in nitrogen-doped graphene layers derived from MOFs as an active and durable hydrogen evolution reaction catalyst[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(12): 3563-3571.
- [8] Safizadeh F, Ghali E, Houlachi G. Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions-a review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(1): 256-274.
- [9] Eftekhari A. Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(16): 11053-11077.
- [10] Wu W P. Effect of gelatin additive on microstructure and composition of electrodeposited rhenium-nickel alloys in aqueous solutions[J]. *Applied Physics A*, 2016, 122(12): 1028.
- [11] El Sawy E N, Birss V I. Nano-porous iridium and iridium oxide thin films formed by high efficiency electrodeposition[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(43): 8244-8252.
- [12] Ahn S H, Tan H Y, Haensch M, et al. Self-terminated electrodeposition of iridium electrocatalysts[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(12): 3557-3562.
- [13] El Sawy E N, Birss V I. Nano-porous iridium and iridium oxide thin films formed by high efficiency electrodeposition[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(43): 8244-8252.
- [14] Wessling B, Mokwa W, Schnakenberg U. Sputtered Ir films evaluated for electrochemical performance I. Experimental results[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(5): F61.
- [15] Papaderakis A, Pliatsikas N, Patsalas P, et al. Hydrogen evolution at Ir-Ni bimetallic deposits prepared by galvanic replacement[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 808: 21-27.
- [16] Xu S A, Chen S L, Tian L H, et al. Selective-leaching method to fabricate an Ir surface-enriched Ir-Ni oxide electrocatalyst for water oxidation[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2016, 20: 1961-1970.
- [17] Sasaki K, Kuttiyiel K A, Barrio L, et al. Carbon-supported IrNi core-shell nanoparticles: Synthesis, characterization, and catalytic activity[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(20): 9894-9902.
- [18] Wu W P, Jiang J J, Jiang P et al. Electrodeposition of nickel-iridium alloy films from aqueous solutions[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 434: 307-317.
- [19] Wu W P, Wang Z Z, Jiang P, et al. Effect of electroplating variables on electrodeposition of Ni rich Ni-Ir alloys from citrate aqueous solutions[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(14): D985.
- [20] Wu W P. Effect of gelatin additive on microstructure and composition of electrodeposited rhenium-nickel alloys in aqueous solutions[J]. *Applied Physics A*, 2016, 122(12): 1028.
- [21] Wu W P, Eliaz N, Gileadi E. Electrodeposition of Re-Ni alloys from aqueous solutions with organic additives[J]. *Thin Solid Films*, 2016, 616: 828-837.
- [22] Wu W P. Electrodeposition and thermal stability of Re<sub>60</sub>Ni<sub>40</sub> amorphous alloy[J]. *Electrochemistry*, 2016, 84(9): 699-704.
- [23] Wu W P, Eliaz N, Gileadi E. The effects of pH and temperature on electrodeposition of Re-Ir-Ni coatings from aqueous solutions[J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 162(1): D20.
- [24] Wu W P, Liu J W, Miao N M, et al. Influence of thiourea on electroless Ni-P films deposited on silicon substrates[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 30: 7717-7724.
- [25] Eliaz N, Gileadi E. Physical electrochemistry: Fundamentals, techniques, and applications[M]. John



- Wiley & Sons, 2019: 321-322.
- [26] Jin G P, Peng X, Ding Y F, et al. Electrodeposition of platinum-nickel alloy nanocomposites on polyaniline-multiwalled carbon nanotubes for carbon monoxide redox[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2009, 13: 967-973.
- [27] Wu W P, Liu J W, Johannes N, et al. Galvanostatic electrodeposition of thin-film Ir-Ni electrocatalyst on copper foam for HER performance in alkaline electrolyte[J]. *Catalysis Letters*, 2020, 150: 1325-1336.
- [28] Pfeifer V, Jones T E, Velasco Vélez J J, et al. The electronic structure of iridium and its oxides[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2016, 48(5): 261-273.
- [29] Zhao G Q, Li P, Cheng N Y, et al. An Ir/Ni(OH)<sub>2</sub> heterostructured electrocatalyst for the oxygen evolution reaction: Breaking the scaling relation, stabilizing iridium (V), and beyond[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(24): 2000872.
- [30] Shervedani R K, Torabi M, Yaghoobi F. Binder-free prickly nickel nanostructured/reduced graphene oxide composite: A highly efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 244: 230-238.
- [31] Bockris J O, Potter E C. The mechanism of the cathodic hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1952, 99(4): 169.
- [32] Chen W F, Wang C H, Sasaki K, et al. Highly active and durable nanostructured molybdenum carbide electrocatalysts for hydrogen production[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(3): 943-951.
- [33] Deng J, Ren P J, Deng D H, et al. Enhanced electron penetration through an ultrathin graphene layer for highly efficient catalysis of the hydrogen evolution reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(7): 2100-2104.
- [34] Li D J, Maiti U N, Lim J, et al. Molybdenum sulfide/N-doped CNT forest hybrid catalysts for high-performance hydrogen evolution reaction[J]. *Nano letters*, 2014, 14(3): 1228-1233.
- [35] Gao M Y, Yang C, Zhang Q B, et al. Electrochemical fabrication of porous Ni-Cu alloy nanosheets with high catalytic activity for hydrogen evolution[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 215: 609-616.
- [36] Fang M, Gao W, Dong G F, et al. Hierarchical NiMo-based 3D electrocatalysts for highly-efficient hydrogen evolution in alkaline conditions[J]. *Nano Energy*, 2016, 27: 247-254.
- [37] Navarro-Flores E, Chong Z W, Omanovic S. Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 226(2): 179-197.
- [38] Ezaki H, Morinaga M, Watanabe S. Hydrogen overpotential for transition metals and alloys, and its interpretation using an electronic model[J]. *Electrochimica Acta*, 1993, 38(4): 557-564.
- [39] Fan C L, Piron D L, Slebo A, et al. Study of electrodeposited nickel - molybdenum, nickel - tungsten, cobalt - molybdenum, and cobalt - tungsten as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1994, 141(2): 382.
- [40] Highfield J G, Claude E, Oguro K. Electrocatalytic synergism in Ni/Mo cathodes for hydrogen evolution in acid medium: A new model[J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 44(16): 2805-2814.
- [41] Angulo A, van der Linde P, Gardeniers H, et al. Influence of bubbles on the energy conversion efficiency of electrochemical reactors[J]. *Joule*, 2020, 4(3): 555-579.