

# 熔盐法制备自支撑 Ni 掺杂 Mo<sub>2</sub>C@CFP 复合电极及电催化析氢性能

章 雷, 黄军同, 胡智辉, 万文俊, 李喜宝, 冯志军, 万里鹰, 陈 智

(南昌航空大学 材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063)

**摘 要:** Mo<sub>2</sub>C 具有类似于 Pt 等贵金属的电子结构和催化特性, 有望替代 Pt 等贵金属成为新型非贵金属析氢催化剂, 但是纯 Mo<sub>2</sub>C 导电性差且氢释放动力学慢。为提高 Mo<sub>2</sub>C 的电催化析氢性能, 本工作采用低温熔盐法在碳纤维纸 (CFP) 基底上制备了自支撑 Mo<sub>2</sub>C 电催化剂, 研究了 Mo 和 MoO<sub>3</sub> 钼源、Ni 和 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 镍源掺杂剂、添加炭黑等因素对合成产物物相、显微形貌和结构、电催化性能的影响。结果表明, 炭黑和 Ni 的引入可以促使 Mo<sub>2</sub>C 晶粒细化以及在表面生成褶皱状结构, 能够提供更多活性位点, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的加入能够使采用 MoO<sub>3</sub> 为钼源合成的 Mo<sub>2</sub>C 的晶粒变成纳米花状结构, 大大提高了其比表面积, 也促进了反应生成的复合电极 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C<sub>CFP</sub> 中的电子转移效率, 表现出最佳的电催化析氢反应 (HER) 活性, 其  $\eta_{10}$  为 117 mV, 塔菲尔斜率低至 73.8 mV dec<sup>-1</sup>。

**关键词:** 熔盐法合成; 碳化钼; 电催化性能; 自支撑电催化剂; Ni 掺杂

**中图分类号:** O643.36

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2022)04-1341-07

相较于石油、天然气等传统化石能源, 氢气作为一种新型能源具有能量转换效率高、清洁和可再生等诸多优点, 被视为化石燃料的理想替代品<sup>[1-5]</sup>。电解水析氢因其简单环保而被认为是可持续产氢最佳途径之一<sup>[6-8]</sup>。在电解水析氢过程中, 需要采用活性高、稳定性好的电催化剂以提高氢气生成效率<sup>[9,10]</sup>。贵金属如 Pt 及其合金被证实具有优异的电催化析氢性能, 然而, 贵金属在地壳中丰度极低导致其价格昂贵, 极大地限制了其在电催化产氢中的应用<sup>[11,12]</sup>。因此, 寻找电催化性能能够与贵金属相媲美的廉价电催化剂成为迫切需求。

过渡金属碳化物不仅造价低廉, 而且得益于碳原子占据过渡金属晶格间隙位置的特殊结构, 过渡金属碳化物在电催化析氢过程中能够表现出与铂金属相类似的电催化性质<sup>[13-15]</sup>。在过渡金属碳化物中, 碳化钼 (Mo<sub>2</sub>C) 具有与铂金属相类似的 d 轨道电子密度、电子表面特性和催化性能, 有望采用过渡金属碳化物来替代贵金属作为电极催化剂<sup>[16-19]</sup>。但是目前制备得到的 Mo<sub>2</sub>C 基电极催化剂仍存在问题: (1) 目前制备得到的 Mo<sub>2</sub>C 多为微纳米的粉体颗粒, 需与全氟磺酸聚合物 (Nafion) 粘结剂混合涂覆在导电基体上, 增加了电阻、覆盖了活

性位点; (2) 与导电基体是物理粘附, 结合力弱, 长期易脱落; (3) 目前商业上可获得的 Mo<sub>2</sub>C 导电性较差且氢释放动力学慢, 活性仍远低于 Pt 族贵金属催化剂, 难以满足工业需求。为了解决以上问题特别是提高 Mo<sub>2</sub>C 基电极的电催化析氢性能, 结合现有的研究成果, 一般采用 3 种方式对材料进行改性: (1) 将催化剂原位生长在碳纳米管、碳纤维等导电基体上形成自支撑结构; (2) 通过将电催化剂材料的晶粒尺寸纳米化或在材料表面形成多孔结构以增加电催化剂的比表面积<sup>[20,21]</sup>; (3) 通过异质掺杂以提高材料表面处的电子交换效率<sup>[22-25]</sup>。

本研究采用低温熔盐法在碳纤维纸 (CFP) 基底上制备了不同的自支撑 Ni 掺杂的 Mo<sub>2</sub>C 电催化剂, 研究了不同钼源 (Mo、MoO<sub>3</sub>)、不同镍源掺杂剂 (Ni、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、添加炭黑等因素对合成产物物相、显微形貌和结构、电催化性能的影响, 探讨了纳米花状 Mo<sub>2</sub>C 薄片的形成机理。

## 1 实 验

本实验选用钼粉 (Mo, 99.5%, 上海麦克林生化科技有限公司)、三氧化钼 (MoO<sub>3</sub>, 99.95%, 上海麦

收稿日期: 2021-04-02

基金项目: 国家自然科学基金 (51862024, 51772140, 51962023); 江西省自然科学基金 (20171ACB21033, 20192ACBL21047)

作者简介: 章 雷, 男, 1996 年生, 硕士生, 南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063, 电话: 0791-83863732, E-mail: 909533938@qq.com

克林生化科技有限公司)为钼源,镍粉(Ni, 99.9%, 上海麦克林生化科技有限公司)、六水合硝酸镍( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 98%, 上海麦克林生化科技有限公司)作为掺杂剂,炭黑(CB, 99.9%, 北京德科金科技有限公司)、碳纤维纸(CFP, HCP030, 上海河森电气有限公司)为碳源,氯化钠( $\text{NaCl}$ , 99.5%, 上海麦克林生化科技有限公司)、氯化钾( $\text{KCl}$ , 99.5%, 上海麦克林生化科技有限公司)为熔盐体系,制备不同的 $\text{Mo}_2\text{C}@CFP$ 复合电极材料。

$\text{Mo}_2\text{C}@CFP$ 复合电极材料的制备过程为:首先称取总质量为 20 g 的等摩尔  $\text{NaCl}$  和  $\text{KCl}$ , 按化学计量比 1:1 称取  $\text{Mo}$  粉和碳纤维纸。将称取得到的  $\text{NaCl}$  和  $\text{KCl}$  同  $\text{Mo}$  粉一起放入研钵中充分研磨后放置于石墨坩埚中。称取得到的碳纤维纸依次浸入 0.1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 质量分数 98%, 上海麦克林生化科技有限公司)、无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , 99.5%, 上海麦克林生化科技有限公司)和蒸馏水中超声 15 min 以去除碳纤维纸表面的杂质和部分胶质,再经过 100 °C/3 h 烘干后放置在上述石墨坩埚中。

将石墨坩埚放入管式炉中,在氩气( $\text{Ar}$ )气氛下,首先采用 10 °C/min 的升温速率从室温升温到 600 °C,然后采用 3 °C/min 的升温速率继续升温到 1000 °C,最后在 1000 °C 温度下保温 3 h,随后随炉冷却到室温,用煮沸的蒸馏水数次清洗反应产物以清洗掉残留在产物中的盐,得到产物,将其标记为  $\text{Mo}_2\text{C}@CFP$ 。为了研究炭黑的影响,在合成  $\text{Mo}_2\text{C}@CFP$  的基础上,在原料中加入与碳纤维纸等质量的炭黑,然后采用相同的制备工艺过程,得到的产物记为  $\text{Mo}_2\text{C}_{CB}@CFP$ 。

在合成  $\text{Mo}_2\text{C}_{CB}@CFP$  催化剂的基础上,在原料中加入 10at%  $\text{Mo}$  的镍粉,然后采用相同的制备工艺合成催化剂,得到的催化剂记为  $\text{Ni-Mo}_2\text{C}_{CB}@CFP$ ;在合成  $\text{Mo}_2\text{C}_{CB}@CFP$  催化剂的基础上,将  $\text{Mo}$  粉更换为与碳源(碳纤维纸和炭黑)化学计量比为 1:7 的  $\text{MoO}_3$ ,经相同制备工艺合成得到的产物记为  $\text{Mo}_2\text{C}_{CBO}@CFP$ ;在合成  $\text{Mo}_2\text{C}_{CBO}@CFP$  催化剂的基础上,在原料中加入 10at%  $\text{Mo}$  的  $\text{Ni}$  粉,采用相同制备工艺合成得到的催化剂记为  $\text{Ni-Mo}_2\text{C}_{CBO}@CFP$ ;在合成  $\text{Mo}_2\text{C}_{CBO}@CFP$  催化剂的基础上,将烘干后的碳纤维纸浸泡在 10 mL 的 3 mol/L  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  溶液中 24 h,并完全干燥后放入石墨坩埚中,采用相同制备工艺合成的产物记为  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-Mo}_2\text{C}_{CBO}@CFP$ 。

通过 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance-A25, 德国 Bruker 公司)对产物进行物相鉴定,选用场发射扫描电镜(FE-SEM, FEI, Nova Nano SEM450)、透

射电镜(TEM, Talos F200X, FEI, USA, 200 kV)以及 X 射线能谱分析仪(EDS, Oxford Instrument INCA 250 X-Max 50)等对产物进行形貌和结构及微区成分分析。

产物电极的电化学性能测试采用三电极系统,电催化产物试样(通过电化学惰性的硅橡胶限定为  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ , 即测试面积为  $1\text{ cm}^2$ )直接用作工作电极,铂片和  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极分别用作对电极和参比电极,0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液为电解液。采用上海辰华 CHI-760e 型电化学工作站通过线性扫描伏安法(LSV, 扫描速率为 2 mV/s, 电压区间为 0~ -0.8 V vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ )、循环伏安法(CV, 扫描的电压区间为 0.1~0.22 V vs RHE(可逆氢电极), 扫描速率为 20~100 mV/s)、电化学交流阻抗测试(EIS, 100 kHz~1 Hz)和计时电位法( $-10\text{ mA cm}^{-2}$ )分别测试所制备产物的电催化析氢性能。采用在不发生法拉第反应的电位区间内进行不同扫描速率的循环伏安测试来分析电极材料的双电层电容,从而可以初步分析材料的活性反应面积大小。所有测得的电位值均已转换为相对可逆氢电极电位( $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} + (0.197 + 0.059\text{ pH})$ ),所有测试数据均已经过 IR 补偿。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相组成

图 1 为不同试样产物的 XRD 图谱。从图中可以看出,  $34.2^\circ$ ,  $37.7^\circ$ ,  $39.6^\circ$ ,  $52.1^\circ$ ,  $61.5^\circ$ ,  $69.5^\circ$ ,  $74.7^\circ$  和  $75.6^\circ$  处的衍射峰分别归属于  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$  (PDF#35-0787) 的(100), (002), (101), (102), (110), (103), (112)和(201)晶面,这说明通过熔盐法合成得到了  $\text{Mo}_2\text{C}$ 。位于  $26.6^\circ$  和  $54.5^\circ$  处的衍射峰与 C 相对应,这表明在合成  $\text{Mo}_2\text{C}$  的同时,碳纤维纸的结构也能够被保留。

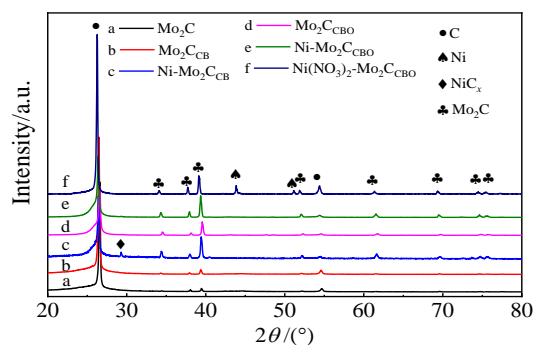


图 1 不同试样的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of different samples

当金属 Mo 粉为钼源时, 对比图 1 中 a 和 b 发现炭黑对于物相组成几乎无影响。在引入炭黑的基础上, Ni 的掺杂则可以促进  $\text{Mo}_2\text{C}$  的生成 (图 1 中 b 和 c),  $29.4^\circ$  处的衍射峰表明在此过程中还会得到少量的  $\text{NiC}_x$ 。而当  $\text{MoO}_3$  为钼源时, 与 Mo 粉作为钼源相比,  $\text{Mo}_2\text{C}$  的衍射峰得到了显著增强 (图 1 中 b 和 d), 这表明  $\text{MoO}_3$  相对于 Mo 粉而言可以提高  $\text{Mo}_2\text{C}$  的合成效率。在此基础上, Ni 的掺杂可以进一步提高  $\text{Mo}_2\text{C}$  的合成量。

与掺杂金属 Ni 所获得的产物相比较, 使用  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  得到产物的 XRD 图谱中能够明显观察到位于  $43.9^\circ$  和  $51.1^\circ$  处的单质 Ni 衍射峰, 这表明得到的产物中具有单质 Ni。同时,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-Mo}_2\text{C}_{\text{CB0}}\text{@CFP}$

的 XRD 图谱中,  $\text{Mo}_2\text{C}$  的衍射峰相对于  $\text{Ni-Mo}_2\text{C}_{\text{CB}}\text{@CFP}$  试样向左偏移, 表明  $\text{Mo}_2\text{C}$  的晶面间距变大, 意味着有部分 Ni 掺杂进入到  $\text{Mo}_2\text{C}$  晶格当中, 这种掺杂可能对电催化剂的 HER 性能有促进作用。

## 2.2 显微形貌

图 2 显示的是不同试样的 SEM 照片。结果表明  $\text{Mo}_2\text{C}$  能够经由熔盐法合成且紧密附着于碳纤维上。当采用 Mo 粉作为钼源, 制备得到的  $\text{Mo}_2\text{C}$  呈现出多边体形态 (图 2a~2f)。炭黑的引入可以细化  $\text{Mo}_2\text{C}$  颗粒 (图 2b, 2e)。当进一步掺杂单质 Ni 时, 可以在  $\text{Mo}_2\text{C}$  的表面找到大量的褶皱结构和细小的  $\text{Mo}_2\text{C}$  枝晶 (图 2c, 2f), 这表明 Ni 的掺杂能够改变  $\text{Mo}_2\text{C}$  的形貌和结构, 从而提供更多活性位点以提高电催化剂的电催化活性<sup>[26]</sup>。

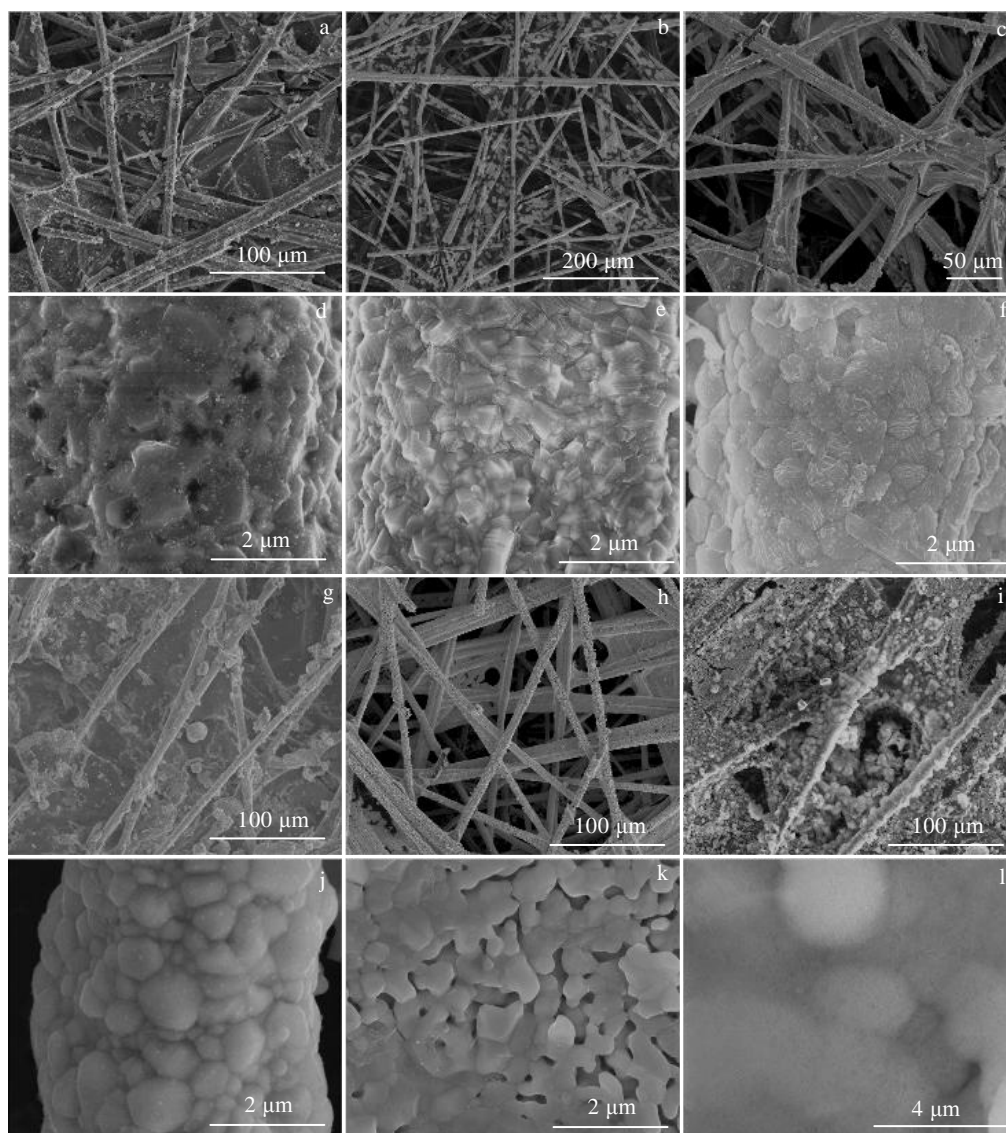


图 2 不同试样的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of different samples: (a, d)  $\text{Mo}_2\text{C}$ @CFP, (b, e)  $\text{Mo}_2\text{C}_{\text{CB}}\text{@CFP}$ , (c, f)  $\text{Ni-Mo}_2\text{C}_{\text{CB}}\text{@CFP}$ , (g, j)  $\text{Mo}_2\text{C}_{\text{CB0}}\text{@CFP}$ , (h, k)  $\text{Ni-Mo}_2\text{C}_{\text{CB0}}\text{@CFP}$ , and (i, l)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-Mo}_2\text{C}_{\text{CB0}}\text{@CFP}$

另一方面, 当采用  $\text{MoO}_3$  作为钼源时, 合成出的  $\text{Mo}_2\text{C}_{\text{CBO}}@\text{CFP}$  的显微结构仍然为多面体结构 (图 2g, 2j), 但表面相对  $\text{Mo}_2\text{C}_{\text{CB}}@\text{CFP}$  更为光滑而不再具有褶皱结构 (图 2e 和 2j)。单质 Ni 的进一步掺杂可以显著减小  $\text{Mo}_2\text{C}$  的晶粒尺寸 (图 2k)。值得注意的是, 使用  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  掺杂时,  $\text{Mo}_2\text{C}$  晶体形貌发生了显著改变, 由原本的颗粒状转变为大量  $\text{Mo}_2\text{C}$  纳米片组合成的纳米花瓣状结构 (图 2l 和图 3a), 这种纳米花状结构可以暴露更多的催化活性位点。

进一步通过 SEM 和 TEM 研究了  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-Mo}_2\text{C}_{\text{CBO}}@\text{CFP}$  试样的显微结构与形貌 (图 3)。图 3a 和 3b 揭示了所具有的独特纳米花结构是由数片  $\text{Mo}_2\text{C}$  纳米片组成的, 在这些组成  $\text{Mo}_2\text{C}$  纳米花的纳米片上, 可以发现 Ni 与  $\text{Mo}_2\text{C}$  毗邻生长, 且 Ni 分布在  $\text{Mo}_2\text{C}$  的边缘 (图 3c)。这种 Ni 与  $\text{Mo}_2\text{C}$  的紧密分布可能促使 Ni 与  $\text{Mo}_2\text{C}$  发生协同作用, 使得 Ni 与  $\text{Mo}_2\text{C}$  之间的电子交换更为高效, 从而可以提高  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-Mo}_2\text{C}_{\text{CBO}}@\text{CFP}$  的电催化活性。通过 EDS 面扫描进一步可以观察到在  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-Mo}_2\text{C}_{\text{CBO}}@\text{CFP}$  试样中, C、Mo、Ni、O 元素在纳米片上均匀分布 (图 3d), 这表明通过熔盐法可以有效合成成分均匀的  $\text{Mo}_2\text{C}$  基电催化剂。

### 2.3 电化学性能分析

图 4 显示的是在 0.5 mol/L 硫酸条件下不同  $\text{Mo}_2\text{C}$  基电催化剂的电化学性能。极化曲线结果表明, 炭黑的引入、钼源种类以及 Ni 的掺杂均对电催化剂的电催化析氢反应 (HER) 性能有显著影响 (图 4a 和表 1)。分

别以碳纤维纸为单一碳源和以金属 Mo 粉作为单一钼源所合成得到的  $\text{Mo}_2\text{C}@\text{CFP}$  的  $\eta_{10}$  (在电流密度为  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  下的过电位) 为 503 mV。在添加炭黑后,  $\text{Mo}_2\text{C}_{\text{CB}}@\text{CFP}$  的电催化活性有所提高, 其  $\eta_{10}$  为 452 mV, 这是因为炭黑的加入可以促使  $\text{Mo}_2\text{C}$  颗粒表面出现褶皱结构, 增加了活性位点。与  $\text{Mo}_2\text{C}_{\text{CB}}@\text{CFP}$  相比,  $\text{Ni-Mo}_2\text{C}_{\text{CB}}@\text{CFP}$  的  $\eta_{10}$  仅为 120 mV。这种电化学性能的提升主要是因为, Ni 的掺杂一方面不仅可以促进  $\text{Mo}_2\text{C}$  的生成, 还可以减小生成的  $\text{Mo}_2\text{C}$  晶粒尺寸, 从而提高了电催化剂的比表面积; 另一方面, Ni 的引入使得  $\text{Mo}_2\text{C}$  晶粒表面生成了更多褶皱结构, 暴露出了更多活性位点, 使得电子交换更为高效。在钼源为  $\text{MoO}_3$  的情况下,  $\text{Mo}_2\text{C}_{\text{CBO}}@\text{CFP}$  的  $\eta_{10}$  仅为 308 mV, 相对  $\text{Mo}_2\text{C}_{\text{CB}}@\text{CFP}$  (452 mV) 大幅减少, 这是由于  $\text{MoO}_3$  可以促进  $\text{Mo}_2\text{C}$  颗粒的形成, 从而提高其析氢性能, 这与 XRD 的测试结果相吻合。与 Mo 粉为钼源时的情况相一致, 由于 Ni 的掺杂减小了  $\text{Mo}_2\text{C}$  晶粒尺寸,  $\text{Ni-Mo}_2\text{C}_{\text{CBO}}@\text{CFP}$  的  $\eta_{10}$  (232 mV) 小于  $\text{Mo}_2\text{C}_{\text{CBO}}@\text{CFP}$  的值。尽管如此,  $\text{Ni-Mo}_2\text{C}_{\text{CBO}}@\text{CFP}$  的性能表现却低于  $\text{Ni-Mo}_2\text{C}_{\text{CB}}@\text{CFP}$  (120 mV), 这主要是因为  $\text{Ni-Mo}_2\text{C}_{\text{CBO}}@\text{CFP}$  相对于  $\text{Ni-Mo}_2\text{C}_{\text{CB}}@\text{CFP}$  更为光滑, 缺失的褶皱结构可能致使其活性位点数量不如  $\text{Ni-Mo}_2\text{C}_{\text{CB}}@\text{CFP}$ , 这与 SEM 的测试结果是一致的。进一步地, 当 Ni 的掺杂形式从单质 Ni 变为  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  时,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-Mo}_2\text{C}_{\text{CBO}}@\text{CFP}$  具有最佳的电催化性能, 其  $\eta_{10}$  仅为 117 mV, 这主要得益于  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  能够促使

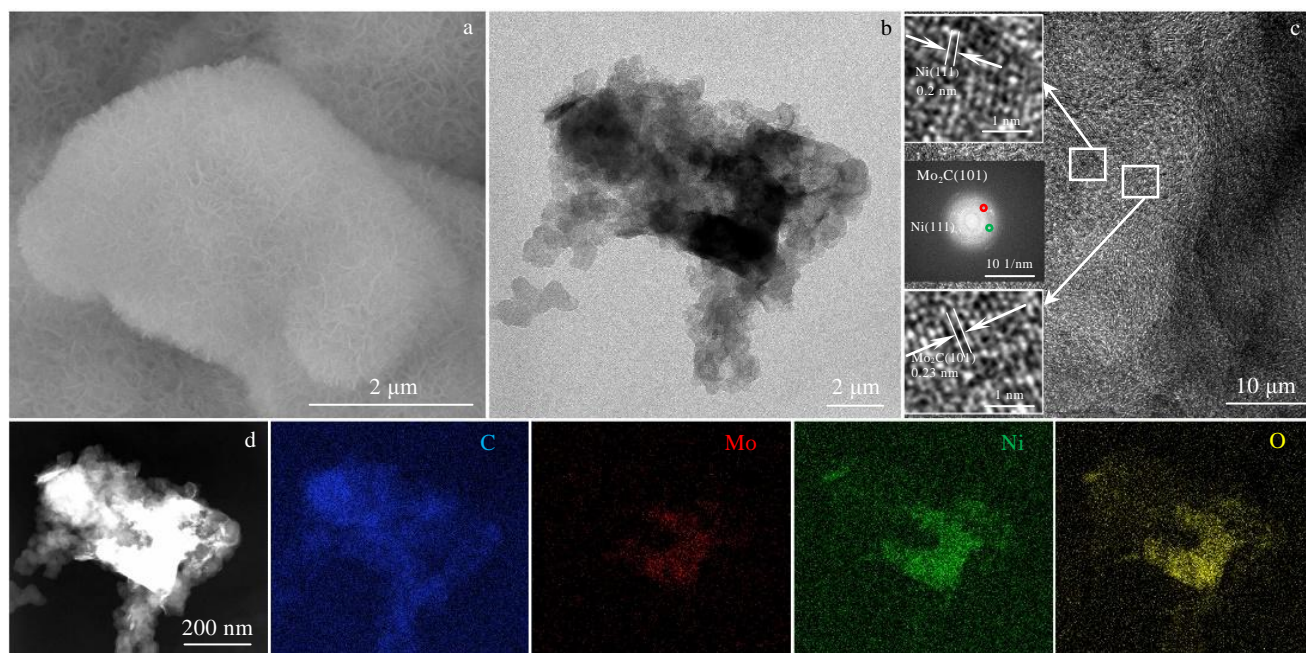


图 3  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-Mo}_2\text{C}_{\text{CBO}}@\text{CFP}$  的 SEM, TEM, HRTEM 像和纳米片的 EDS 面扫描

Fig.3 SEM (a), TEM (b), HRTEM (c) images and EDS mappings (d) of  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-Mo}_2\text{C}_{\text{CBO}}@\text{CFP}$

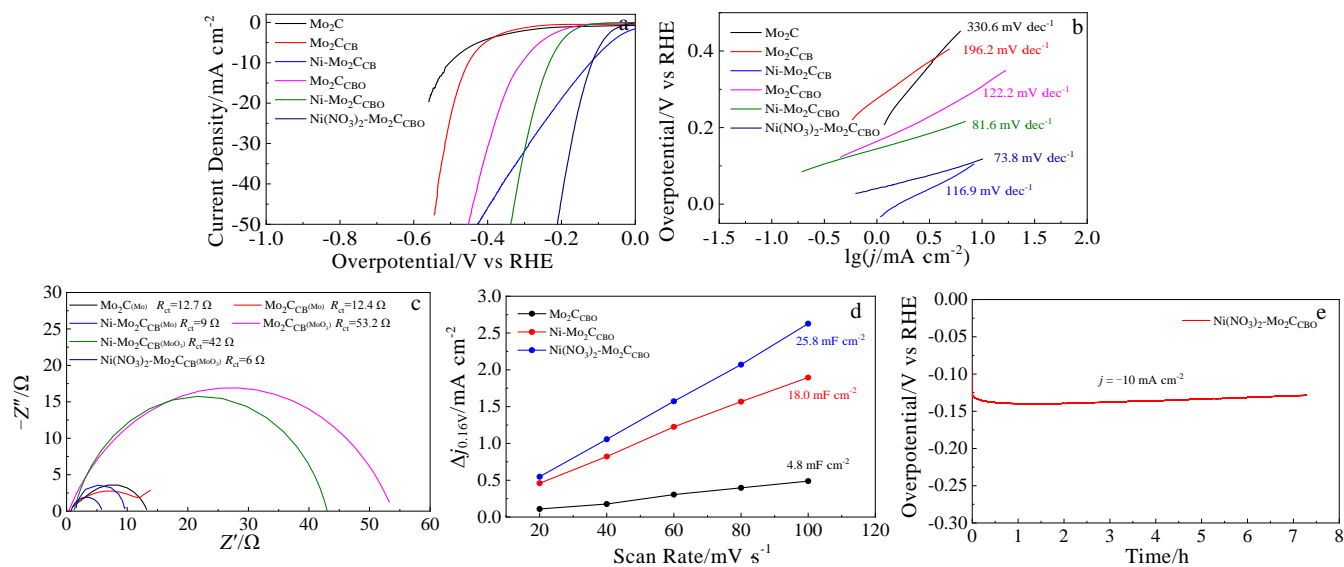
图4 0.5 mol/L 硫酸条件下不同 Mo<sub>2</sub>C 基电催化剂的电化学性能

Fig.4 Electrochemical performance of different Mo<sub>2</sub>C based electrocatalysts in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution: (a) polarization curves of HER, (b) Tafel plots, (c) Nyquist plots, (d) double layer capacitance value at different scan rates, and (e) constant overpotential curve of Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C<sub>CFP</sub> under a current density of 10 mA cm<sup>-2</sup>

表1 Mo<sub>2</sub>C 基电催化剂在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的 HER 性能参数

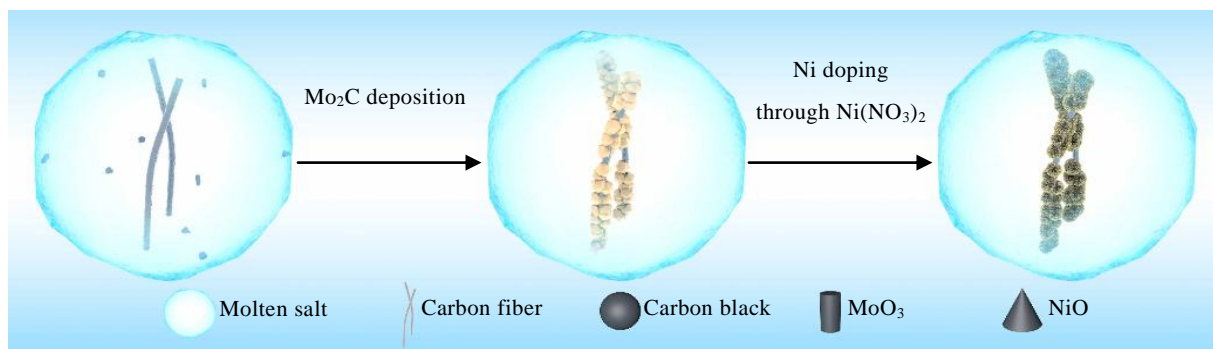
Table 1 HER parameters of Mo <sub>2</sub> C based electrocatalysts in 0.5 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> solution			
Catalyst	$\eta_{10}/\text{mV}$	Tafel slop/ $\text{mV dec}^{-1}$	$R_{ct}/\Omega$
Mo <sub>2</sub> C@CFP	503	330.6	12.7
Mo <sub>2</sub> C <sub>CB</sub> @CFP	452	196.2	12.4
Ni-Mo <sub>2</sub> C <sub>CB</sub> @CFP	120	116.9	9
Mo <sub>2</sub> C <sub>CBO</sub> @CFP	308	122.2	53.2
Ni-Mo <sub>2</sub> C <sub>CBO</sub> @CFP	232	81.6	42
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Mo <sub>2</sub> C <sub>CBO</sub> @CFP	117	73.8	6

颗粒状的 Mo<sub>2</sub>C 转变为纳米花状, 使得活性位点增多, 纳米花状的结构也能够促进氢气在 Mo<sub>2</sub>C 表面的合成与释放。

Tafel 斜率进一步揭示了 Mo<sub>2</sub>C 基电催化剂的 HER 反应动力学和反应机理<sup>[27,28]</sup> (图 4b)。当采用 Mo 粉为钼源时, Mo<sub>2</sub>C@CFP、Mo<sub>2</sub>C<sub>CB</sub>@CFP、Ni-Mo<sub>2</sub>C<sub>CB</sub>@CFP 的 Tafel 斜率依次减小, 分别为 330.6、196.2、116.9 mV dec<sup>-1</sup>。其中, Ni-Mo<sub>2</sub>C<sub>CB</sub>@CFP 的 Tafel 斜率处于 40~120 mV dec<sup>-1</sup> 之间, 这意味着其动力学机制为 Volmer-Heyrovsky 机制。当钼源更换为 MoO<sub>3</sub> 时, 采用熔盐法制备得到的 Mo<sub>2</sub>C<sub>CBO</sub>@CFP, Ni-Mo<sub>2</sub>C<sub>CBO</sub>@CFP 和 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C<sub>CBO</sub>@CFP 分别具有 122.2、81.6、73.8 mV dec<sup>-1</sup> 的 Tafel 斜率。其中 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C<sub>CBO</sub>

@CFP 具有最低的 Tafel 斜率, 仅为 73.8 mV dec<sup>-1</sup>, 这意味着其所需要的过电位在提高相同的电流密度下要更小, 更容易产氢。其具有的 73.8 mV dec<sup>-1</sup> 的 Tafel 斜率也揭示了 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C<sub>CBO</sub>@CFP 在产氢过程中遵循 Volmer-Heyrovsky 动力学机制。

Nyquist 图表明 Ni-Mo<sub>2</sub>C<sub>CB</sub>@CFP 和 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C<sub>CBO</sub>@CFP 具有较高的电子转移速率和更高的电催化析氢能力 (图 4c)。当采用 Mo 粉为钼源时, 制备得到的 Mo<sub>2</sub>C@CFP 具有 12.7 Ω 的电阻值; 炭黑的引入能够使电催化剂的电阻值降低, Mo<sub>2</sub>C<sub>CB</sub>@CFP 所具有的电阻值为 12.4 Ω; 在 Mo<sub>2</sub>C<sub>CB</sub>@CFP 的基础上, Ni 的进一步掺杂能够极大降低电催化剂的电阻值, Ni-Mo<sub>2</sub>C<sub>CB</sub>@CFP 表现出了低至 9 Ω 的电阻值, 这意味着其电子转移效率相对于其他以 Mo 粉作为钼源的 Mo<sub>2</sub>C 基电催化剂要高得多。在钼源更换为 MoO<sub>3</sub> 的情况下, Mo<sub>2</sub>C<sub>CBO</sub>@CFP, Ni-Mo<sub>2</sub>C<sub>CBO</sub>@CFP 和 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C<sub>CBO</sub>@CFP 的电阻值也是呈现依次减少的趋势, 分别为 53.2、42 和 6 Ω。其中, Ni-Mo<sub>2</sub>C<sub>CBO</sub>@CFP 电阻值的减小是由于 Ni 的掺杂使得 Mo<sub>2</sub>C 的晶粒得到了细化, 表现出具有更强的电子转移效率; 而将 Ni 元素的掺杂形式由单质 Ni 改变为 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 则可以促使 Mo<sub>2</sub>C 晶粒由多面体状转变为纳米花状, 增大了 Mo<sub>2</sub>C 晶粒的比表面积, 因此 Ni-Mo<sub>2</sub>C<sub>CBO</sub>@CFP 的电子转移效率和析氢性能得到了显著提高。

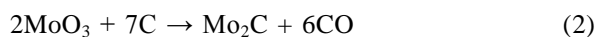
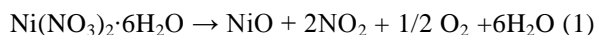
图 5 纳米花状  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-Mo}_2\text{C}_{\text{CBO}}\text{@CFP}$  的形成机理示意图Fig.5 Schematic diagram of nanoflower-like  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-Mo}_2\text{C}_{\text{CBO}}\text{@CFP}$  synthesis process

不同扫描速率的循环伏安测试结果分析得到的试样材料的双电层电容（电流密度与扫描速率所形成曲线经拟合后得到的直线斜率）如图 4d 所示。未添加 Ni 的试样  $\text{Mo}_2\text{C}_{\text{CBO}}$  的双电层电容值为  $4.8 \text{ mF cm}^{-2}$ ，而在原料中加入 10at% Mo 金属 Ni 后， $\text{Ni-Mo}_2\text{C}_{\text{CBO}}$  的双电层电容得到显著提高（ $18 \text{ mF cm}^{-2}$ ）；以  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  的形式引入 Ni 元素能够促使多面体状的  $\text{Mo}_2\text{C}$  颗粒转变为纳米花状，这一形状的改变能够极大增加电催化剂的比表面积，其双电层电容相较于  $\text{Mo}_2\text{C}_{\text{CBO}}$  增加了超过 4 倍（ $25.8 \text{ mF cm}^{-2}$ ），具有更优的电催化性能。

稳定性测试表明  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-Mo}_2\text{C}_{\text{CBO}}\text{@CFP}$  具有优异的耐久性（图 4e）。在  $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液中，当保持电流密度为  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  时， $\text{Ni-Mo}_2\text{C}_{\text{CBO}}\text{@CFP}$  在连续 7.5 h 下的过电位没有出现明显波动和升高。这表明  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-Mo}_2\text{C}_{\text{CBO}}\text{@CFP}$  可以在酸性条件下长时间参与反应而基本不发生性能衰减。

#### 2.4 纳米花状 $\text{Mo}_2\text{C}$ 结构的形成机理

从上述 SEM 和 TEM 结果可以看出，采用  $\text{MoO}_3$  为钼源，添加炭黑并在  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  的作用下，通过熔盐法在碳纤维纸上能够形成由纳米片状  $\text{Mo}_2\text{C}$  组合而成的纳米花状结构，在此，作者对其形成机理进行分析，并绘制了形成机理示意图（见图 5）。在升温过程中， $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  在熔盐体系中先分解为 NiO，在熔盐的流动作用下，NiO 与  $\text{MoO}_3$ 、炭黑（CB）一齐被输送至碳纤维的表面，并进一步在碳纤维表面形成多面体状的  $\text{Mo}_2\text{C}$  晶粒（图 2g, 2j）。而后，NiO 将被反应过程中释放的 CO 气体还原成 Ni 并进一步掺杂进入  $\text{Mo}_2\text{C}$  中，并释放出大量气体  $\text{CO}_2$ ，使得多面体状的  $\text{Mo}_2\text{C}$  晶粒的形貌发生变化，成为纳米花状的结构。上述反应过程可能遵循下列的反应方程式：



### 3 结 论

1) 分别以金属钼粉和  $\text{MoO}_3$  为钼源，添加适量的炭黑，并分别以 Ni 和  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  作为催化剂，通过熔盐法成功地在碳纤维纸（CFP）上原位合成了一系列  $\text{Mo}_2\text{C}@CFP$  基复合自支撑电催化材料。

2) 炭黑和 Ni 的引入可以促使  $\text{Mo}_2\text{C}$  晶粒细化以及在表面生成褶皱状结构，能够提供更多活性位点，从而改善电催化材料的 HER 性能。

3)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  的加入使反应过程中产生气相促使  $\text{Mo}_2\text{C}$  的晶粒变成纳米花状结构，大大提高了其比表面积，也促进了反应生成的复合电极  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-Mo}_2\text{C}_{\text{CBO}}\text{@CFP}$  中的电子转移效率，表现出最佳的 HER 活性，其  $\eta_{10}$  为 117 mV，塔菲尔斜率低至  $73.8 \text{ mV dec}^{-1}$ 。

#### 参考文献 References

- [1] Wang Gui(王 贵), Tang Yiping(唐谊平), Cao Huazhen(曹华珍) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(12): 4230
- [2] Chen Jing(陈 静), Lian Lixian(连利仙), Liu Ying(刘 颖) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(10): 3088
- [3] Cabán-Acevedo M, Stone M L, Schmidt J R *et al. Nature Materials*[J], 2015, 14(12): 1245
- [4] Zhao Dandan(赵丹丹), Zhang Nan(张 楠), Bu Lingzheng(卜令正) *et al. Journal of Electrochemistry*(电化学)[J], 2018, 24(5): 455
- [5] Hua Shixin(滑世新), Qu dan(曲 丹), An Li(安 丽) *et al. Chinese Journal of Catalysis*(催化学报)[J], 2017, 38(6): 1028
- [6] Xiao P, Sk M A, Thia L *et al. Energy & Environmental Science*[J], 2014, 7(8): 2624

- [7] Morales-guio C G, Stern L A, Hu X L. *Chemical Society Reviews*[J], 2014, 43(18): 6555
- [8] Wu H B, Xia B Y, Yu L *et al. Nature Communications*[J], 2015, 6: 6512
- [9] Lin L X, Sherrell P, Liu Y Q *et al. Advanced Energy Materials*[J], 2020, 10(16): 2 070 074
- [10] Wang J H, Cui W, Liu Q *et al. Advanced Materials*[J], 2016, 28(2): 215
- [11] Garcia-Esparza A T, Cha D, Ou Y W *et al. Chem Sus Energy Mater*[J], 2013, 6(1): 168
- [12] Duan J, Chen S, Jaroniec M *et al. ACS Catalysis*[J], 2015, 5(9): 5207
- [13] Zhong Y, Xia X H, Shi F *et al. Advanced Science*[J], 2016, 3(5): 1 500 286
- [14] Seh Z W, Fredrickson K D, Anasori B *et al. ACS Energy Letters*[J], 2016, 1(3): 589
- [15] Wang S P, Wang J, Zhu M L *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2015, 137(50): 15 753
- [16] He C Y, Tao J Z. *Chemical Communications*[J], 2015, 51(39): 8323
- [17] Miao M, Pan J, He T *et al. Chemistry A European Journal*[J], 2017, 23(46): 10 947
- [18] Ge C J, Jiang P, Cui W *et al. Electrochimica Acta*[J], 2014, 134: 182
- [19] Hu Z H, Huang J T, Luo Y *et al. Electrochimica Acta*[J], 2019, 319: 293
- [20] Jing S Y, Zhang L S, Luo L *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2018, 224: 533
- [21] Yang J, Zhang F J, Wang X *et al. Angewandte Chemie International Edition*[J], 2016, 55(41): 12 854
- [22] Ouyang T, Chen A N, He Z Z *et al. Chemical Communications*[J], 2018, 54: 9901
- [23] Xiong K, Li L, Zhang L *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(5): 1863
- [24] Yu F Y, Gao Y, Lang Z L *et al. Nanoscale*[J], 2018, 10(13): 6080
- [25] Jaksic M M. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2001, 26(6): 559
- [26] Li M X, Zhu Y, Wang H Y *et al. Advanced Energy Materials* [J], 2019, 9(10): 1 803 185
- [27] Vilekar S A, Fishtik I, Datta R. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2010, 157(7): 1040
- [28] Lačnjevac U Č, Jović B M, Jović V D *et al. Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2012, 677-680: 31

## Electrocatalytic Hydrogen Evolution Performance of Self-Supporting Ni-Doped Mo<sub>2</sub>C@CFP Electrode Prepared by Molten Salt Method

Zhang Lei, Huang Juntong, Hu Zhihui, Wan Wenjun, Li Xibao, Feng Zhijun, Wan Liying, Chen Zhi

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

**Abstract:** Mo<sub>2</sub>C possesses the electronic structure and catalytic properties similar to those of Pt-like noble metals, and thus it is suggested to be an encouraging non-noble metal electrocatalysts substitute to the noble metals. However, pure Mo<sub>2</sub>C has poor conductivity and slow hydrogen release kinetics. In order to improve the electrocatalytic hydrogen evolution performance of Mo<sub>2</sub>C, this work employed a low-temperature molten salt method to prepare several self-supporting Mo<sub>2</sub>C electrocatalysts on carbon fiber paper (CFP). The effects of molybdenum sources (Mo, MoO<sub>3</sub>), nickel sources (Ni, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) and carbon black on the phase, microstructure/morphology and electrocatalytic performance of the synthesized product were investigated. The results show that the introduction of carbon black and Ni can promote the refinement of Mo<sub>2</sub>C grains and the formation of wrinkled structure on its surface, thus providing more active sites. When using MoO<sub>3</sub> as molybdenum source, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> makes the morphology of Mo<sub>2</sub>C transforming from granular to flower-like, which greatly increases its specific surface area, and also promotes the electron transfer efficiency in the synthesized Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C<sub>CFP</sub>@CFP composite electrode. This composite electrode shows the best HER activity, with the smallest  $\eta_{10}$  of 117 mV and the lowest Tafel slope of 73.8 mV dec<sup>-1</sup>.

**Key words:** molten salt method synthesis; molybdenum carbide; electrocatalytic performance; self-supporting electrocatalyst; Ni doping

Corresponding author: Huang Juntong, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, Tel: 0086-791-83863732, E-mail: huangjt@nchu.edu.cn