

氮掺杂多孔碳化钼纳米棒的制备及在酸碱条件下的析氢性能

王乙童^{1#}, 曹圆圆^{1#}, 周丽娜³, 叶荣榕¹, 李 娣¹, 刘芯辛¹,
郭 彪¹, 周丽景¹, 赵 震^{1,2}

(1. 沈阳师范大学化学化工学院, 能源与环境催化研究所, 沈阳 110034;

2. 中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249; 3. 中核工程咨询有限公司, 北京 100032)

摘要 电解水制氢技术凭借资源可再生性、产物零碳排放及高纯度氢气产出等优势, 被视为绿氢规模化生产的理想途径. 作为电解水反应的核心半反应, 析氢反应(HER)的动力学迟缓特性制约了其能量转换效率. 因此, 开发兼具高活性与稳定性的析氢电催化剂是推动该技术实用化的关键挑战. 本文通过调控碳化温度与葡萄糖含量等关键合成参数, 制备了具有多孔结构的氮掺杂碳化钼纳米棒催化剂. 采用X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、氮气吸附-脱附实验、拉曼光谱(Raman)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)等表征手段, 揭示了产物的物相组成、化学态分布及微观形貌特征. 电化学性能测试结果表明, 在0.5 mol/L H₂SO₄与1 mol/L KOH中, 该催化剂达到10 mA/cm²电流密度时过电势分别为161和118 mV; 在酸性条件下可于10 mA/cm²恒电流密度下连续稳定运行200 h, 而在碱性条件下同样电流密度的稳定性测试时长可达120 h.

关键词 碳化钼; 纳米棒; 水裂解; 析氢反应

中图分类号 O646

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250095

Synthesis of Nitrogen-doped Porous Molybdenum Carbide Nanorods and Their Electrocatalytic Hydrogen Evolution Performance in Acidic and Alkaline Media

WANG Yitong^{1#}, CAO Yuanyuan^{1#}, ZHOU Lina³, YE Rongrong¹, LI Di¹,
LIU Xinxin¹, GUO Biao¹, ZHOU Lijing^{1*}, ZHAO Zhen^{1,2*}

(1. Institute of Catalysis for Energy and Environment, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China;

2. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

3. China Nuclear Engineering Consulting Co., Ltd., Beijing 100032, China)

Abstract Water electrolysis for hydrogen production has been recognized as an ideal pathway toward scalable green hydrogen manufacturing, owing to its renewable feedstock utilization, zero carbon emission byproducts, and

收稿日期: 2025-04-02. 网络首发日期: 2025-05-28.

联系人简介: 周丽景, 女, 博士, 副教授, 主要从事电解水制氢领域的研究. E-mail: zlj9333@163.com

赵 震, 男, 博士, 教授, 主要从事环境催化、稀土催化、石油炼制与化工催化及催化新材料等方面的研究.

E-mail: zhenzhao@cup.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22102108, 22202135)、辽宁省属本科高校基本科研业务费专项(批准号: LJ212410166075, LJ212410166025)和辽宁省教育厅科学研究经费(批准号: LQN202004)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.22102108, 22202135), the Fundamental Research Funds for Liaoning Universities, China(Nos.LJ212410166075, LJ212410166025) and the Youth Foundation of the Education Department of Liaoning Province, China (No.LQN202004).

共同第一作者.

high-purity hydrogen output. As the pivotal half-reaction in water splitting, the hydrogen evolution reaction (HER) suffers from sluggish kinetics that fundamentally limits energy conversion efficiency. Consequently, developing HER electrocatalysts with combined high activity and operational stability remains a critical challenge for practical implementation. In this work, nitrogen-doped molybdenum carbide nanorods with hierarchical porous structures were synthesized by precisely regulating key synthesis parameters, including carbonization temperature and glucose content. Their phase composition, chemical state distribution, and morphological features were characterized *via* X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), nitrogen adsorption-desorption, Raman spectroscopy, scanning electron microscope (SEM), and transmission electron microscope (TEM). Electrochemical evaluations demonstrated that the optimized catalyst requires low overpotentials of merely 161 and 118 mV to achieve a current density of 10 mA/cm² in 0.5 mol/L H₂SO₄ and 1 mol/L KOH, respectively. Remarkably, it exhibits exceptional operational stability, sustaining continuous HER operation for 200 h at 10 mA/cm² in acidic media and 120 h under identical current density in alkaline condition.

Keywords Molybdenum carbide; Nanorods; Water splitting; Hydrogen evolution reaction

氢能作为具有发展潜力的二次能源载体, 凭借其来源多样性、高能量密度(142 MJ/kg)、可存储性以及清洁无污染等优势, 已成为全球能源转型战略中的关键候选者^[1-4]. 传统制氢工艺主要依赖于化石燃料的蒸汽重整和气化技术, 然而这类方法在生产过程中会产生大量的二氧化碳, 其环境成本难以满足碳中和要求^[5]. 相较之下, 基于可再生能源驱动的电解水制氢技术展现出显著的优势. 该技术以水为原料, 利用光伏、风电等清洁电力实现水分子解离, 全程无温室气体排放, 且产物氢气纯度可达99.99%以上, 因而被公认为最具可持续发展潜力的绿氢制备方案^[6-10]. 析氢反应(HER)作为电解水制氢技术的核心环节, 其动力学性能的优化对于提高能量转换效率具有至关重要的作用. 因此, 研发高效且稳定的阴极析氢催化剂, 以进一步提升电解水制氢的效率, 显得尤为迫切和重要^[11,12]. 尽管铂基催化剂在HER过程中展现出优异的催化活性, 但其地球丰度低导致的高昂成本严重阻碍了规模化应用. 因此, 研发兼具高催化效率、优异稳定性且成本低廉的非贵金属催化剂, 已成为突破电解水制氢技术商业化瓶颈的关键研究方向^[13-15].

过渡金属碳化物(TMCs)因其高导电性、优异的机械性能及热稳定性等特性, 在能源催化领域占据重要地位^[16]. 尤其是Mo₂C因其类铂d带电子结构特征、高载流子迁移率以及突出的水分子解离能力, 在HER催化剂设计中展现出替代贵金属的潜力, 已成为近年的研究热点^[17,18]. 然而, 从催化剂结构设计角度分析, Mo₂C基催化剂仍存在若干关键性缺陷. 在高温碳化还原合成过程中, 材料易因烧结效应引发孔结构坍塌, 导致比表面积显著降低, 严重制约活性位点暴露度与传质效率. 鉴于此, 多孔纳米棒材料因其独特的多孔一维结构, 在HER中展现出多重优势: (1) 多孔结构可同步实现高比表面积与丰富的活性位点分布, 促使其与反应物充分接触, 增强氢吸附与反应活性; (2) 一维结构构建的定向导电网络可降低电荷转移阻抗, 缩短质子传输路径与加速氢气气泡脱附, 有效提高HER活性^[19-21]. 此外, 杂原子掺杂作为电子结构调控的有效策略, 在过渡金属碳化物改性领域展现出独特的优势. 在本征态调控方面, 通过在碳化钼晶格中引入氮、磷、硫、硼等异质原子, 可有效重构钼活性中心的电子云分布^[22]. 这种局域电子态调控策略在维持基体材料本征特性的前提下, 通过调整宿主原子配位环境的电荷密度分布, 实现活性位点的可控构筑. 进一步的理论计算结果表明, 掺杂原子的电负性差异可诱导晶格产生定向电荷转移, 形成有利于氢吸附/脱附的电子结构($\Delta G_{H^*} \approx 0$)^[23-26]. Yuan等^[27]通过密度泛函理论(DFT)计算, 揭示了硫原子的引入诱导钼活性中心d带中心下移, 有效削弱Mo—H键结合强度, 将氢吸附能垒降低至-0.037 eV. 实验结果显示, 经硫修饰的Mo₂C纳米片在0.5 mol/L H₂SO₄电解液中表现出显著增强的HER性能, 其达到10 mA/cm²电流密度时所需过电势仅为117 mV, 较未修饰体系(255 mV)降低54.1%. 动力学分析结果显示, Tafel斜率由对照组的122.7 mV/dec降至57.1 mV/dec, 证实硫修饰有效优化了Volmer-Heyrovsky反应路径. Hu等^[28]通过氮掺杂与多孔结构协同调控策略, 成功构建了N-Mo₂C@C复合电催化剂. 研究表明, 该材料通过氮原子掺杂优化Mo₂C的电子结构, 结合多孔

载体提升活性位点暴露度,在1.0 mol/L KOH电解液中展现出优异的析氢性能,其达到10 mA/cm²电流密度时的过电势仅为72 mV, Tafel斜率为54.3 mV/dec,证实氮掺杂有效加速了碱性条件下的水解离动力学过程。然而,现有Mo₂C基催化剂的研究主要聚焦于单一pH环境(酸性或碱性),其在宽pH范围内的普适性催化性能仍存在不足,这一局限性严重制约了其在实际条件下的应用潜力。

本文采用四水合钼酸铵(兼具钼源与氮源功能)与葡萄糖碳源的协同体系,通过水热自组装耦合可控碳化策略,成功构建了超薄碳壳包覆的氮掺杂Mo₂C多孔纳米棒,对其物相组成,化学态分布及微观形貌进行了表征,并研究了其在酸碱条件下的析氢性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四水合钼酸铵[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O]、葡萄糖(C₆H₁₂O₆·H₂O)和异丙醇(C₃H₈O),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;浓硝酸(HNO₃),分析纯,西陇科学股份有限公司;无水乙醇(C₂H₅OH),分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;全氟化树脂溶液(Nafion, 5%,质量分数),西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司。

CHI660E电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;Ultima IV型X射线衍射仪(XRD),日本Rigaku公司;ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪(XPS),赛默飞世尔科技有限公司;Gemini SEM 300型扫描电子显微镜(SEM),德国ZEISS公司;Talos F200X G2型透射电子显微镜(TEM),美国FEI公司;LabRAM HR Evo型共聚焦拉曼光谱仪,Horiba堀场(中国)贸易有限公司;TriStar II3020型介孔物理吸附仪,美国麦克仪器公司;STA449型同步热分析仪,德国耐驰仪器公司。

1.2 材料的制备

1.2.1 MoO₃前躯体的合成 参照文献[29]方法合成MoO₃前躯体。将0.7 g四水合钼酸铵溶解于20 mL浓硝酸和水的混合溶液(浓硝酸和水体积比为1:5)中。随后将混合溶液转移至50 mL聚四氟乙烯为内衬的不锈钢水热反应釜中,在200 °C恒温条件下持续反应20 h。待反应体系自然冷却至室温后,通过离心收集白色沉淀产物。经去离子水与乙醇各洗涤3次,随后在70 °C干燥箱中干燥12 h,最终获得MoO₃前躯体。

1.2.2 N掺杂Mo₂C催化剂的合成 将0.5 g MoO₃纳米棒与1.0 g葡萄糖放于玛瑙研钵中机械研磨30 min实现均匀混合,然后将混合粉末转移至氧化铝瓷舟后置入管式炉内,在高纯氩气气氛下以5 °C/min升温速率升温至800 °C并恒温碳化2 h。待自然冷却至室温后获得黑色产物,记为N-Mo₂C-800-1.0,其中800为碳化温度,1.0为葡萄糖用量。

不同碳化温度对比样品的合成步骤与N-Mo₂C-800一致,仅将碳化温度分别调整为700和900 °C,分别命名为N-MoO₂/Mo₂C-700-1.0和N-Mo₂C-900-1.0。

不同葡萄糖添加量对比样品的合成步骤与N-Mo₂C-800-1.0类似,主要区别在于葡萄糖的用量分别调整为0.1, 0.5和2.0 g,产物分别命名为N-MoO₂-0.1, N-Mo/MoO₂-0.5和N-Mo₂C-2.0。需特别说明的是,N-Mo₂C-800-1.0材料中葡萄糖添加量为1.0 g。

1.3 电催化性能测试

采用标准三电极体系在室温条件下进行电化学性能测试。电解液分别为0.5 mol/L H₂SO₄和1.0 mol/L KOH,石墨棒作为对电极,酸性体系采用饱和甘汞电极作为参比电极,碱性体系使用Hg/HgO作为参比电极。

工作电极的制备:将3 mg催化剂粉末与200 μL异丙醇混合,经30 min超声处理形成均匀分散的悬浮液。随后使用移液枪移取2.5 μL悬浮液并均匀滴涂于玻碳电极表面(负载量0.5 mg/cm²),在室温下自然干燥形成催化层。最后涂覆2 μL Nafion/异丙醇混合溶液(体积比1:20),经二次干燥后形成完整的界面结构。

线性扫描伏安曲线(LSV)测试扫描速率为5 mV/s,电催化活性表面积(ESCA)通过双电层电

容(C_{dl})表征, 选取不同扫描速率区间进行循环伏安测试(CV), 并在非法拉第电位区间计算 C_{dl} . 电化学阻抗谱(EIS)在 $1\sim 10^6$ Hz 频率范围采集数据. 稳定性评估采用恒电流法, 即 10 mA/cm^2 持续 200 h 或 120 h .

2 结果与讨论

2.1 前驱体的表征

图1(A)为 MoO_3 前驱体的XRD谱图. 可见, 样品在 $2\theta=12.8^\circ, 23.4^\circ, 25.7^\circ, 27.3^\circ, 33.8^\circ, 35.5^\circ$ 和 39.1° 处出现特征衍射峰, 分别对应正交相 MoO_3 (JCPDS No. 97-064-4058)的(200), (101), (400), (210), (111), (410)及(600)晶面衍射. 所有衍射峰位均与标准卡片完美匹配, 且未检测到杂质相衍射信号, 表明产物具有单一相结构. 图1(B)为 MoO_3 前驱体的IR光谱图, 3430 cm^{-1} 处的宽谱带可归属为表面吸附水分子的O—H伸缩振动. 在指纹区观测到3个特征振动模式: 557 cm^{-1} (Mo—O—Mo对称伸缩振动)、 881 cm^{-1} (Mo=O对称伸缩振动)及 995 cm^{-1} (Mo=O非对称伸缩振动), 这些特征峰与正交 MoO_3 的标准振动模式高度一致^[30,31]. 尤为关键的是, 在 1633 cm^{-1} 处出现的特征吸收峰可归属为 NH_4^+ 中N—H键的面内弯曲振动, 该振动模式的检测为前驱体中 NH_4^+ 离子的稳定存在提供了直接光谱证据^[32].

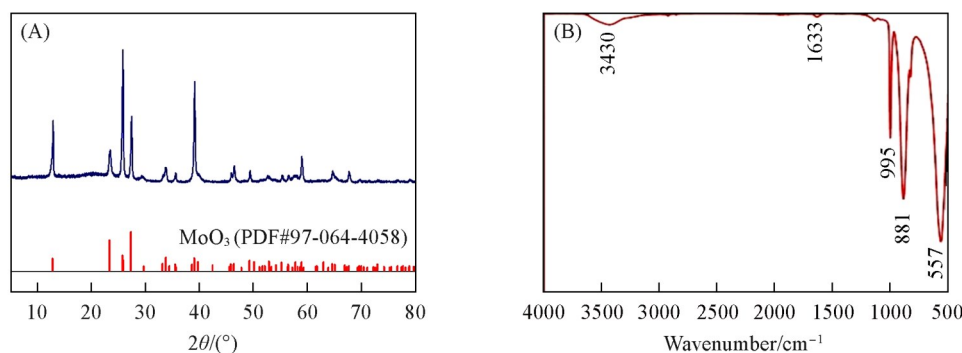


Fig. 1 XRD pattern(A) and IR spectrum(B) of MoO_3

采用XPS分析了 MoO_3 的表面化学组成及元素价态分布. Mo_{3d} 高分辨谱呈现典型双峰结构, 其中主峰位于 232.40 eV ($3d_{5/2}$)和 235.53 eV ($3d_{3/2}$), 次峰信号出现在 232.90 与 236.32 eV , 都可归属为 Mo^{6+} 特征分裂峰[图2(A)], 表明存在两种环境的 MoO_3 晶体^[33]. 而在 O_{1s} 精细谱中, 531.45 eV 处存在的氧空位特征峰明确表明 MoO_3 表面存在自发性氧空位缺陷, 而 530.33 eV 处的特征峰对应于Mo—O晶格氧[图2(B)]. N_{1s} 精细谱在 398.31 eV 处检测到 NH_4^+ 的特征响应[图2(C)], 证实前驱体 MoO_3 晶格间隙中存在 NH_4^+ 离子的稳定嵌合^[33-35].

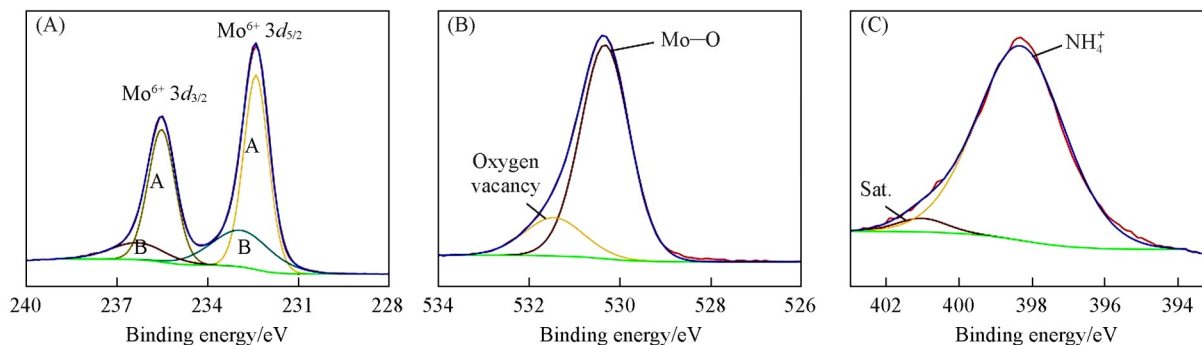


Fig. 2 Mo_{3d} (A), O_{1s} (B) and N_{1s} (C) XPS spectra of MoO_3

采用SEM和TEM对 MoO_3 进行了形貌表征(图3). 如图3(A)~(C)所示, 该前驱体呈现高度均一的棒状结构, 其平均直径为 300 nm . 而且纳米棒表面呈现光滑特征, 无明显孔状结构. 如图3(D)~(E)所示, 晶面间距 0.346 nm 对应 MoO_3 的(400)晶面, 同时选区电子衍射(SAED)图表明 MoO_3 为单晶结构

(图S1, 见本文支持信息), EDS元素分布图表明, Mo, O和N元素均匀分布在纳米棒上[图3(F)].

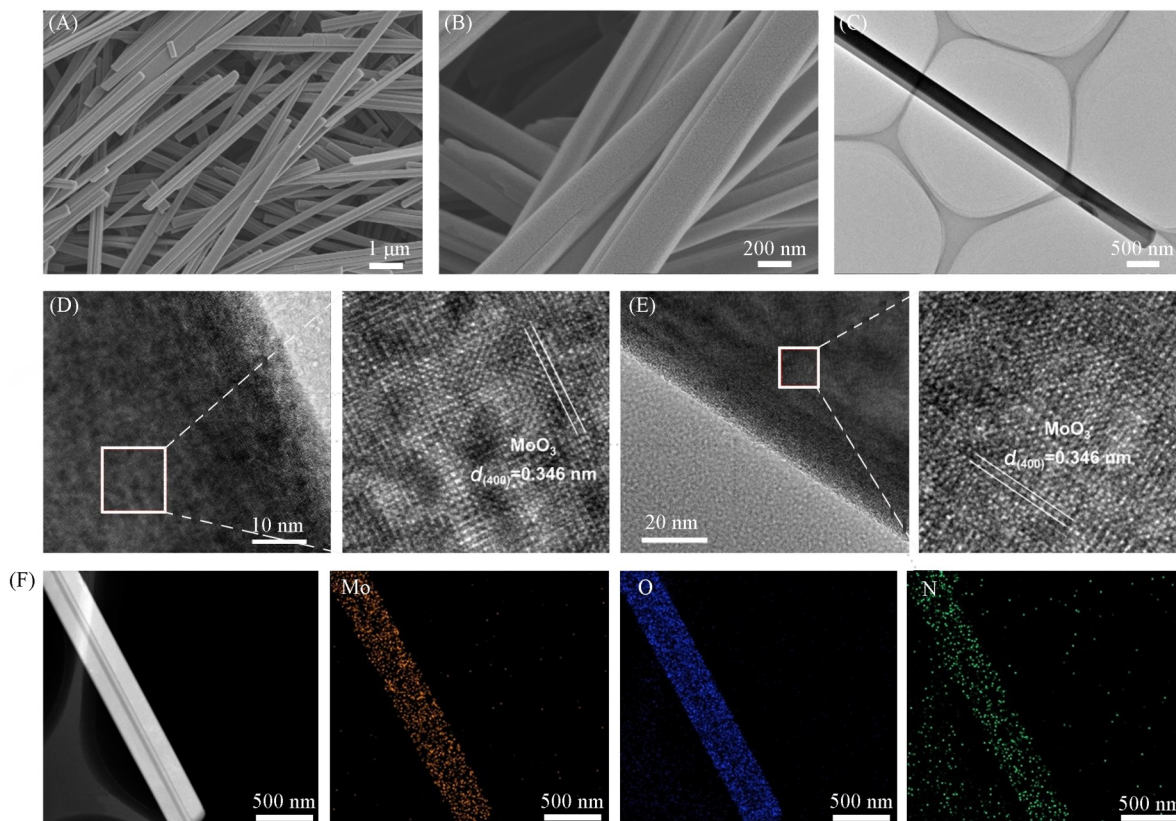


Fig. 3 SEM images(A, B), TEM image(C), HRTEM images(D, E) and EDS-mapping images(F) of MoO₃

通过TG-DSC考察了MoO₃和葡萄糖的质量变化情况. 如图4所示, 当MoO₃与葡萄糖质量比为1:2 (葡萄糖添加量1.0 g)时, 其热分解过程呈现四阶段特征. 在第一阶段(30~200 °C), 观察到约13% (质量分数)的质量损失, 对应于材料表面物理吸附的水分及羟基官能团的脱附. 在第二阶段(200~400 °C), 伴随54%的显著质量失重, 该现象与葡萄糖碳化反应路径一致: $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 6C + 6H_2O \uparrow + 3CO_2 \uparrow$. 此阶段碳源的热解为后续钼氧化物还原提供了活性碳物种. 在第三阶段(400~700 °C), 质量变化趋于平缓(累计失重约6%), 归因于MoO₃经碳热还原生成MoO₂的过程: $MoO_3 + C \rightarrow MoO_2 + CO \uparrow$. 在第四阶段(700~800 °C), 780 °C处呈现出吸热峰, 残余质量稳定在理论值的27%, 表明体系完成了MoO₃→Mo₂C的完全相变. 因此后续煅烧温度选为800 °C.

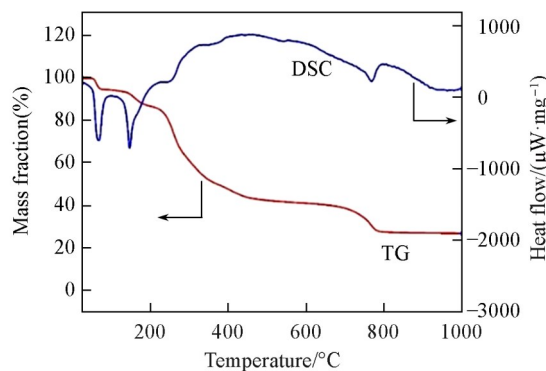


Fig. 4 TG-DSC analysis of MoO₃ and glucose (mass ratio: 1:2)

2.2 碳化钼的表征

图5(A)为N-Mo₂C-800-1.0的XRD谱图, 可以观察到MoO₃的特征衍射峰完全消失, 并在 $2\theta = 34.4^\circ, 38.0^\circ, 39.5^\circ, 52.2^\circ, 61.7^\circ$ 及 69.6° 处出现新的衍射峰. 上述峰位与六方相Mo₂C的标准衍射数据(PDF#97-061-8291)高度匹配, 证实当碳化温度为800 °C且以1.0 g葡萄糖为碳源时, MoO₃纳米棒完全转化为单一相态的Mo₂C. 图5(B)为N-Mo₂C-800-1.0的Raman谱图, 可见在662, 819和991 cm⁻¹处呈现Mo₂C的特征振动峰, 与XRD结果一致. 此外, 在1353.07和1592.41 cm⁻¹处分别检测到显著的D峰

和G峰,其强度比(I_D/I_G)可定量表征碳基体的无序化程度, I_D/I_G 值越高,表明材料缺陷密度越大;反之则结构更趋于有序.图5(C)对比了不同碳化温度下样品的拉曼光谱特征.N-MoO₂/Mo₂C-700-1.0,N-Mo₂C-800-1.0及N-Mo₂C-900-1.0的 I_D/I_G 值分别为0.916,1.064和0.702,表明800 °C条件下形成的碳基体具有丰富的结构缺陷,这种高缺陷密度不仅能提升电导率,还可通过暴露更多的活性位点增强电催化性能.

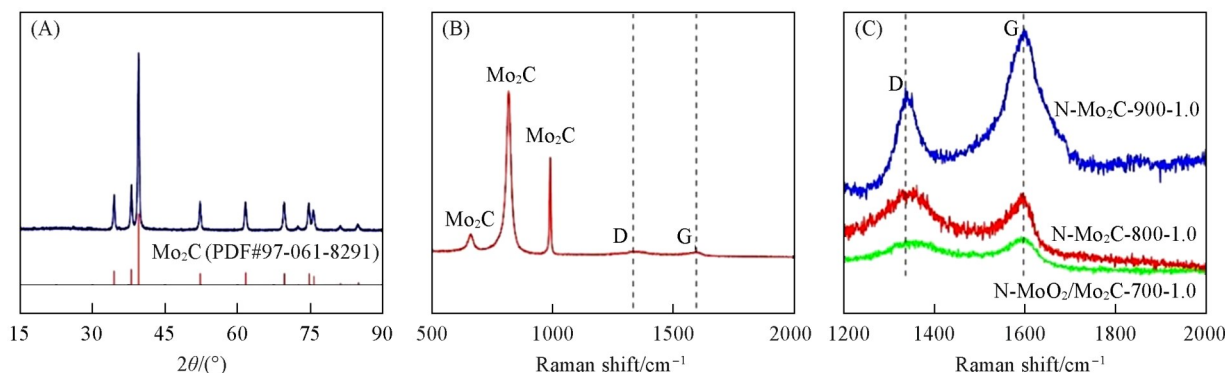


Fig. 5 XRD patten(A), Raman spectrum(B) of N-Mo₂C-800-1.0, and Raman spectra(C) of N-MoO₂/Mo₂C-700-1.0, N-Mo₂C-800-1.0 and N-Mo₂C-900-1.0

图S2(A)(见本文支持信息)为不同碳化温度下样品的XRD谱图.如图所示,当热解温度为700 °C时,样品主要呈现MoO₂(PDF#97-008-0830)的特征衍射峰,并伴随少量Mo₂C(PDF#97-061-8291)的弱峰.进一步升温至900 °C时,N-Mo₂C-900-1.0样品的XRD谱图与N-Mo₂C-800-1.0高度一致,其衍射峰位均与Mo₂C(PDF#97-061-8291)匹配.图S2(B)为不同葡萄糖添加量对产物相组成的影响.分析表明,当葡萄糖用量为0.1 g时,样品的衍射峰与MoO₂标准卡片(PDF#97-008-0830)高度吻合,表明此时仅实现MoO₃→MoO₂的初步相变.当葡萄糖添加量增至0.5 g时,XRD谱图中除MoO₂特征峰外,出现了金属Mo(PDF#89-4893)的衍射峰,证实形成Mo/MoO₂复合结构.进一步将葡萄糖用量提升至1.0~2.0 g时,金属Mo衍射峰消失,所有衍射峰均精确匹配六方相Mo₂C(PDF#97-061-8291),表明碳源充足条件下碳热还原深度进行,反应路径最终演化为Mo₂C,实现Mo元素的完全碳化.

图6为N-Mo₂C-800-1.0的Mo_{3d},C_{1s}和N_{1s}的XPS谱图.在Mo_{3d}谱图中[图6(A)],228.65和231.98 eV处的特征峰确认为Mo—C键,证实Mo₂C相的形成.229.45和232.99 eV分别对应Mo⁴⁺的3d_{5/2}和3d_{3/2}轨道(MoO₂相);233.65和235.87 eV则分别归因于Mo⁶⁺的3d_{5/2}和3d_{3/2}轨道(MoO₃相),表明Mo₂C表面发生部分氧化现象.C_{1s}XPS谱图中283.87 eV(C—Mo键),284.82 eV(sp²杂化C—C键)及285.91 eV(C—N键)处出现特征峰[图6(B)],证实部分N掺杂于碳基体中.N_{1s}谱显示395.30 eV(Mo—N键)及397.76 eV(吡啶—N)、398.98 eV(吡咯—N)、400.67 eV(石墨—N)4个氮掺杂形态[图6(C)],表明氮元素同时嵌入Mo₂C晶格^[36-38].研究发现,吡啶基N位点已被证实有助于提高水分解的催化性能^[39].如

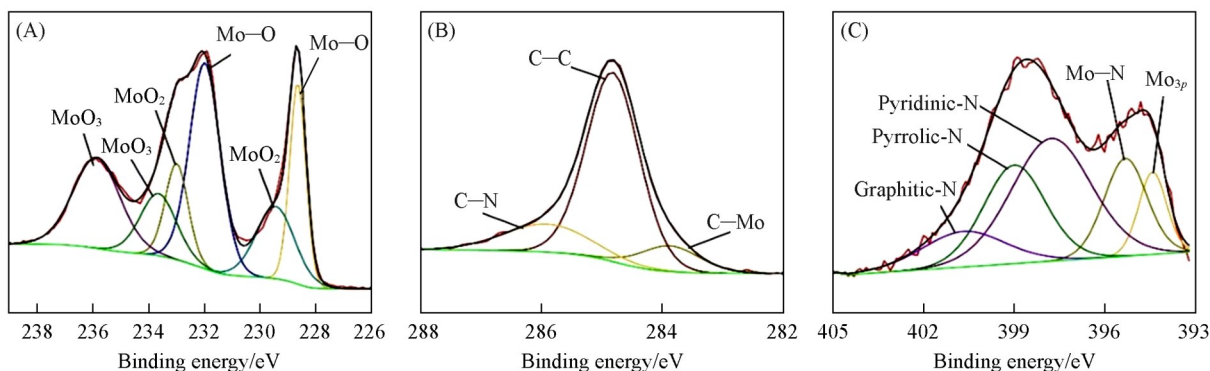


Fig. 6 High-resolution XPS spectra of Mo_{3d}(A), C_{1s}(B), N_{1s}(C) of N-Mo₂C-800-1.0

图S3(见本文支持信息)所示,当实验中将原料四水合钼酸铵替换为二水合钼酸钠时,所合成样品的吡啶基N位点密度呈现显著降低的趋势.

图7(A)为N-Mo₂C-800-1.0的SEM照片.由图可知,MoO₃经高温碳化处理后,材料表面形成显著的多孔结构,呈现出三维贯通的疏松多孔形貌,这也从低倍率TEM图片得到证实[图7(B)].这种由碳化过程诱导的拓扑重构具有多重优势:(1)高比表面积特性可暴露更多的活性位点;(2)分级孔道结构促进电解液渗透与传质过程;(3)纳米棒互联结构为电荷传输提供了高效路径.从高倍率TEM照片中观察到,Mo₂C表面包覆一层4 nm左右的无定形碳[图7(C)和(D)].而且元素分布图显示,Mo, C和N元素均匀分布在纳米棒上[图7(E)],表明已成功实现氮原子掺杂.这种杂原子掺杂策略可有效调控Mo₂C的电子结构,进而优化其电催化活性.

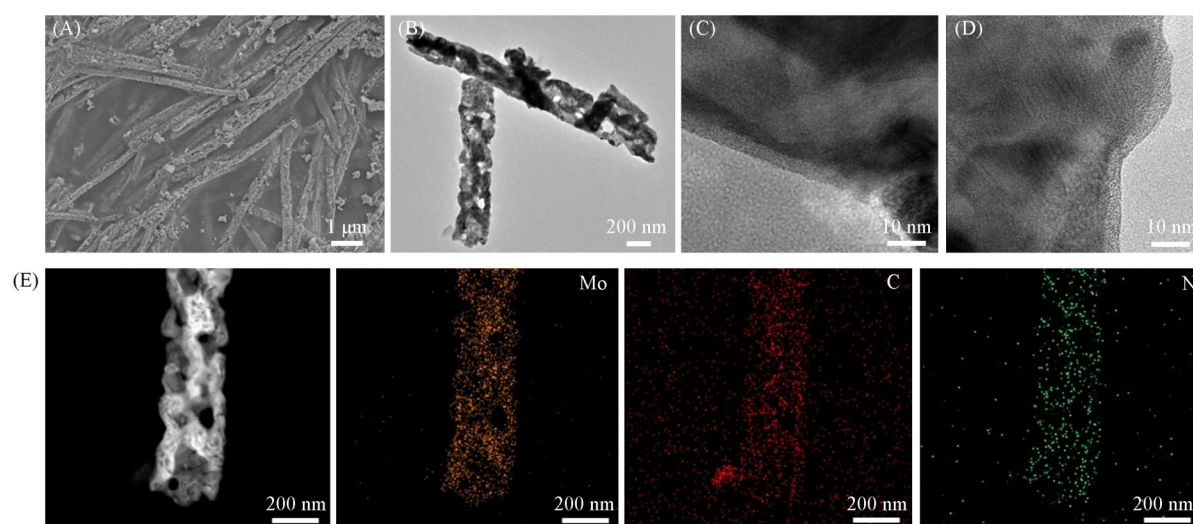


Fig. 7 SEM(A), TEM(B), HRTEM(C, D) images and EDS-mapping images(E) of N-Mo₂C-800-1.0

图8(A)和(B)分别为N-Mo₂C-800-1.0的N₂气吸附-脱附等温线及孔径分布图.由图可知,N-Mo₂C-800-1.0的等温曲线呈现典型IV型特征,表明材料中存在介孔结构.结合孔径分布图和TEM照片,证实样品具有多级孔道体系.经BET模型计算,其比表面积达192.9 m²/g.这种高比表面特性通过构建三维传质通道和暴露更多活性位点,有效优化了HER过程中的传质动力学与界面反应效率.

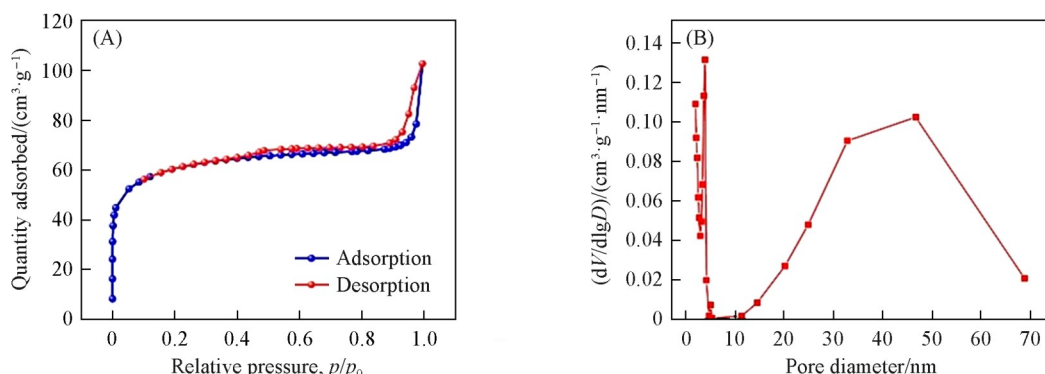


Fig. 8 N₂ adsorption-desorption curves(A) and pore size distribution(B) of N-Mo₂C-800-1.0

2.3 催化材料的电催化析氢性能

2.3.1 酸性介质中析氢性能 为了考察材料在酸性条件下的催化性能,在0.5 mol/L H₂SO₄中研究了各组样品的催化性能.需指出的是,MoO₃在0.5 mol/L H₂SO₄中完全溶解,故未纳入性能对比.如图9(A)所示,在0.5 mol/L H₂SO₄电解液中,空白玻碳电极在测试电位范围内几乎未表现出可检测的催化活

性, 这证实了实验体系的可靠性. 通过精确调控碳化温度(700~900 °C)构建了系列梯度样品, 其HER活性呈现显著的温度依赖性. N-Mo₂C-800-1.0展现出最优的析氢性能, 其起始过电位低至97.6 mV, 在10 mA/cm²电流密度下仅需161 mV过电势, 达到100 mA/cm²时过电势为312 mV. 而其在10 mA/cm²电流密度时对应的过电势较700和900 °C样品分别降低61%和19%[图9(B)]. XRD谱图分析结果表明, 700 °C产物中MoO₂与Mo₂C共存, 而且MoO₂为主要组分, 但MoO₂作为非活性相显著削弱了催化性能; 当温度升至900 °C时, 尽管物相保持Mo₂C单相特征, 但Raman表征结果显示, Mo₂C晶格结构趋于完整, 表面缺陷密度较800 °C样品降低, 导致活性位点暴露率下降. 实验结果表明, 800 °C碳化条件通过氮掺杂诱导的电子结构重构与适度缺陷工程, 在保持Mo₂C本征活性的同时实现活性位点最大化暴露, 最终达成催化性能的优化平衡.

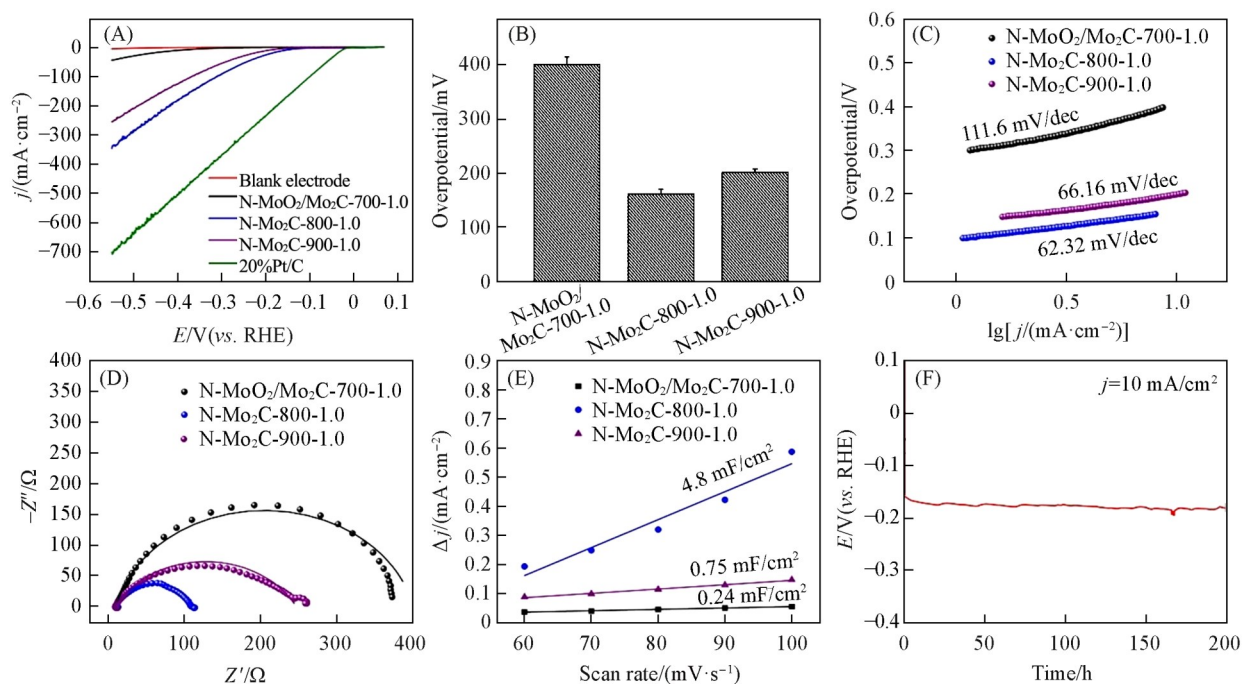


Fig. 9 LSV curves(A), corresponding overpotentials(B), Tafel slopes(C), Nyquist plots(D), the C_{dl} values of different samples(E) and chronopotentiometric curve(F) of N-Mo₂C-800 in 0.5 mol/L H₂SO₄

通过Tafel分析研究了催化剂的反应动力学特征[图9(C)]. N-Mo₂C-800-1.0的Tafel斜率为62.32 mV/dec, 表明其HER过程遵循Volmer-Heyrovsky反应机制. 而N-MoO₂/Mo₂C-700-1.0和N-Mo₂C-900-1.0的Tafel斜率分别为111.6和63.38 mV/dec. 该结果与LSV极化曲线呈现严格的数学对应关系, 从动力学维度证实了N-Mo₂C-800-1.0的催化性能优势. 通过电化学阻抗谱解析了催化剂的电荷转移动力学特征[图9(D)]. 在0.5 mol/L H₂SO₄中, N-Mo₂C-800-1.0展现出最小的Nyquist圆弧半径, 其电荷转移电阻(R_{ct})为100.4 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 较N-MoO₂/Mo₂C-700-1.0(388.5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$)和N-Mo₂C-900-1.0(233.6 $\Omega \cdot \text{cm}^2$)分别降低74.2%和57.0%. 这表明Mo₂C为催化剂在HER过程中实现快速电荷转移提供了物相基础, 而且缺陷结构促进了界面电荷传输效率. 电化学活性表面积(ECSA)的评估采用双层电容(C_{dl})法, 其与ECSA呈正比例关系.

通过非法拉第区的循环伏安测试[图9(E)], 测得不同碳化温度样品的 C_{dl} 值. 结果表明, N-Mo₂C-800-1.0的 C_{dl} 值为4.8 mF/cm², N-MoO₂/Mo₂C-700-1.0的为0.24 mF/cm², N-Mo₂C-900-1.0的为0.75 mF/cm². 该数据直观证实800 °C样品具有最大的ECSA, 这归因于Mo₂C的多孔结构和高比表面积, 有效暴露了活性位点密度. 这种多孔结构不仅优化了电荷传输路径, 更通过缺陷工程构建了高效的三相反应界面, 最终实现本征活性的显著提升.

催化剂的长期运行稳定性是评估HER性能的关键指标. 通过恒电流法(0.5 mol/L H₂SO₄, 10

mA/cm^2)考察了N-Mo₂C-800-1.0纳米棒的耐久性[图9(F)],结果显示:连续运行200 h后,过电势仅增加10 mV左右,性能保留率达94%.表明N-Mo₂C-800-1.0在0.5 mol/L H₂SO₄中具有优异的HER稳定性.为了探究催化剂在稳定测试后的表面化学状态,采用XPS对样品进行表征分析.如图S4(见本文支持信息)所示,表征结果显示催化剂表面可能存在氧化现象.

通过调控葡萄糖添加量研究了碳源浓度对HER催化性能的影响机制.图S5(A)(见本文支持信息)的LSV曲线揭示,在0.5 mol/L H₂SO₄中,催化剂活性呈现先增加后降低的火山型趋势:当葡萄糖添加量为1.0 g时(N-Mo₂C-1.0),其在10 mA/cm^2 处的过电势最低(161 mV),N-MoO₂-0.1为512 mV,N-Mo/MoO₂-0.5为227 mV,N-Mo₂C-2.0为193 mV.这一结论在10 mA/cm^2 处的过电势误差图中得到了更为直观的验证[图S5(B)].而不同葡萄糖含量所制备催化剂的Tafel斜率规律[图S5(C)]与LSV和过电势误差图一致,N-Mo₂C-1.0具有最小的Tafel斜率,该电极反应具有最优的动力学特性.

2.3.2 碱性介质中析氢性能 相较于酸性环境,碱性条件下的HER因质子浓度不足,需额外克服水分子解离能垒,导致反应动力学迟滞,这对催化剂性能提出了更高要求.

图10比较了不同材料在1 mol/L KOH电解液中的HER性能.LSV曲线表明,N-Mo₂C-800-1.0展现出显著优于对比样品的催化特性[图10(A)],在10 mA/cm^2 电流密度下仅需118 mV过电势,而在100 mA/cm^2 的高电流密度条件下,过电势仅为261 mV.当电流密度增至300 mA/cm^2 时,N-Mo₂C-800-1.0的过电势($\eta=476$ mV)与商用Pt/C催化剂($\eta=469$ mV)趋于接近,展现其高电流密度情况下的应用潜力.对照实验结果显示,空白玻碳电极在碱性介质中呈现可忽略的催化活性,而达到10 mA/cm^2 电流密度,MoO₃,N-MoO₂/Mo₂C-700-1.0和N-Mo₂C-900-1.0需要的过电势分别为482,205和156 mV.这一差异趋势通过误差棒分析得到统计学验证[图10(B)].相组成表征揭示,N-MoO₂/Mo₂C-700-1.0中MoO₂相占主体地位,该半导体相的本征惰性导致电荷转移受阻.当温度升至900 °C时,虽然获得单一Mo₂C相,但过高的晶化度使表面缺陷位减少,导致活性位点密度下降.动力学参数进一步佐证了材料的优势:N-Mo₂C-800-1.0的Tafel斜率(55.0 mV/dec)低于MoO₃(96.9 mV/dec),N-MoO₂/Mo₂C-700-1.0(84.3 mV/dec)和N-Mo₂C-900-1.0(56.2 mV/dec),表明其具备更优的电荷转移动力学.

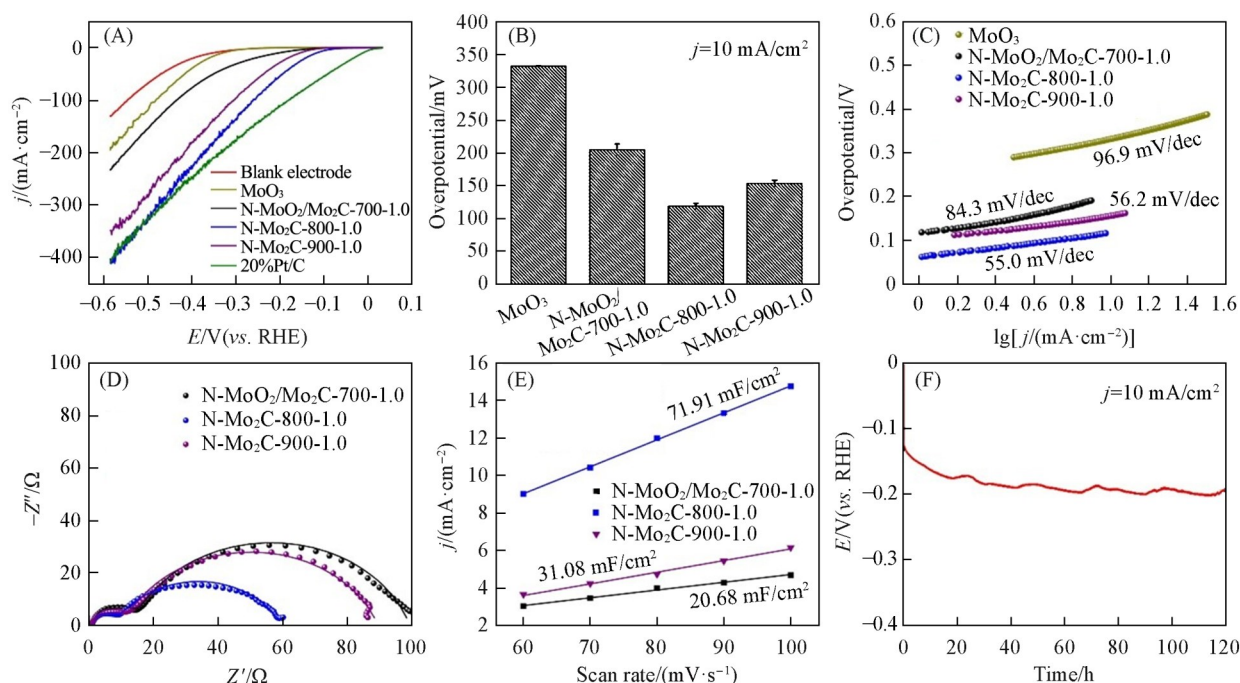


Fig. 10 LSV curves(A), corresponding overpotentials(B), Tafel slopes(C), Nyquist plots(D), C_{dl} values of different samples(E) and chronopotentiometric curve(F) of N-Mo₂C-800-1.0 in 1 mol/L KOH

由图10(D)可见,在1 mol/L KOH电解液中,所有EIS谱图均呈现双半圆特征,高频区半圆对应电

荷转移电阻(R_{ct}), 低频区半圆反映电极的多孔结构特征. 经拟合, N-Mo₂C-800-1.0 展现出最小的 R_{ct} 值 (6.9 Ω/cm^2), 明显低于 N-MoO₂/Mo₂C-700-1.0 (12.5 Ω/cm^2) 和 N-Mo₂C-900-1.0 (10.0 Ω/cm^2). 该动力学优势与催化剂表面氮掺杂与表面碳缺陷密切相关, 有效提升了电子的传导效率. 基于双电层电容法的电化学活性表面积评估表明, 在 1 mol/L KOH 电解液中, N-Mo₂C-800-1.0 展现出 71.91 mF/cm² 的显著电容特性 [图 10(E)], 明显高于 N-MoO₂/Mo₂C-700-1.0 (20.68 mF/cm²) 和 N-Mo₂C-900-1.0 (31.08 mF/cm²). 该定量结果与线性扫描伏安测试中活性趋势高度吻合, 证实 N-Mo₂C-800-1.0 具有更大的电化学活性表面积, 其表面暴露出更丰富的催化活性位点. 采用恒电流测试评估了 N-Mo₂C-800-1.0 在 1 mol/L KOH 中的长期稳定性 [图 10(F)]. 虽观测到碱性稳定性有一定程度的下降, 但其总体趋势依然呈现良好的态势. 在 10 mA/cm² 电流密度下, 成功维持了长达 120 h 的良好稳定性. 这一结果表明, 尽管碱性环境对其产生了部分影响, 但该体系内部存在的稳定机制仍能在较长时间内有效发挥作用, 使其在碱性条件下保持相对稳定的性能表现.

通过系统调控葡萄糖添加量, 研究揭示了碳源浓度对催化剂碱性介质中 HER 性能的构效关系 (图 S6, 见本文支持信息). 在 1 mol/L KOH 电解液中, 催化活性呈现典型火山型曲线特征, 与酸性介质保持相同的演变规律. 当葡萄糖前驱体添加量为 1.0 g 时, N-Mo₂C-1.0 催化剂在 10 mA/cm² 电流密度下表现出最优的析氢反应活性, 其过电势 (η_{10} =118 mV) 较其它对比样品显著降低. 与 N-MoO₂-0.1 (η_{10} =294 mV), N-Mo/MoO₂-0.5 (η_{10} =231 mV) 和 N-Mo₂C-2.0 (η_{10} =145 mV) 相比, 过电势降幅分别达到 59.9%, 48.9% 和 18.6%, 展现出明显的碳源浓度依赖特性. XRD 物相分析结果表明, 低碳源浓度 (0.1 g) 产物主要为电化学惰性的 MoO₂ 相; 中等碳源 (0.5 g) 生成 Mo/MoO₂ 复合相; 而 1.0 g 添加量可形成高纯度 Mo₂C 相, 其表面具有明显缺陷的碳包覆; 过量碳源 (2.0 g) 虽维持 Mo₂C 单一相, 但导致纳米颗粒团聚及缺陷降低, 从而削弱催化活性.

3 结 论

通过水热合成-高温煅烧两步法的制备策略, 构筑了氮掺杂碳化钼析氢催化剂. 通过考察煅烧温度和葡萄糖添加量两个关键制备参数, 揭示了其对材料组分及电催化性能的构效关系. 结果表明, 在煅烧温度为 800 °C、葡萄糖添加量为 1.0 g 的制备条件下, 获得的 N-Mo₂C-800-1.0 表现出最优的 HER 电催化性能, 其在 0.5 mol/L H₂SO₄ 电解液中达到 10 mA/cm² 电流密度时所需过电势仅为 161 mV, 并展现出长达 200 h 的持续工作稳定性; 在 1 mol/L KOH 介质中, 其 η_{10} 进一步降低至 118 mV, 同时保持 120 h 的稳定运行. N-Mo₂C-800-1.0 催化剂的性能优势主要源于两个方面: (1) 通过构建分级多孔结构, 有效增加活性位点密度并扩大三相界面接触面积, 显著提升了传质效率; (2) 氮掺杂电子结构优化工程和表面碳缺陷优化了 Mo₂C 氢中间体的吸附自由能, 从而显著增强了本征催化活性.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250095>.

参 考 文 献

- [1] Lubitz W., Tumas W., *Chem. Rev.*, **2007**, *107*(10), 3900—3903
- [2] Dawood F., Anda M., Shafiullah G. M., *Int. J. Hydrog. Energy*, **2020**, *45*(7), 3847—3869
- [3] Guan D., Wang B., Zhang J., Shi R., Jiao K., Li L., Yang W., Biao X., Zhang Q., Yu J., Zhu Y., Shao Z., Ni M., *Energy Environ. Sci.*, **2023**, *16*(11), 4926—4943
- [4] Sadeq A. M., Homod R. Z., Hussein A. K., Togun H., Mahmoodi A., Isleem H. F., Patil A. R., Moghaddam A. H., *Sci. Total Environ.*, **2024**, *939*, 173622—173649
- [5] Du Y., Zheng X., Xue Y., Li Y., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2022**, *38*(6), 1380—1386
- [6] Chatenet M., Pollet B. G., Dekel D. R., Dionigi F., Deseure J., Millet P., Braatz R. D., Bazant M. Z., Eikerling M., Staffell I., Balcombe P., Shao-Horn Y., Schäfer H., *Chem. Soc. Rev.*, **2022**, *51*(11), 4583—4762
- [7] Lv X. W., Tian W. W., Yuan Z. Y., *Electrochem. Energy Rev.*, **2023**, *6*(1), 23—60
- [8] You B., Sun Y., *Acc. Chem. Res.*, **2018**, *51*(7), 1571—1580
- [9] Gao Y., Xue Y., Wu H., Chen S., Zheng X., Xing C., Li Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, *146*(15), 10573—10580

- [10] Qi L., Gao Y., Gao Y., Zheng Z., Luan X., Zhao S., Chen Z., Liu H., Xue Y., Li Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, *146*(8), 5669—5677
- [11] Shi X., Gu W., Zhang B., Zhao Y., Zhang A., Xiao W., Wei S., Pang H., *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, *35*, 2423760—2423785
- [12] Zhu J., Hu L., Zhao P., Lee L. Y. S., Wong K. Y., *Chem. Rev.*, **2019**, *120*(2), 851—918
- [13] Zou X., Zhang Y., *Che. Soc. Rev.*, **2015**, *44*(15), 5148—5180
- [14] Jamesh M. I., Hu D., Wang J., Naz F., Feng J., Yu L., Cai Z., Carlos C. J., Lee D. J., Chu P. K., Hsu H. Y., *J. Mater. Chem. A*, **2024**, *12*, 11771—11820
- [15] Yang M. Q., Wang J., Wu H., Ho G. W., *Small*, **2018**, *14*(15), 1703323—1703346
- [16] Cao Y. Y., Ye R. R., Li D., Wang X. Q., Liu X. X., Zhou L. J., Zhao Z., *Sci. Sin. Chim.*, **2025**, *55*(2), 472—494(曹圆圆, 叶荣榕, 李娣, 王新琪, 刘芯辛, 周丽景, 赵震. 中国科学: 化学, **2025**, *55*(2), 472—494)
- [17] Ge R., Huo J., Sun M., Zhu M., Li Y., Chou S., Li W., *Small*, **2021**, *17*(9), 1903380—1903404
- [18] Tong Y., Zhang Z., Hou Y., Yan L., Chen X., Zhang H., Wang X., Li Y., *Nanoscale*, **2023**, *15*(36), 14717—14736
- [19] Loh J. Y., Foo J. J., Yap F. M., Liang H., Ong W. J., *Chinese J. Catal.*, **2024**, *58*, 37—85
- [20] Zhang L., Zhao H., Xu S., Liu Q., Li T., Luo Y., Gao S., Shi X., Asiri A. M., Sun X., *Small Struct.*, **2021**, *2*(2), 2000048—2000071
- [21] Zhai S., Feng Y., Yuan Z. Y., *Int. J. Hydrog. Energy*, **2023**, *48*(89), 34677—34699
- [22] Ge R., Huo J., Sun M., Zhu M., Li Y., Chou S., Li W., *Small*, **2021**, *17*(9), 1903380—1903404
- [23] Han N., Yang K. R., Lu Z., Li Y., Xu W., Gao T., Cai Z., Zhang Y., Batista V. S., Liu W., Sun X., *Nat. Commun.*, **2018**, *9*(1), 924—933
- [24] Zheng Y., Mou Y., Wang Y., Wan J., Yao G., Feng C., Sun Y., Dai L., Zhang H., Wang Y., *J. Colloid Interface Sci.*, **2024**, *656*, 367—375
- [25] Chen J., Chen C., Chen Y., Wang H., Mao S., Wang Y., *J. Catal.*, **2020**, *392*, 313—321
- [26] Diao J., Li X., Wang S., Zhao Z., Wang W., Chen K., Chen X., Chao T., Yang Y., *J. Mater. Chem. A*, **2021**, *9*(37), 21440—21447
- [27] Yuan S., Liu Y., Zheng J., Cui M., Wang K., Li N., *J. Alloys Compd.*, **2023**, *933*, 167664—167671
- [28] Hu Z., Chen J., Pan P., Liu C., Zeng J., Ou Y., Qi X., Liang T., *Int. J. Hydrog. Energy*, **2022**, *47*(7), 4641—4652
- [29] Ma F. X., Wu H. B., Xia B. Y., Xu C. Y., Lou X. W., *Angew. Chem.*, **2015**, *54*(51), 15395—15399
- [30] Chithambararaj A., Sanjini N. S., Bose A. C., Velmathi S. J. C. S., *Catal. Sci. Technol.*, **2013**, *3*(5), 1405—1414
- [31] Song J., Ni X., Gao L., Zheng H., *Mater. Chem. Phys.*, **2007**, *102*(2/3), 245—248
- [32] Kazuo N., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 6th edition, Wiley: New York, **2009**
- [33] Plyuto Y. V., Babich I. V., Plyuto I. V., Van Langeveld A. D., Moulijn J. A., *Appl. Surf. Sci.*, **1997**, *119*, 11—18
- [34] Chang J., Xiao Y., Xiao M., Ge J., Liu C., Xing W., *ACS Catal.*, **2015**, *5*(11), 6874—6878
- [35] Kumar V., Wang X., Lee P. S., *Nanoscale*, **2015**, *7*(27), 11777—11786
- [36] Wang J., Li S., Hu J., Niu S., Li Y., Xu P., *Inorg. Chem. Front.*, **2020**, *7*(19), 3620—3626
- [37] Jiang J., Liu Q., Zeng C., Ai L., *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*(32), 16929—16935
- [38] Huang J., Wang J., Xie R., Tian Z., Chai G., Zhang Y., Lai F., He G., Liu C., Liu T., Shearing P. R., Brett D. J., *J. Mater. Chem. A*, **2020**, *8*(38), 19879—19886
- [39] Jing Q., Zhu J., Wei X., Lin Y., Wang X., Wu Z., *J. Colloid Interface Sci.*, **2021**, *602*, 520—533

(Ed.: F, K, S)