

# Pt/MoC 的制备及其在电解水析氢反应中的催化性能

周燕强<sup>1</sup>, 陈萌<sup>1</sup>, 徐立军<sup>2</sup>, Abuliti Abudula<sup>2</sup>, 马宇飞<sup>1\*</sup>, 方岩雄<sup>1\*</sup>

(1. 广东工业大学 轻工化工学院, 广东 广州 510006; 2. 新疆工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830023)

**摘要:** 以钼酸铵和氯铂酸为原料, 通过原位程序升温碳化过程, 合成了 Pt 负载量不同的 Pt/Mo<sub>x</sub>C<sub>y</sub>( $x : y \leq 2$ ) 催化剂, 并考察了其在电解水析氢反应 (HER) 中的催化性能。利用 XRD、BET、SEM、TEM、XPS 对催化剂的微观结构及物理化学性质进行了表征。结果表明, Pt 的负载改变了碳化钼形成的拓扑结构, Pt 负载后的样品更容易形成  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C 相。Pt 的负载量对碳化钼催化剂在 HER 反应中的催化性能具有显著影响, 1.6Pt/MoC [ $n(\text{Pt}) : n(\text{Mo}) = 1.6 : 98.4$ ] 催化剂表现出最优催化效果 (过电势  $\eta_{\text{onset}} = 108$  mV, 塔菲尔斜率  $b = 74$  mV/dec) 及较低的阻抗 (18.77  $\Omega$ ), 可以与商业 Pt/C 催化剂相媲美。

**关键词:** 再生能源; 催化剂; 电解水; 制氢; 有机电化学与工业

中图分类号: TQ028.8 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)11-1921-07

## Preparation of Pt/MoC and Its Performance in Electrolysis Hydrogen Evolution

ZHOU Yan-qiang<sup>1</sup>, CHEN Meng<sup>1</sup>, XU Li-jun<sup>2</sup>, Abuliti Abudula<sup>2</sup>, MA Yu-fei<sup>1\*</sup>, FANG Yan-xiong<sup>1\*</sup>

(1. School of Light Industry and Chemical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, Guangdong, China; 2. Xinjiang Institute of Engineering, Urumqi 830023, Xinjiang, China)

**Abstract:** Pt/Mo<sub>x</sub>C<sub>y</sub>( $x : y \leq 2$ ) catalysts with different Pt loadings were synthesized using ammonium molybdate and chloroplatinic acid as raw materials through *in situ* temperature-programmed carbonization process and their catalytic activities in the hydrogen evolution reaction (HER) of electrolyzed water were investigated. Their microstructure and physicochemical properties were characterized by XRD, BET, SEM, TEM and XPS. The results showed that the introduction of Pt changed the topological structure of molybdenum carbide during the carbonization process and made the prepared samples easier to form the  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C phase. The loading of Pt had a significant effect on the catalytic activity of molybdenum carbide catalyst in the HER reaction. Among the samples, the 1.6Pt/MoC [ $n(\text{Pt}) : n(\text{Mo}) = 1.6 : 98.4$ ] catalyst exhibited the best catalytic activity (overpotential  $\eta_{\text{onset}} = 108$  mV, Tafel slope  $b = 74$  mV/dec) and had lower impedance (18.77  $\Omega$ ), which could be comparable with the commercial Pt/C catalyst.

**Key words:** renewable energy; catalyst; electrolyzed water; hydrogen production; electro-organic chemistry and industry

**Foundation items:** National Natural Science Foundation of China (21776049); National Natural Science Foundation of China-Youth Science Foundation (51701046)

随着人类对化石燃料需求的增加, 由化石燃料燃烧产生的 CO、CO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 等有害气体及温室气体对环境造成严重污染。氢能是公认清洁能源, 具有资源来源广泛、燃烧热值高、燃烧性能好、导热

性好、易于储存和运输、环境友好、燃烧后无有害产物、利用形式多 (如质子交换膜燃料电池<sup>[1-3]</sup>) 等优点。氢气将可再生能源中的能量通过水电解形式存储到化学键中, 然后通过燃料电池的逆向反应释

收稿日期: 2018-02-05; 定用日期: 2018-04-08; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180103

基金项目: 国家自然科学基金(21776049); 国家自然科学基金青年科学基金(51701046)

作者简介: 周燕强 (1990—), 男, 硕士研究生。联系人: 马宇飞 (1987—), 副教授, 硕士生导师, 电话: 020-39322231, E-mail: yufeima@gdut.edu.cn; 方岩雄 (1964—), 教授, 博士生导师, 电话: 020-39322237, E-mail: fangyx@gdut.edu.cn。

放能量。电化学析氢反应 (HER) 主要取决于电催化剂及电解质。

目前, Pt/C (其中, Pt 的质量分数为 20%) 催化剂是催化活性最好的 HER 催化剂, 能够在非常接近热力学反应电动势的电压下实现 HER。然而, 贵金属 Pt 稀缺、价格高, 且 Pt/C 催化剂中 Pt 使用量高, 因此限制了电解水制氢的工业化发展<sup>[4-6]</sup>。1973 年, Levy 等人发现, 碳化钼 ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ) 催化剂在催化加氢反应中表现出与贵金属 Pt 催化剂相似的性能<sup>[7-8]</sup>。2012 年, Hu<sup>[9]</sup>等第一次将商业  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$  用于电催化析氢领域。

为了减少 Pt 用量, 并达到同样高的 HER 活性, 本文通过共沉淀法, 及原位程序升温碳化过程制备了不同 Pt 负载量的  $\text{Pt}/\text{Mo}_x\text{C}_y$  催化剂,  $\text{Pt}/\text{Mo}_x\text{C}_y$  在一定程度上能够有效代替商业 Pt/C 电极, 大幅度降低催化剂的成本。考察了  $\text{Pt}/\text{Mo}_x\text{C}_y$  电解水析氢反应 (HER) 的催化性能。对催化剂的晶型、形貌、比表面积、表面电子环境及 HER 催化活性进行了表征。测试了  $\text{Pt}/\text{Mo}_x\text{C}_y$  催化剂的电化学阻抗 (EIS) 及催化剂的 HER 稳定性。以期通过调整 Pt 的负载量得到催化性能优异的碳化钼基 HER 催化剂。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

钼酸铵 [( $\text{NH}_4$ )<sub>6</sub> $\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ]、氯铂酸 ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 稀硫酸: 将浓度为 18.4 mol/L 的浓硫酸 (AR) 稀释到 0.5 mol/L 的稀硫酸、乙醇 (AR), 天津市大茂化学试剂厂; 全氟磺酸型聚合物溶液 (Nafion), 上海河森电气有限公司;  $\text{H}_2$  (体积分数为 99.999%)、 $\text{O}_2/\text{Ar}$  ( $\text{O}_2$  体积分数为 1%)、 $\text{CH}_4$  (体积分数为 99.999%)、Ar (体积分数为 99.999%), 广州玮欧气体股份有限公司。

德国 Bruker 公司 D8 型 X 射线衍射仪; 日本电子公司 JSM-7500F 型扫描电子显微镜; 美国 FEI 公司 Tecnai-G20 型透射电子显微镜; 美国 Micromeritics 仪器公司 Tristar II Plus 型物理吸附仪; 美国 Thermo Fisher Scientific 公司 Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪; 上海辰华 CHI 650E 电化学工作站。

### 1.2 步骤

#### 1.2.1 $\text{Pt}/\text{MoO}_3$ 前驱体制备

首先, 将 1.7655 g 钼酸铵和一定量的氯铂酸 [ $n(\text{Pt}) : n(\text{Mo}) = 0.4 : 99.6, 0.8 : 99.2, 1.6 : 98.4$ ] 溶解在 40 mL 去离子水中, 室温下搅拌 4 h; 随后在 80 °C 的油浴中继续搅拌, 直至把液体蒸干。所得固体在 110 °C 下干燥 12 h, 之后在 550 °C 下焙烧 4 h,

得到不同 Pt 负载量的  $\text{Pt}-\text{MoO}_3$ 。

#### 1.2.2 $\text{Pt}-\text{MoC}$ 催化剂制备

$\text{Pt}-\text{MoO}_3$  的碳化在小固定床微型反应器中进行。将 0.2 g 不同 Pt 负载量的  $\text{Pt}-\text{MoO}_3$  粉末置于 10 mm 石英管中, 通过程序升温过程在  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  ( $\text{CH}_4$  的体积分数为 20%) 混合气氛中进行碳化。具体升温过程如下: 以 5 °C/min 的升温速率从室温升至 300 °C, 然后以 1 °C/min 的速率升至 700 °C, 在该温度下保留 2 h。待温度降至室温后, 将  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  气氛切换成  $\text{O}_2/\text{Ar}$  气氛, 最终在该气氛下钝化 12 h 得到不同 Pt 负载量的  $\text{Pt}/\text{MoC}$  催化剂。不同 Pt/Mo 物质的量比 (0.4 : 99.6, 0.8 : 99.2, 1.6 : 98.4) 下制得样品分别标记为 0.4Pt/ $\text{Mo}_x\text{C}_y$ 、0.8Pt/ $\text{Mo}_x\text{C}_y$ 、1.6Pt/ $\text{Mo}_x\text{C}_y$  (由于不同负载量催化剂中碳化钼相态不能明确, 用  $x, y$  表示, 其中  $x : y \leq 2$ )。

未负载 Pt 的 MoC 样品也通过程序升温碳化方法制得。将钼酸铵在 500 °C 下焙烧 4 h 得到  $\text{MoO}_3$  粉末。将上述得到的  $\text{MoO}_3$  粉末放置于合适反应管中, 通过与  $\text{Pt}/\text{MoC}$  相同的程序升温碳化过程得到  $\beta\text{-MoC}$  样品。

### 1.3 表征

样品的晶形结构通过 X 射线衍射仪来确定, 具体测试条件: 激发光源为 Al 和  $K_\alpha$ , 电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描速度 10(°)/min, 测试范围 5° ~ 90°, 步距 0.02°; 通过 X 射线衍射图与粉末衍射标准联合委员会 (JCPDS) 标准卡片的比较来鉴定测试样品物相。

催化剂的表面微观结构通过扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 来表征。SEM 加压电压 30 kV, 点分辨率 1.4 nm, 最大放大倍数约为 20 万; TEM 加速电压 200 kV, 点分辨率 0.24 nm, 线分辨率 0.14 nm, 最大放大倍数约为 100 万。

样品的 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面积及孔道分布通过物理吸附仪来测量, 样品放于机器内 200 °C 脱气 6 h, 然后降温在液氮中测试。

X 射线光电子能谱 (XPS) 测试: 激发光源为 Al 和  $K_\alpha$ , Mo 3d 和 Pt 4f 轨道的结合能通过 Shirley 基线校正分析。

### 1.4 性能测试

电极材料的制备: 将 4 mg 所制备的催化剂样品先经过超声均匀分散在 1 mL  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  和 40  $\mu\text{L}$  Nafion 膜液中, 然后将均匀分散的混合样涂抹在直径为 3 mm 的玻璃碳电极上, 在室温下干燥电极, 此玻璃碳电极作为工作电极。

所有的电化学测试均在电化学工作站上进行, 采用三电极系统在室温下进行测试。石墨碳棒和  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (3 mol/L KCl 溶液) 分别作为三电极中的

对电极和参比电极, 使用 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 作为电解液。所有的极化曲线都被修正了内阻补偿 ( $i_R$ ) 的损失, 电位基于以下等式被校准到可逆氢电极 (RHE):  $E(\text{vs. RHE}) = E(\text{vs. Ag/AgCl}) + 0.209 + 0.059 \text{ pH}$ , 电流密度 ( $J$ ) 为归一化到工作电极的几何面积。线性扫描伏安法 (LSV) 与 Tafel 曲线测试扫描速度均为 5 mV/s, 最大电压为 0 V, 最小电压为 -1.0 V; 电化学阻抗谱 (EIS) 测量频率范围从 0.01 Hz 到 0.1 MHz。测量前, 电极均以 50 mV/s 的扫描速率进行循环伏安扫描 100 次。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 表征

不同 Pt 含量的 Pt/Mo<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 催化剂及  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C 催化剂的 XRD 谱图见图 1。

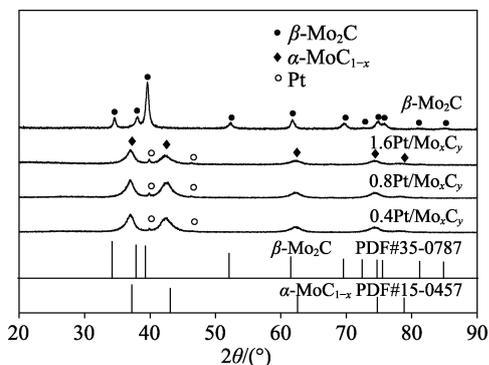


图 1  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C 及不同 Pt 负载量的 Pt/Mo<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C and Pt/Mo<sub>x</sub>C<sub>y</sub> catalysts with different Pt loadings

如图 1 所示, 所有负载金属 Pt 的 Pt/Mo<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 催化剂均表现出  $\alpha$ -MoC<sub>1-x</sub> 相态的特征峰, 出峰位置分别在  $2\theta = 37.77^\circ, 43.69^\circ, 63.39^\circ, 75.73^\circ$  和  $79.87^\circ$ , 对应于  $\alpha$ -MoC<sub>1-x</sub> 的 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面; MoO<sub>3</sub> 经过碳化后得到的是  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C 的特征峰, 出峰位置在  $2\theta = 34.8^\circ, 38.4^\circ, 39.8^\circ, 52.5^\circ, 61.9^\circ, 69.56^\circ$  和  $74.9^\circ$ , 分别对应于  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C 的 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103) 和 (112) 晶面。从图 1 可看出, 随着 Pt 负载量的上升, XRD 谱图中出现了金属 Pt 的衍射峰, 金属 Pt 在  $2\theta = 46.24^\circ$  处出现较弱的衍射峰, 对应于 Pt 的 (200) 晶面。这主要是由于高负载量下 Pt 颗粒发生部分团聚所导致。

通常,  $\alpha$ -MoC<sub>1-x</sub> 相比于  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C 具有更高的比表面积 ( $\alpha$ -MoC<sub>1-x</sub>: 50~100 m<sup>2</sup>/g;  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C: 10~50 m<sup>2</sup>/g)<sup>[10]</sup>, 高比表面的存在有利于暴露更多的活性位点。因此,  $\alpha$ -MoC<sub>1-x</sub> 的存在可能有利于提高催化剂的 HER 催化活性<sup>[11-13]</sup>。

### 2.2 BET 表征

纯的  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C 以及不同 Pt 含量的 Pt/Mo<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 的 BET 比表面积 ( $S_{\text{BET}}$ )、孔容及孔径分布列于表 1。

相比于纯的  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C ( $S_{\text{BET}}$ : 4.2 m<sup>2</sup>/g), Pt 负载后样品的比表面积明显提高 ( $S_{\text{BET}}$ : 57~73 m<sup>2</sup>/g)。并且随着 Pt 负载量的增加, Pt/Mo<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 比表面积呈上升趋势。这可能是由于 Pt 的负载导致样品表面在碳化过程中对 H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 分子的解离能力增强, 原位程序升温表面反应 (TPSR) 结果也显示, Pt 负载后的样品 H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的消耗峰明显要比纯 MoO<sub>3</sub> 温度低<sup>[14-15]</sup>。该现象使得 MoO<sub>3</sub> 在低温下很容易被还原。总体来讲, 金属原子的迁移率决定了载体的粒径大小。较低的还原温度会限制原子的流动性, 导致颗粒团聚度的减小, 并产生较大的比表面积。

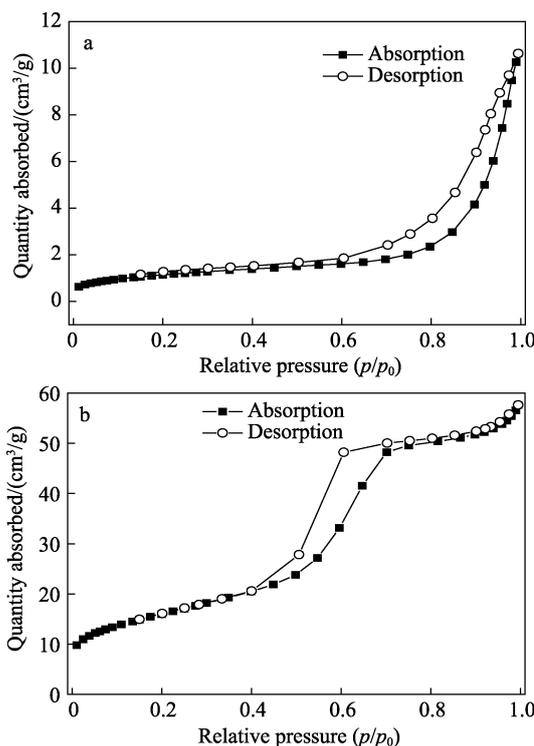
表 1  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C 及不同 Pt 负载量 Pt/Mo<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 催化剂的 BET 比表面积、孔容和孔径结果

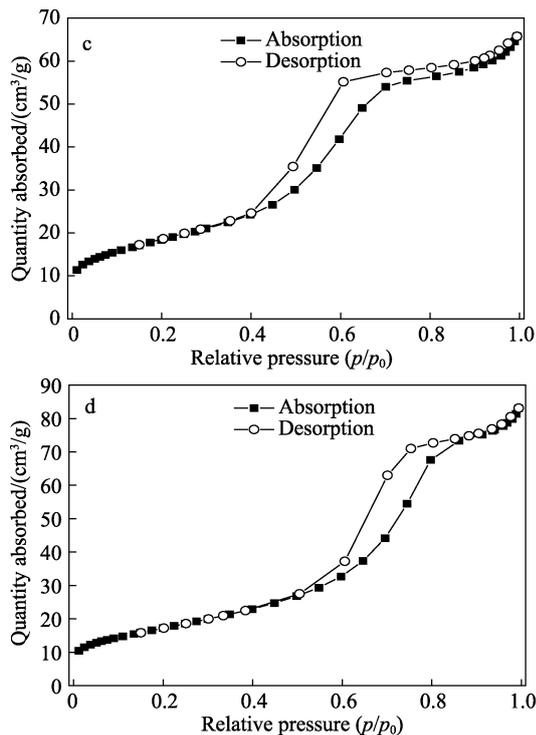
Table 1 BET specific surface area, pore volume and pore diameter of  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C and Pt/Mo<sub>x</sub>C<sub>y</sub> catalysts

催化剂	比表面积/(m <sup>2</sup> /g)	孔容/(cm <sup>3</sup> /g)	孔径/nm
$\beta$ -Mo <sub>2</sub> C	4.2	0.02	15.06
0.4Pt/Mo <sub>x</sub> C <sub>y</sub>	57.3	0.09	4.64
0.8Pt/Mo <sub>x</sub> C <sub>y</sub>	66.5	0.10	4.35
1.6Pt/Mo <sub>x</sub> C <sub>y</sub>	72.4	0.02	3.33

$\beta$ -Mo<sub>2</sub>C 及不同 Pt 负载量的 Pt/Mo<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 催化剂的孔道结构见图 2。

从图 2 可以看出, 4 种催化剂样品的吸附等温线均含有明显的回滞环。但是图 2a ( $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C) 属于 H3 型回滞环, 并没有出现明显的饱和吸附平





a— $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$ ; b— $0.4\text{Pt}/\text{Mo}_x\text{C}_y$ ; c— $0.8\text{Pt}/\text{Mo}_x\text{C}_y$ ; d— $1.6\text{Pt}/\text{Mo}_x\text{C}_y$   
图 2  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  及不同 Pt 负载量  $\text{Pt}/\text{Mo}_x\text{C}_y$  的吸附-脱附等温线

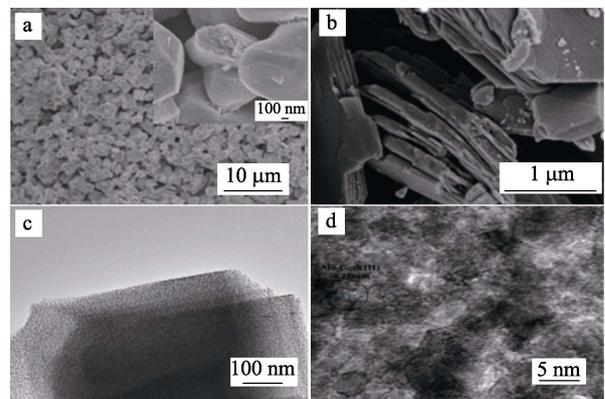
Fig. 2 Adsorption and desorption isotherms of  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  and  $\text{Pt}/\text{Mo}_x\text{C}_y$  catalysts

台, 表明其孔结构很不规整, 甚至孔结构很少。图 2b、c、d (分别对应  $0.4\text{Pt}/\text{Mo}_x\text{C}_y$ 、 $0.8\text{Pt}/\text{Mo}_x\text{C}_y$ 、 $1.6\text{Pt}/\text{Mo}_x\text{C}_y$ ) 则属于 H1 型回滞环, 吸附等温线上有饱和吸附等温平台, 反映出其孔径分布比较均匀, 说明 Pt 负载后的碳化钼催化剂是一种介孔材料, 其孔径分布相对较窄 (3.3~4.7 nm)。结合表 1 结果可发现, 相比于  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  (15.06 nm), Pt 负载后的样品孔径明显小于  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  样品。由于 Pt 的加入使得  $\text{MoO}_3$  在更低的碳化还原温度下进行, 阻止了样品内部离子的迁移, 使得样品体相及表面的小孔得以保留, 进一步产生较大的比表面积。此外, 较发达的孔道结构更加有利于反应中电子的传输, 从而提高反应活性。

### 2.3 SEM 及 TEM 表征

$\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  及  $\text{Pt}/\text{Mo}_x\text{C}_y$  [ $n(\text{Pt}) : n(\text{Mo}) = 1.6 : 98.4$ ] 催化剂的形貌、结构、组成见图 3。图 3a 为  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  的微观形貌整体和局部放大图。从图 3a 可以看出, 碳化钼呈现不规则的块状分布, 粒径为 2~8  $\mu\text{m}$ 。从图 3a 中嵌入的高倍 SEM 图像中可看出, 每一个碳化钼的体相内部是致密结构, 此结构导致  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  催化剂的比表面积较低。另外, 根据相变过程的空间拓扑结构, 氧化钼在碳化过程中的变化分成两种类型: 拓扑型变换与非拓扑型变化。在碳化钼形成的过程中, 拓扑型变换主要指氧化钼前驱体晶格中的氧原子在较低温度下逐一被  $\text{CH}_4$  裂解产生的 C 原

子所代替, 而整体上保持  $\text{MoO}_3$  的片层结构。而非拓扑变换指  $\text{MoO}_3$  的片层结构首先在较高温度下发生断裂形成小颗粒, 然后在被  $\text{CH}_4$  裂解产生的 C 原子所插层碳化, 最终形成小颗粒。此外, 拓扑变换是形成  $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$  相态的主要过程, 而  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  的形成过程主要是通过非拓扑变换碳化过程而形成。从图 3b 与 c 的 SEM 和 TEM 图可以看到, 金属 Pt 负载后的碳化钼样品主要是呈现片状结构的堆积形态。此结果也与 XRD 和 BET 结果一致。图 3b 可以看出, 负载 Pt 后, 片状结构更加明显, 且片的厚度大约为 50 nm。尽管有一些团聚的各向同性颗粒共存, 但观察到许多片状颗粒, 表明在渗碳过程中, 拓扑转变过程为主要过程。从图 3c 与 d 中可以发现, 碳化钼载体表面没有发现明显的 Pt 颗粒, 说明 Pt 在碳化钼表面分散度较高。

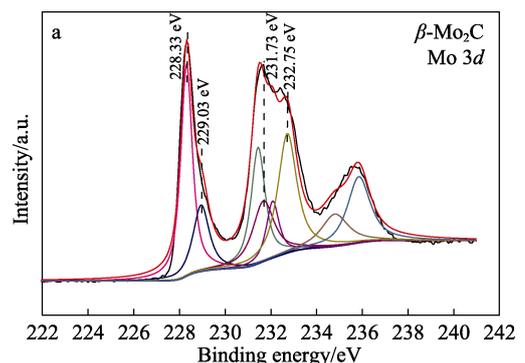


a— $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  的 SEM 图; b— $1.6\text{Pt}/\text{Mo}_x\text{C}_y$  的 SEM 图; c— $1.6\text{Pt}/\text{Mo}_x\text{C}_y$  的 TEM 图; d— $1.6\text{Pt}/\text{Mo}_x\text{C}_y$  的 HR-TEM 图

图 3  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  及  $1.6\text{Pt}/\text{Mo}_x\text{C}_y$  催化剂的电镜图  
Fig. 3 SEM and TEM images of  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  and Pt catalysts

### 2.4 XPS 表征

为了进一步考察 Pt 与碳化钼载体间的相互作用, 作者对  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  及  $\text{Pt}/\text{Mo}_x\text{C}_y$  样品中 Mo 与 Pt 原子进行了 X 射线光电子能谱分析 (XPS), 结果见图 4。 $\text{Mo}3d$  轨道分裂出  $3d_{5/2}$  和  $3d_{3/2}$  2 个轨道, 具有双峰结构, 峰面积比为 3 : 2, 能带结合能相差为 3.13 eV<sup>[15]</sup>。对于 Pt 负载的碳化钼样品观察到类似的 Mo 3d XPS 光谱, 结果见表 2。



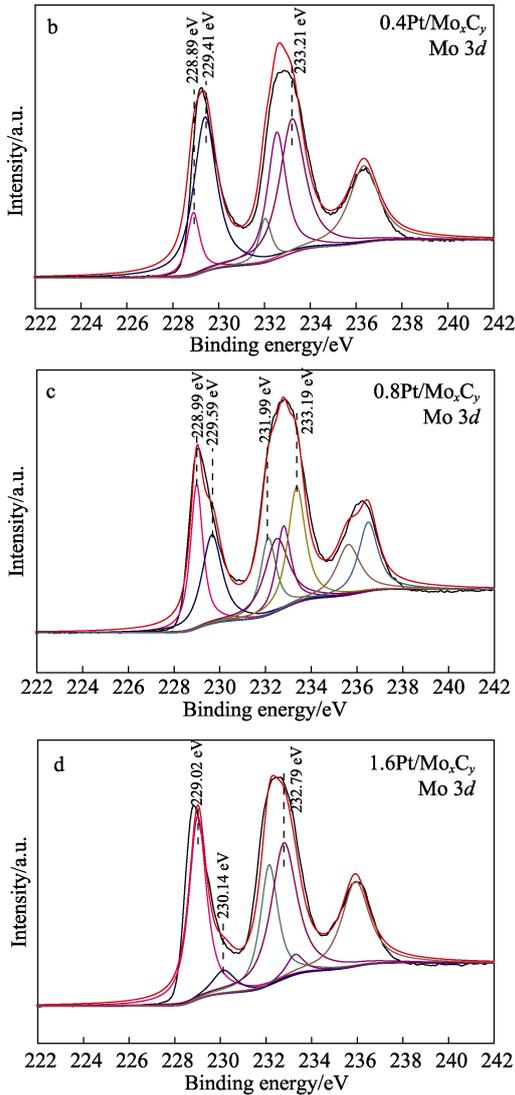


图 4  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  及不同 Pt 负载量  $\text{Pt}/\text{Mo}_x\text{C}_y$  催化剂的 Mo 3d 轨道的 XPS 能谱

Fig. 4 XPS spectra of Mo 3d orbitals of  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  and  $\text{Pt}/\text{Mo}_x\text{C}_y$  catalysts with different Pt loadings

表 2  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  及不同 Pt 负载催化剂的 Mo 3d<sub>5/2</sub> 结合能  
Table 2 Mo 3d<sub>5/2</sub> binding energies for  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  and Pt-loading catalysts

	Mo 3d <sub>5/2</sub> /eV			
	Mo <sup>II</sup> (Mo <sub>2</sub> C)	Mo <sup>IV</sup> (MoO <sub>2</sub> )	Mo <sup>δ</sup> (MoO <sub>x</sub> C <sub>y</sub> )	Mo <sup>VI</sup> (MoO <sub>3</sub> )
$\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$	228.33	229.03	231.73	232.75
0.4Pt/ $\text{Mo}_x\text{C}_y$	228.89	229.41	—	233.21
0.8Pt/ $\text{Mo}_x\text{C}_y$	228.99	229.59	231.99	233.19
1.6Pt/ $\text{Mo}_x\text{C}_y$	229.02	230.14	—	232.79

注：“—”表示催化剂没有该价态，无结合能。

如表 2 与图 4 所示，在碳化钼样品表面上发现有 4 种钼物种：结合能为 228.33 eV 的 3d<sub>5/2</sub> 轨道归属于 Mo-C 的 Mo<sup>II</sup> (MoC) 物种，另外 3 种 3d<sub>5/2</sub> 轨道结合能分别为 229.03、231.73 和 232.75 eV，分别为 Mo<sup>IV</sup> (MoO<sub>2</sub>)，Mo<sup>δ</sup> (MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>) (其中 δ 是 IV

和 VI 之间的状态) 和 Mo<sup>VI</sup> (MoO<sub>3</sub>)。这其中 Mo<sup>IV</sup>，Mo<sup>δ</sup> 和 Mo<sup>VI</sup> 均涉及到 Mo—O 和 Mo—O—C。氧化钼的存在应该归因于钝化过程中形成的表面氧化物<sup>[16]</sup>。然而，不可否认不完全碳化产生某些氧化物的可能性，尽管这些氧化物在 XRD 分析中未被检测到，但催化剂表面也依然会存在少量，只是其粒度较小。从表 2 可以看出，Pt 的添加引起了表面 Mo 原子周围电子的环境变化。从表 2 与图 4 中可以看到，随着 Pt 负载量的增加，Mo<sup>II</sup> (Mo<sub>2</sub>C) 物种中的 Mo 3d<sub>5/2</sub> 轨道的结合能向高结合能迁移，这是由于 Pt 外层 4f 轨道的电子向 Mo 的 3d 轨道迁移所致。此结果说明，Pt 与 MoC 表面有相互作用，并且相互作用随着 Pt 负载量的增加而增强。

为了进一步验证 Pt 与 MoC 载体之间的相互作用，测试了 Pt 4f 的 XPS，结果如图 5 所示。Pt 4f 轨道分裂出 4f<sub>7/2</sub> 和 4f<sub>5/2</sub> 两个轨道，具有双峰结构，峰面积比为 4 : 3，能带结合能相差为 3.33 eV<sup>[14]</sup>。其

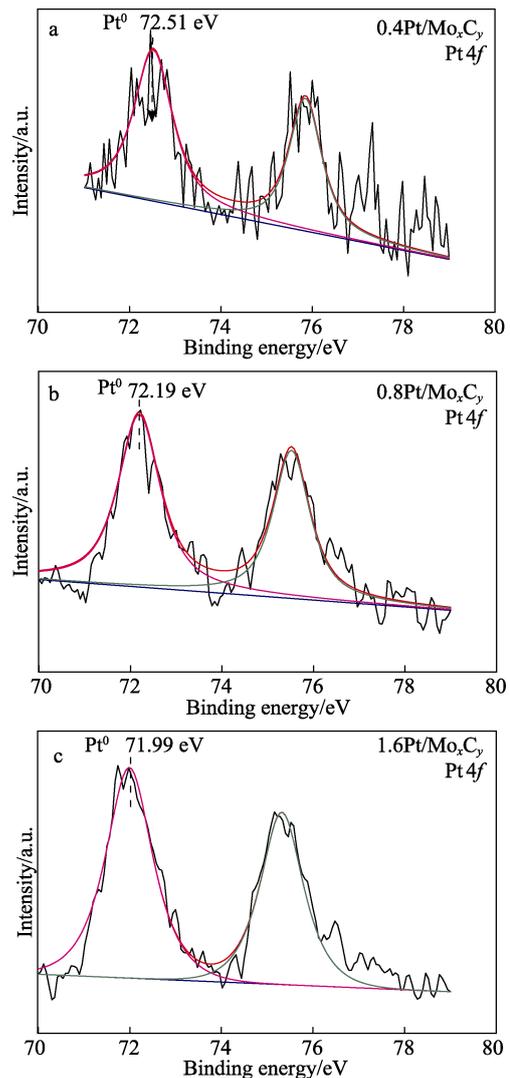


图 5 不同 Pt 负载量  $\text{Pt}/\text{Mo}_x\text{C}_y$  的 XPS 能谱  
Fig. 5 XPS spectra of  $\text{Pt}/\text{Mo}_x\text{C}_y$  with different Pt loadings

中 PtO 物种主要是由样品在空气中焙烧后产生。然而，在 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 气氛下碳化后，在催化剂表面只发现 Pt<sup>0</sup> 物种，表面碳化过程中 Pt 的氧化态已经被完全还原至金属态 Pt。如图 5 所示，Pt<sup>0</sup> 物质的结合能转移是碳化钼与 Pt 金属之间的电荷转移的指示，表明 Pt 和碳化物彼此相互作用。可以看到，随着 Pt 含量的不断增加，Pt<sup>0</sup> 的结合能不断降低，从 72.51 eV 降低至 71.99 eV。说明电子从碳化钼转移到 Pt 的趋势进一步增强，彼此的相互作用越来越强。

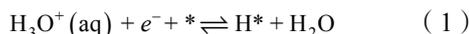
2.5 电化学性能测试

为了考察 Pt/Mo<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 在酸性电解质中的 HER 性能，将制备的 β-Mo<sub>2</sub>C 和不同 Pt 负载量的 Pt/Mo<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 催化剂均匀涂抹在玻碳电极 (GCE) 上，质量负荷为 0.27 mg/cm<sup>2</sup>。图 6a 为它们的循环伏安极化 (LSV) 曲线，测试条件：扫描范围从 -1~0 V，扫描速度为 5 mV/s。如图 6a 所示，β-Mo<sub>2</sub>C 催化剂的过电势 η<sub>10</sub> (10 代表电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup>) 为 467 mV。Pt 负载后的样品电催化性能有明显提升，并且随着 Pt 负载量的上升，催化剂的过电势 η<sub>10</sub> 也呈现上升趋势。其中，1.6Pt/Mo<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 只需要 108 mV 的 η<sub>10</sub>。各个催化剂的过电势列于表 3 中。结合之前 XPS 表征结果推断，金属 Pt 与碳化钼载体的相互作用越强，催化活性也越高。

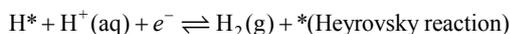
HER 在上述催化剂表面的反应动力学结果如图 6b 所示。图 6b 中，Tafel 曲线描述了 HER 在催化剂表面反应的快慢。测试条件：扫描范围从 -1~0 V，扫描速度为 5 mV/s。塔菲尔公式为 η=a+blgJ (其中，a 表示电流密度为单位数值(1 A/cm<sup>2</sup>)时的过电位值；b 表示斜率，斜率越小表示反应越容易进行；J 表示电流密度，单位为 A/cm<sup>2</sup>)。与 Mo<sub>2</sub>C 相比，在 1.6Pt/Mo<sub>x</sub>C<sub>y</sub> (过电势 η<sub>onset</sub>=108 mV, b=74 mV/dec) 观察到较低的电势 (η<sub>onset</sub>) 和较小 Tafel 斜率 (b)。而与商业 Pt/C 电极 (实验测得 η<sub>onset</sub>=103 mV, b=64 mV/dec) 相比，二者有相似的过电势和 Tafel 斜率。Tafel 斜率越小，表示氢生成速度越快<sup>[17]</sup>，显示出越高的催化活性。

通常 HER 在酸性溶液中存在两个反应步骤<sup>[18]</sup>。

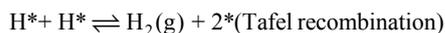
第一步，电化学还原反应 (Volmer reaction)，反应式如下：



第二步有两种反应可能性，电化学脱附反应 (Heyrovsky reaction) 或者复合脱附步骤 (Tafel recombination)，反应式如下：



或者



其中，“\*”代表催化剂的活性位，“H\*”代表活性位吸

附了一个氢原子。

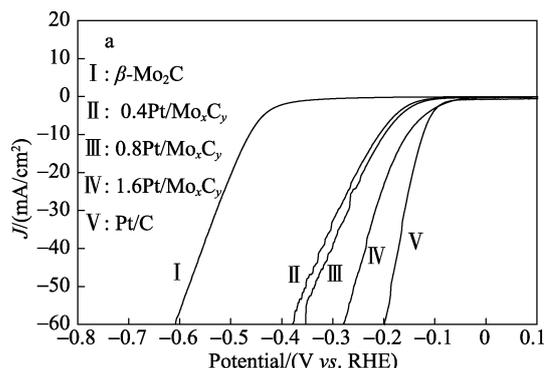
在实际应用中，Tafel 斜率经常用来推测酸性条件下电解水制氢机制中析氢反应的动力学速度控制步骤。一般来说，当 Volmer 为控速步骤时，Tafel 斜率为 116 mV/dec；Heyrovsky 过程为控速步骤时，Tafel 斜率为 40 mV/dec；而当 Tafel 步骤控速时，Tafel 斜率为 30 mV/dec<sup>[17]</sup>。通过测定塔菲尔斜率可知发生析氢反应时的动力学过程及速率控制步骤。Pt/Mo<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 催化剂 Tafel 斜率在 40~116 mV/dec，因此控速步骤主要为第二步，当然，第一控速步骤也会对反应产生一定的作用，这样就更加有利于析氢反应的进行，加速 H<sub>2</sub> 的生成。同时因为 1.6Pt/Mo<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 的 Tafel 斜率为 74 mV/dec，仅次于 Pt/C 催化剂，同等过电势下，相比于 0.8Pt/Mo<sub>x</sub>C<sub>y</sub>, 0.4Pt/Mo<sub>x</sub>C<sub>y</sub>, β-Mo<sub>2</sub>C 具有更高的电流密度，有利于电子传输，从而加速反应进行。

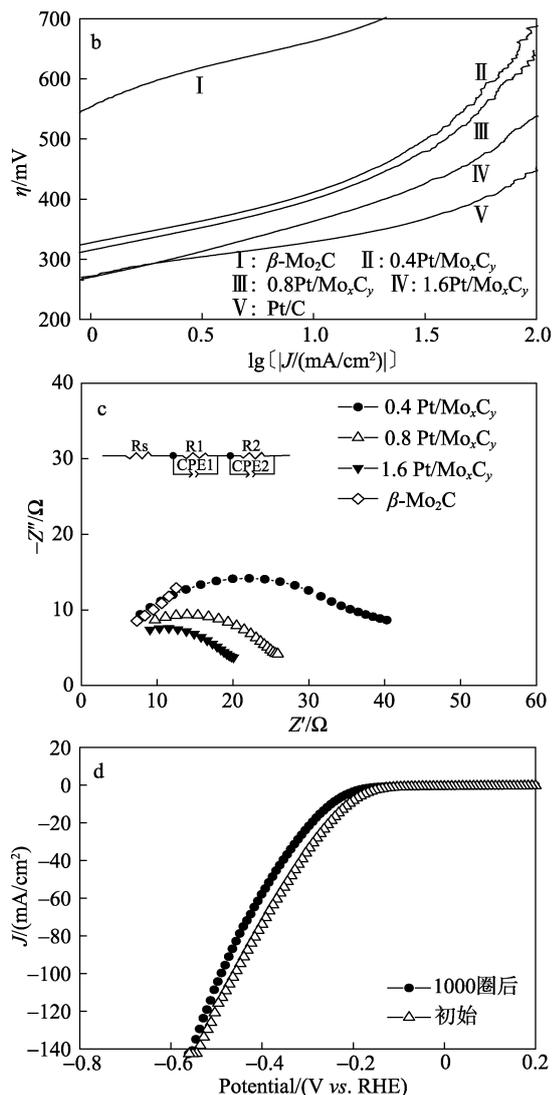
β-Mo<sub>2</sub>C 和不同 Pt 负载量的 Pt/Mo<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 催化剂的电化学阻抗数据如图 6c 所示，并总结于表 3 中。测试条件：EIS 测试电位设置为 -200 mV (vs. RHE)，频率区间为 0.01 Hz~100000 Hz，振幅为 5 mV。结果表明，所制备催化剂的电化学阻抗表现出与 Tafel 斜率一致的顺序。其中，由 1.6Pt/Mo<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 提供的电荷转移电阻 R<sub>ct</sub> 低至 18.77 Ω，仅高于 Pt/C 电极的 15.75 Ω，表明氢析出的电子传输较快，析氢性能良好。

表 3 β-Mo<sub>2</sub>C 及不同 Pt 负载量 Pt/Mo<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 的电化学性质  
Table 3 Electrochemical properties of β-Mo<sub>2</sub>C and Pt loading Pt/Mo<sub>x</sub>C<sub>y</sub>

	η <sub>onset</sub> /mV	b/(mV/dec)	a/mV	J/(mA/cm <sup>2</sup> )	R <sub>ct</sub> /Ω
Pt/C	103	64	58	0.178	15.75
β-Mo <sub>2</sub> C	467	140	369	0.002	17.51
0.4Pt/Mo <sub>x</sub> C <sub>y</sub>	195	78	140	0.016	-
0.8Pt/Mo <sub>x</sub> C <sub>y</sub>	167	77	113	0.034	28.78
1.6Pt/Mo <sub>x</sub> C <sub>y</sub>	108	74	56	0.126	18.77

图 6d 对 1.6Pt/Mo<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 进行了循环伏安稳定性测试，测试条件：扫描范围从 -1~0 V，扫描速度为 50 mV/s，扫描圈数为 1000 圈。从图 6d 可以看出，循环了 1000 圈之后，析氢电位虽然有所降低，但是





a—线性扫描伏安曲线；b—塔菲尔曲线；c—电化学阻抗谱；d—循环伏安曲线

图 6  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  及不同 Pt 负载量的  $\text{Pt}/\text{Mo}_x\text{C}_y$  催化剂的电化学测试结果

Fig. 6 Electrochemical test results of  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  and  $\text{Pt}/\text{Mo}_x\text{C}_y$  with different Pt loadings

降低幅度并不大，催化剂的稳定性依然可以得到保证，综合考虑， $1.6\text{Pt}/\text{Mo}_x\text{C}_y$  具有良好的催化性能。

### 3 结论

通过简单负载方法制备了高活性、低金属负载量的  $\text{Pt}/\text{MoC}$  催化剂。实验结果显示，通过 Pt 与  $\text{MoC}$  之间的相互作用能够明显提高 Pt 的负载量，进一步可影响催化剂的催化活性。本实验为降低商用  $\text{Pt}/\text{C}$  催化剂中贵金属 Pt 的使用提供了理论基础，为进一步推进电解水大规模制氢提供了实验基础。具体结论如下：

(1) 通过在  $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{CH}_4/\text{H}_2$  ( $\text{CH}_4$  体积分数为 20%) 气氛下的程序升温反应原位制得  $\text{Pt}/\text{Mo}_x\text{C}_y$  催化剂，并且样品均得到  $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$  相态。其中， $\alpha$ - $\text{MoC}$

相态在碳化合成过程中通过形貌及体相上的拓扑变换过程保持了样品整体上的片层结构，暴露出更多的活性位点，相比于  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$ 、 $\alpha$ - $\text{MoC}$  表现出更大的比表面积及更好的 HER 催化活性，更加有利于电解水析氢反应的进行。

(2) XPS 结果显示，随着 Pt 负载量的增加，Pt 与碳化钼载体的相互作用也随之增强， $1.6\text{Pt}/\text{Mo}_x\text{C}_y$  的高 HER 催化活性及稳定性的原因归结于  $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$  的高表面积及 Pt 与  $\text{MoC}$  的强相互作用。 $1.6\text{Pt}/\text{Mo}_x\text{C}_y$  在酸性电解质中过电势  $\eta_{\text{onset}}=108\text{ mV}$ ，塔菲尔斜率  $b=74\text{ mV/dec}$ ，阻抗为  $18.77\text{ }\Omega$ 。

(3) 对比价格昂贵的商业 20% $\text{Pt}/\text{C}$ (20%为 Pt 的质量分数)催化剂，自制的催化剂可以大幅减少 Pt 金属的用量，成本大约只有商业催化剂的 10%。

### 参考文献:

- [1] Steele B C, Heinzel A. Materials for fuel-cell technologies[J]. Nature, 2001, 414(6861): 345-352.
- [2] Kreuter W, Hofmann H. The important energy transformer in a world of sustainable energy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1996, 23(8): 661-666.
- [3] Debe M K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells[J]. Nature, 2012, 486(7401): 43-51.
- [4] Walter M G, Warren E L, McKone J R, et al. Solar water splitting cells[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(11): 6446-6473.
- [5] Bartak D E, Kazee B, Shimazu K, et al. Electrodeposition and characterization of platinum microparticles in poly(4-vinylpyridine) film electrodes[J]. Analytical Chemistry, 1986, 58(13):2756-2761.
- [6] Millet P, Andolfatto F, Durand R. Design and performance of a solid polymer electrolyte water electrolyzer [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1996, 21(2): 87-93.
- [7] Levy R B, Boudan M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis[J]. Science, 1973, 181(4099): 547-549.
- [8] de Novion C H, Landesman J P. Order and disorder in transition metal carbides and nitrides: experimental and theoretical aspects[J]. Pure and Applied Chemistry, 1985, 57(10): 1391-1402.
- [9] Vrabel H, Hu Xile. Molybdenum boride and carbide catalyze hydrogen evolution in both acidic and basic solutions[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2012, 51(51): 12703-12706.
- [10] Ma Y F, Guan G Q, Hao X G, et al. Molybdenum carbide as alternative catalyst for hydrogen production-A review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 75: 1101-1129.
- [11] Bouchy C, Schmidt I, Anderson J, et al. Metastable fcc  $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$  supported on HZSM5: preparation and catalytic performance for the non-oxidative conversion of methane to aromatic compounds[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2000, 163(1): 283-296.
- [12] Ranhoski G, Bell A, Reimer J. Catalysis over molybdenum carbides and nitrides: II. Studies of CO hydrogenation and  $\text{C}_2\text{H}_6$  hydrogenolysis [J]. Journal of Catalysis, 1987, 108(1): 40-49.
- [13] Ma Y F, Guan G Q, Shi C, et al. Low-temperature steam reforming of methanol to produce hydrogen over various metal-doped molybdenum carbide catalysts[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(1): 258-266.
- [14] Jung K T, Kim W B, Rhee C H, et al. Effects of transition metal addition on the solidstate transformation of molybdenum trioxide to molybdenum carbides[J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(2): 307-314.
- [15] Shi C, Zhang A J, Li X S, et al. Ni-modified  $\text{Mo}_2\text{C}$  catalysts for methane dry reforming[J]. Applied Catalysis A: General, 2012, 431(29): 164-170.
- [16] Vilekar S A, Fishtik I, Datta R. Kinetics of the hydrogen electrode reaction[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(7): 1040-1050.
- [17] Lin H, Liu N, Shi Z, et al. Cobalt-doping in molybdenum-carbide nanowires toward efficient electrocatalytic hydrogen evolution[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(31): 5590-5598.
- [18] Oki S, Mezalki R. Identification of rate-controlling steps for the water-gas shift reaction over an iron oxide catalyst[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1973, 77(4): 447-452.