

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2022.05.001

# 钌/碳化钼复合催化剂的制备及电催化析氢性能

刘长海<sup>1</sup>, 张丽丽<sup>1</sup>, 陈智栋<sup>2</sup>

(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 以二维共轭碳氮化物和钼酸铵为前驱体合成材料载体, 并以水热方式将活性金属钌均匀分散在载体上, 制备了一种 MoC 修饰钌纳米粒子的非铂电催化剂, 用于电化学析氢性能研究, 且结构中包含了 N 掺杂原子和纳米孔。这些孔在材料中创造了高度易接近的催化位点和良好的电荷传输, 从而为 HER 提供了良好的反应动力学。N 掺杂原子可以调节材料中催化活性位点的电子性质, 使参与反应的氢组分吸附和解吸自由能降低, 对 HER 具有较好的催化活性。

**关键词:** 钌催化剂; 分解水; 碳化钼; 析氢反应

中图分类号: O 613.52

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2022)05-0001-07

## Performance of Ruthenium/Molybdenum Carbide Heterogeneous Catalyst for Hydrogen Evolution

LIU Changhai<sup>1</sup>, ZHANG Lili<sup>1</sup>, CHEN Zhidong<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213614, China;  
2. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** A non-Pt electrocatalyst for porous carbon molybdenum carbide with ruthenium nanoparticles was prepared in this paper. The carrier was synthesized by using two dimensional conjugated carbonit and ammonium molybdate as precursors, and the active metal ruthenium was uniformly dispersed with the support of hydrothermal method. Their structure consists of N-doped atoms and nanopores. These holes create highly accessible catalytic sites and good charge transfer ability in the material, thus providing good reaction kinetics for hydrogen evolution reaction (HER). N-doped atoms regulate the electronic properties of the catalytic active sites in the material, which reduces the free energy of adsorption and desorption of hydrogen components participating in the reaction, providing good catalytic activity for HER.

**Key words:** ruthenium catalyst; water decomposition; molybdenum carbide; hydrogen evolution reaction

收稿日期: 2022-04-18。

基金项目: 常州市国际合作资助项目(CZ20210036)。

作者简介: 刘长海(1986—), 男, 山东沂源人, 博士, 副教授。E-mail: liuch@cczu.edu.cn

引用本文: 刘长海, 张丽丽, 陈智栋. 钌/碳化钼复合催化剂的制备及电催化析氢性能[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2022, 34(5): 1-7.

由于工业的快速发展和传统化石燃料的过度消耗, 可再生、清洁的能源转换技术已成为人们的迫切需求<sup>[1-2]</sup>。氢因其低成本、高能量密度和环境友好性而被认为是一种有前途的替代能源<sup>[3]</sup>。在众多高纯氢生产路线中, 电催化分解水技术因能大量产生无碳排放的氢气而引起人们广泛关注<sup>[4-5]</sup>。电催化析氢的基本过程是  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2$ 。虽然碳基 Pt 材料是 HER 电催化剂的标杆, 表现出优异的活性, 但其高昂的价格和较差的耐久性严重限制了其实际应用<sup>[6]</sup>。因此, 开发价格低廉、能源效率高、稳定性好的金属化合物制备无铂 HER 电催化剂是迫切的需求<sup>[7]</sup>。

课题组研究了一种氮掺杂碳材料与 MoC 修饰钌纳米粒子 (Ru-MoC-CN) 的非 Pt 电催化剂。以二维共轭碳氮化物和钼酸铵为前驱体合成了该材料的载体, 并以水热的方式将活性金属钌均匀分散在载体上。它的结构包含 N 掺杂原子和纳米孔。Ru/MoC 在碱性溶液 (1 mol/L KOH) 中表现出优异的电化学析氢性能, 在  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的电流密度下其过电位仅为 120 mV, 并且在长时间反应条件下表现出良好的稳定性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

三聚氰胺 (AR)、三聚氰酸 (AR)、四水合钼酸铵 (AR)、三水合氯化钌 (AR)、氢氧化钾 (AR) 购于国药集团化学试剂有限公司。

场发射扫描电镜 (SUPRA-55, 德国蔡司公司); X 射线粉末衍射仪 (D/max2500, 日本理学株式会社); X 射线光电子能谱分析仪 (ESCALab 250Xi, 赛默飞世尔科技公司); 激光拉曼光谱仪 (DXR2 Raman Microscopy, 美国赛默飞世尔科技公司); 玻碳电极 (GC)、电化学工作站 (CHI660E) 购置于上海辰华仪器有限公司。

### 1.2 实验步骤

#### 1.2.1 电催化剂的制备

将三聚氰胺 (10 mmol)、氰尿酸 (10 mmol) 和钼酸铵 (0.5 mmol) 在去离子水 (50 mL) 中溶解 12 h, 在  $80^\circ\text{C}$  下完全干燥成白色粉末, 得到 Mo-CN 杂化材料, 然后放置在管式炉中的半覆盖氧化铝舟上, 在氮气 ( $\text{N}_2$ ) 气氛中以  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率加热到  $750^\circ\text{C}$ , 并保持 3 h 制得  $\text{Mo-C}_3\text{N}_4$ 。

将 200 mg  $\text{Mo-C}_3\text{N}_4$  分散于 60 mL 的去离子水中, 所得混合物连续超声处理 0.5 h。然后转化成水浴。将 1 mL  $\text{RuCl}_3$  水溶液 (10 mg/mL) 滴入上述均相  $\text{Mo-C}_3\text{N}_4$  水溶液中, 在  $70^\circ\text{C}$  持续搅拌 5 h。混合物蒸干后在  $300^\circ\text{C}$  的氮气氛围下加热 2 h。将得到的粉末用去离子水和乙醇超声洗涤多次, 最后在烘箱中干燥过夜制得 Ru-MoC-CN 电催化剂, 其中 Ru 的负载质量分数为 3%。制备过程如图 1 所示。

#### 1.2.2 样品表征

获得的样品分别用扫描电镜 (SEM)、X-射线衍射分析 (XRD)、拉曼分析 (Raman)、X 射线光电子能谱 (XPS) 进行表征。

#### 1.2.3 玻碳电极的预处理

实验采用的玻碳电极规格为内直径 3 mm, 将玻碳电极分别使用 0.3, 0.05  $\mu\text{m}$  的抛光粉打磨, 用去离子水冲洗电极表面后移入超声水浴中清洗, 最后再将电极依次用稀  $\text{HNO}_3$ 、无水乙醇和蒸馏水超声清洗 3 min, 烘干备用。

#### 1.2.4 电极的制备及电催化性能测试

将 3 mg 样品分散于 500  $\mu\text{L}$  的乙醇中超声分散得到均匀溶液, 再滴加 20  $\mu\text{L}$  质量分数为 5% 的

Nafion 溶液,用移液枪取 3  $\mu\text{L}$  滴涂于玻碳电极上,并在红外灯照射下干燥后重复滴涂 4 次。此时玻碳电极的催化剂负载量为 0.98  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

实验采用三电极体系对样品的电化学析氢性能进行测试,碳棒用作对电极,参比电极使用  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极 (饱和  $\text{KCl}$ ,  $E=0.197\ 6\ \text{V}$  vs.  $\text{RHE}$ )。通过电化学工作站对样品的线性扫描 (LSV)、电化学阻抗 (EIS) 及电催化稳定性等进行测试。

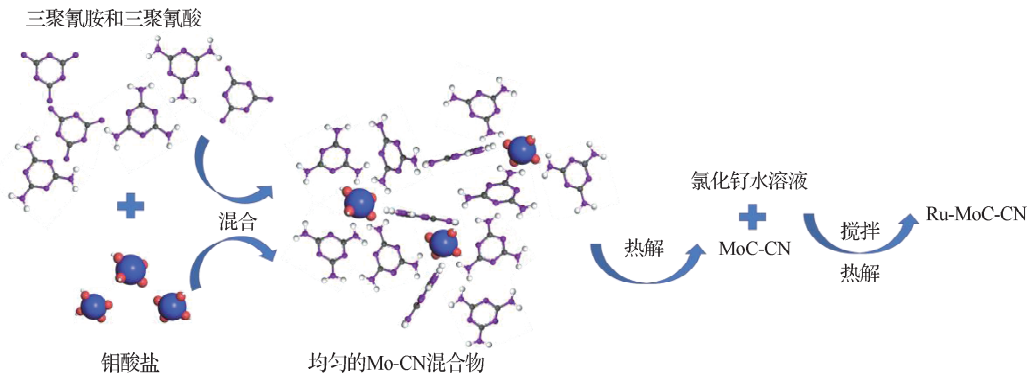


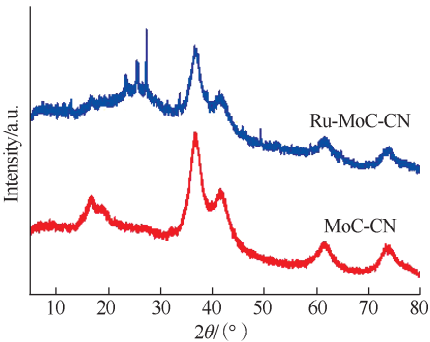
图 1 Ru-MoC-CN 合成路线示意图  
Fig.1 Ru-MoC-CN synthesis route diagram

2 结果与讨论

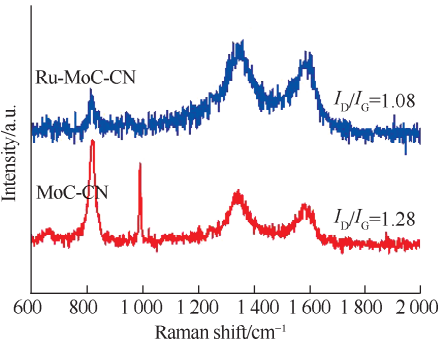
2.1 Ru-MoC-CN 结构分析

通过 XRD 对所制备的电催化剂进行结构分析。如图 2 (a) 所示, MoC-CN 的 XRD 峰谱对应立方型  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  (JCPDS 89-2868), 其中  $36^\circ$ ,  $42^\circ$ ,  $61^\circ$ ,  $73^\circ$  四个峰分别对应  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  的 (111) (200) (220) 和 (311) 晶面<sup>[8]</sup>。g- $\text{C}_3\text{N}_4$  和  $\text{MoO}_x$  这两种物种, 在热解过程中较早形成。进一步地, 加入 Ru 之后, Ru-MoC-CN 在  $36^\circ$ ,  $42^\circ$ ,  $61^\circ$ ,  $73^\circ$  四个峰同样对应  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  的 (111) (200) (220) 和 (311) 晶面, 而在  $23.2^\circ$ ,  $25.5^\circ$ ,  $27.3^\circ$  处发现有 3 个尖峰出现, 这是由于形成了 Ru 单质相。

为了进一步研究催化剂的结构和组成, 课题组测试了拉曼光谱, 如图 2 (b) 所示。对于 MoC-CN, 在  $819\ \text{cm}^{-1}$  和  $995\ \text{cm}^{-1}$  处观察到 2 个峰, 这可归因于  $\text{MoO}_x$  的  $\text{Mo}=\text{O}$  拉伸振动。而在 Ru-MoC-CN 的拉曼波谱中这 2 个峰的峰值都显著减小, 这是由于 Ru 与 Mo 分子间的相互作用。在  $1\ 340\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$  处有 2 个另外的不同的峰, 分别对应于石墨材料的特征 D 带和 G 带。D 带是晶格畸变的结果, 它是由于碳原子的  $\text{sp}^3$  杂化导致晶格畸变, G 带是由于材料中  $\text{sp}^2$  碳原子之间键的面



(a) MoC-CN 和 Ru-MoC-CN 的广角 XRD 谱



(b) MoC-CN 和 Ru-MoC-CN 的拉曼谱

图 2 XRD 图和 Raman 图  
Fig.2 XRD patterns and Raman spectra

内拉伸振动,这两种键的存在可以证明通过热处理之后碳材料结构形成<sup>[9]</sup>。MoC-CN 的 D 带与 G 带的强度比 ( $I_D/I_G$ ) 为 1.28, Ru-MoC-CN 的  $I_D/I_G$  为 1.08,  $I_D/I_G$  强度降低, Ru-MoC-CN 在结构中由于晶格畸变引起的缺陷变少。Raman 结果证明这些缺陷位点最有可能是由于在碳结构中存在大量的 N 掺杂原子和 Ru 原子缺陷位点。

## 2.2 Ru-MoC-CN 形貌表征

为了得到电催化剂的形貌特征,通过场发射扫描电镜 (FE-SEM) 对电催化剂进行观测。图 3 (a)和 3 (b) 分别为 MoC-CN 和 Ru-MoC-CN 的形貌结果。观察到 MoC-CN 结构具有少量的孔结构。引入 Ru 之后, Ru-MoC-CN 的形貌出现较大的变化,为具有大量孔结构的二维片状结构。孔结构的出现是由于氰尿酸的羧基和三聚氰胺中的氨基发生反应,在退火过程中产生气体逸出导致纳米孔形成。图 3 (c)~图 3 (h)为样品 Ru/MoC 的扫描电镜图和各元素分布图,图 3 (d)~图 3 (h)中的元素映射结果显示 C, N, Ru, Mo 元素的存在以及各元素在催化剂中的均匀分布。未检测到前驱体中的  $Cl^-$  离子,说明  $Cl^-$  离子在热解和煅烧后可以被还原和洗涤。

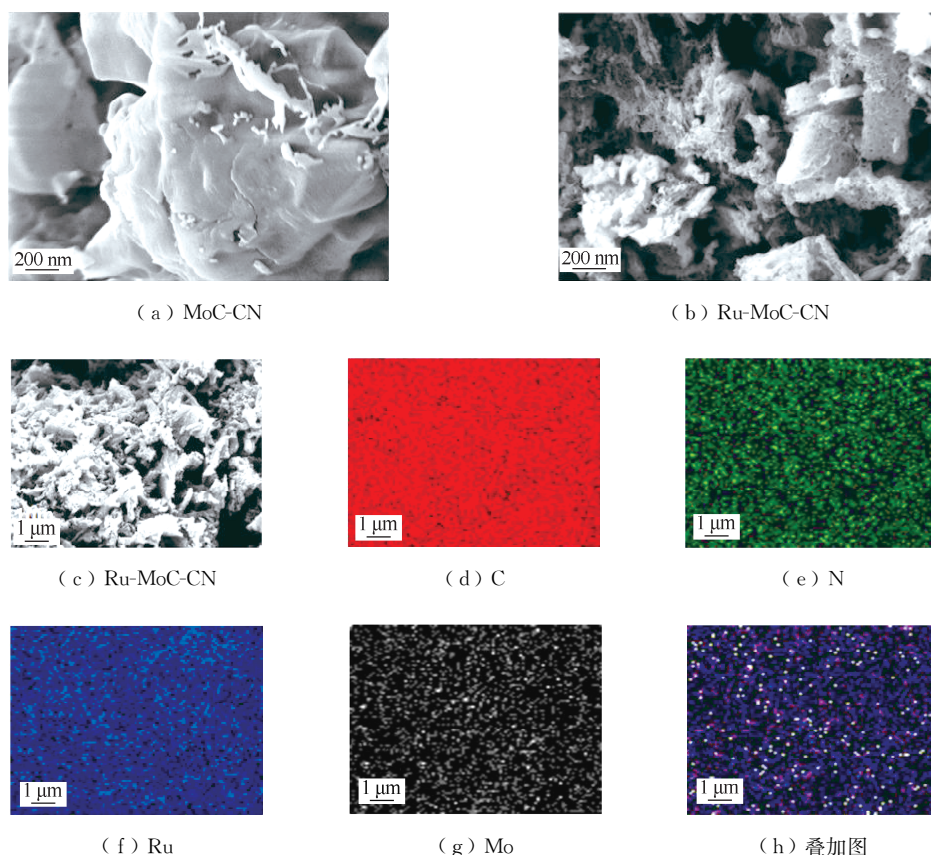


图 3 场发射图和各元素分布图

Fig.3 FE-SEM images and distribution diagrams of each element

为了检测催化剂的化学状态和组成,对 Ru-MoC-CN 电催化剂进行了 XPS 表征。图 4 (a) 为 Ru-MoC-CN 催化剂的 XPS 全谱图,从图中可以看出 C, N, O, Mo 和 Ru 元素的存在,没有其他元素的峰,说明材料中没有引入其他的杂质。为了进一步研究各元素的化学状态和电子结构,课题组利用高分辨率 XPS 光谱进行了深入分析。从图 4 (b) 中 C 和 Ru 的谱图可以看出, Ru-MoC-CN 在该区域内可以分为 282.0, 284.3, 286.0 eV 处 3 个峰,分别对应于 Ru  $3d_{5/2}$ , C—C 和 Ru  $3d_{3/2}$ 。对 N 元



素也进行了分峰处理,在图 4 (c) 中可以看到有 394.5, 397.9, 399.2 eV 的 3 个峰,分别归属于与 Mo 结合的 N,吡啶 N 和吡咯 N<sup>[10]</sup>。此外,如图 4 (d) 所示,Ru-MoC-CN 催化剂中 Mo 3d 光谱的 228.4, 231.5 eV 峰对应于 Mo 3d<sub>5/2</sub> 和 Mo 3d<sub>3/2</sub>。结合能 232.2, 232.8, 235.5 eV 位置的 3 个峰,分别归属于 Mo—N, Mo—C 和 Mo—O。以上结果说明材料中的 Mo 元素与 C 和 N 都形成了较强的相互作用,并且保留了一部分前驱体中的氧化态。

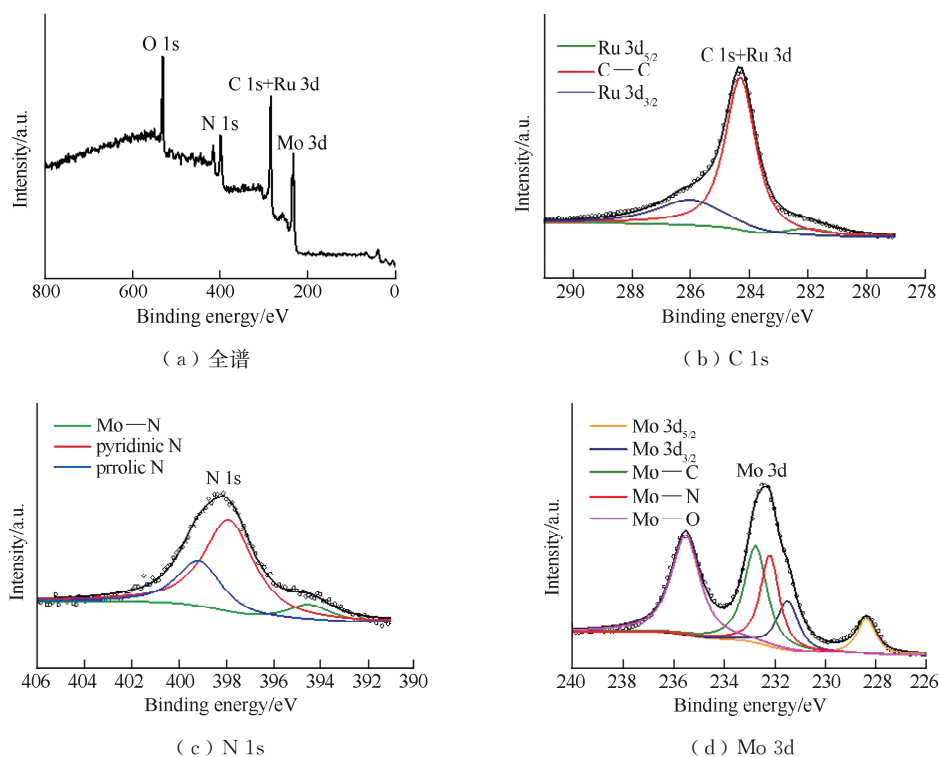


图 4 Ru-MoC-CN 的 XPS 谱图

Fig.4 XPS spectra of Ru-MoC-CN

## 2.3 Ru-MoC-CN 电性能表征

如图 5 (a) 所示,与 MoC-CN 相比,多孔纳米片修饰钌纳米颗粒的复合催化剂 Ru-MoC-CN 显示出最佳的 HER 催化性能。其 10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度过电位 ( $\eta_{10}$ ) 为 120 mV,明显低于 MoC-CN 样品的过电位 (221 mV)。另外,10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度对应的过电位显示,Ru-MoC-CN 具有相比 MoC-CN (146.3 mV) 更低的起始电位 (44.7 mV)。此外,从催化剂的 LSV 结果可以计算出 Tafel 斜率,如图 5 (b) 所示,MoC-CN 和 Ru-MoC-CN 的 Tafel 斜率分别为 86, 84 mV/dec,更低的斜率说明在这 2 种材料中 Ru-MoC-CN 的动力学更快,催化活性更好。为了进一步阐明这 2 种材料对 HER 具有优异的电催化活性,测量了电化学双层电容 ( $C_{dl}$ ),并通过  $C_{dl}$  与扫速之间的关系进一步分析电化学活性面积 (ECSA) 的特征,通过拟合,得到 MoC-CN 和 Ru-MoC-CN 的  $C_{dl}$  值分别为 26.52, 68.69 mF/cm<sup>2</sup>,如图 5 (c) 所示。催化剂表面 ECSA 是由电化学双层电容 ( $C_{dl}$ ) 估算出来的,与 ECSA 成线性正比<sup>[11]</sup>。因此,通过更大的斜率可以证实 Ru-MoC-CN 拥有更大的活性面积,表明多孔片层状结构的金属碳化物载体 MoC 上的活性位点数较多,确定了优越的电催化活性。此外,在碱性介质中,利用电化学阻抗谱 (EIS) 研究了 MoC-CN 和 Ru-MoC-CN 材料在 200 mV 以下的极化电阻。图 5 (d) 显示 Ru-MoC-CN 具有更小半径的圆弧,表明其具有更小的阻抗值。这表明纳米片

的导电性能得以提升,可以为电催化过程中电荷载流子(电子/空穴)的移动提供良好的途径,再加上它的 2D 片层和均匀的纳米孔结构,为该材料提供更多电催化活性中心。所有以上结果都证实 Ru-MoC-CN 对 HER 具有良好的电催化活性。

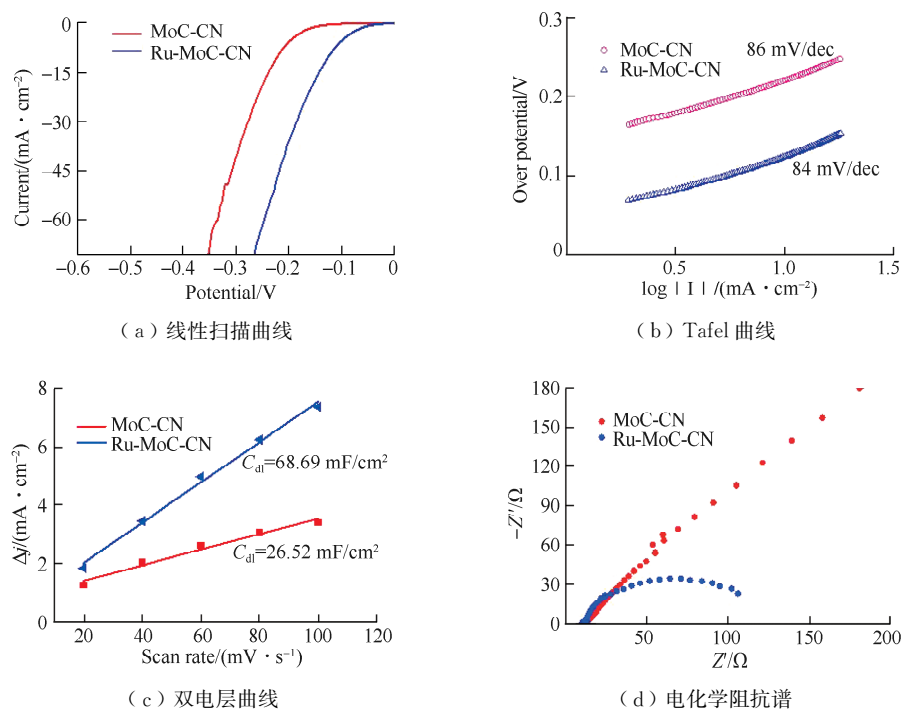


图 5 MoC-CN 和 Ru-MoC-CN 的电化学测试结果

Fig.5 Electrochemical measurement results of MoC-CN and Ru-MoC-CN

催化剂的稳定性是判断其电化学性能的另一个重要因素。因此分别测试了 Ru-MoC-CN 的耐受性和稳定性曲线,并对材料进行了 1 000 圈循环伏安曲线的测试,然后比对初始的线性扫描曲线与 1 000 圈后的线性扫描曲线的差距。从图 6 (a) 可知, Ru-MoC-CN 在 1 000 圈循环测试后,  $10 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度对应的过电位只衰减了 9 mV。如图 6 (b) 所示, Ru-MoC-CN 的稳定性用计时安培法来测定,对材料施加 0.15 V 的电位,持续测试 5 万 s 后也只有轻微退化(约 5%),与第 1 000 次循环伏安的结果一致,证实电催化剂具有较高的稳定性能。

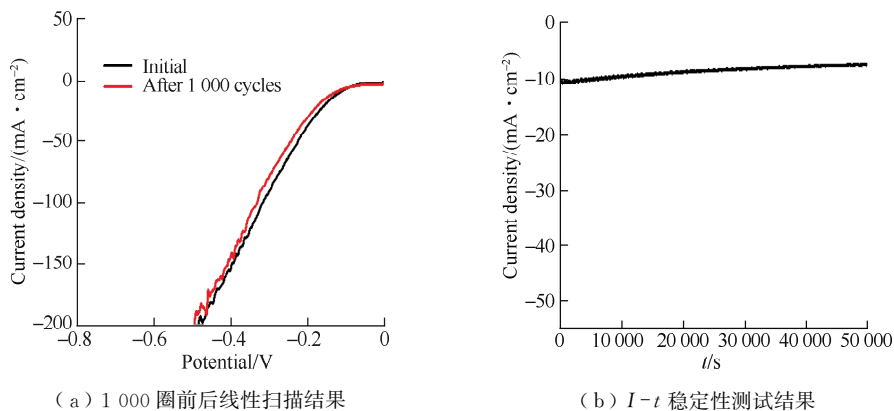


图 6 Ru-MoC-CN 的耐受性测试和稳定性测试结果

Fig.6 Tolerance curve and stability curve of Ru-MoC-CN

### 3 结 论

通过一步水热的方法合成了具有均匀孔洞结构的二维片状材料 Ru-MoC-CN 电催化剂,该材料在碱性条件下具有良好的电催化析氢活性。Ru-MoC-CN 的  $\eta_{10}$  仅为 120 mV, Tafel 斜率低至 84 mV/dec, 并且电催化剂也具有高稳定性。复合电催化剂可以通过降低反应过程中形成的氢中间体 ( $\Delta G_H^*$ ) 的吸附和解吸的吉布斯自由能,提升材料的电催化活性。此外,由于它富含纳米孔的纳米片结构,该材料在 HER 的电催化过程中具有良好的电荷移动速率和传质速率。文中合成的碳化钼基电催化材料具有独特的结构,可以扩大这些材料的潜在应用。

### 参考文献:

- [1] SHI Y M, ZHANG B. Recent advances in transition metal phosphide nanomaterials: synthesis and applications in hydrogen evolution reaction[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(6): 1529-1541.
- [1] 梁倩, 金杰, 李忠玉.  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{VO}_4$  催化剂的制备、表征及其在光催化性能研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2017, 29(5): 1-7.
- [2] ZHANG M R, WANG T T, CAO H Y, et al. Self-supported  $\text{Ni}_2\text{P}$  nanosheets on low-cost three-dimensional Fe foam as a novel electrocatalyst for efficient water oxidation[J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 42: 71-76.
- [3] GUO C Y, SHI Y M, LU S Y, et al. Amorphous nanomaterials in electrocatalytic water splitting[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, 42(8): 1287-1296.
- [4] EL-SHAFIE M, KAMBARA S, HAYAKAWA Y. Hydrogen production technologies overview[J]. Journal of Power and Energy Engineering, 2019, 7(1): 107-154.
- [5] KOUTAVARAPU R, VENKATA REDDY C, BABU B, et al. Carbon cloth/transition metals-based hybrids with controllable architectures for electrocatalytic hydrogen evolution-a review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(13): 7716-7740.
- [6] LIU Q L, YANG L H, SUN P, et al. Ru catalyst supported on nitrogen-doped nanotubes as high efficiency electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline media[J]. RSC Advances, 2020, 10(38): 22297-22303.
- [7] TANG C Y, ZHANG H, XU K F, et al. Unconventional molybdenum carbide phases with high electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(30): 18030-18038.
- [8] TAO P P, HU J, WANG W X, et al. Porous graphitic carbon prepared from the catalytic carbonization of Mo-containing resin for supercapacitors[J]. RSC Advances, 2014, 4(26): 13518-13524.
- [9] RAO C V, CABRERA C R, ISHIKAWA Y. In search of the active site in nitrogen-doped carbon nanotube electrodes for the oxygen reduction reaction[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010, 1(18): 2622-2627.
- [10] YANG L, GE J J, LIU C P, et al. Approaches to improve the performance of anode methanol oxidation reaction—a short review[J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2017, 4(1): 83-88.

(责任编辑:李艳)