

# Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC纳米复合物的制备及其电催化析氢性能研究

陈荟媛, 秦 天, 杨贝贝, 宾 端\*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2023年8月5日; 录用日期: 2023年11月13日; 发布日期: 2023年11月22日

## 摘 要

众所周知, 在水裂解的氢气分解反应中, 寻求高效且经济成本低的电催化剂对于开发清洁和可再生能源至关重要。然而, 这仍然是一个巨大的挑战。而电催化剂的设计是实现析氢催化活性的重要途径。基于此, 本文以无水柠檬酸作为螯合剂和分散剂, 杂化粒子均匀的分布在氮掺杂碳基底上, 制备了Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC纳米复合材料。电化学测试表明, Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC复合材料在碱性条件下有着较小的析氢过电位, 并拥有较好的稳定性。这主要归因于Ni与Mo<sub>2</sub>C的耦合作用能显著减小粒子的尺寸, 增加了活性位点。石墨-N、吡啶-N和吡咯-N具有丰富的电子, 增加了氮掺杂碳表面的电子密度, 促进了氢的吸附和析氢过程。

## 关键词

水裂解, 电催化剂, Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC, 析氢过电位

# Preparation of Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC Nanocomposites and Their Study in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Performance

Huiyuan Chen, Tian Qin, Beibei Yang, Duan Bin\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Aug. 5<sup>th</sup>, 2023; accepted: Nov. 13<sup>th</sup>, 2023; published: Nov. 22<sup>nd</sup>, 2023

\*通讯作者。

文章引用: 陈荟媛, 秦天, 杨贝贝, 宾端. Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 纳米复合物的制备及其电催化析氢性能研究[J]. 物理化学进展, 2023, 12(4): 387-396. DOI: 10.12677/japc.2023.124037

## Abstract

As well known for the hydrogen evolution reaction (HER) of water splitting, it is very important to explore an efficient and cost-effective electrocatalyst for the development of clean and renewable energy. However, there still remains a huge challenge in design of highly catalytic activity for HER. Herein, this work employs anhydrous citric acid as a chelating and dispersing agent, and the hybrid particles are uniformly distributed on a nitrogen doped carbon substrate to prepare Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC nanocomposite. Electrochemical tests indicate that the Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC catalyst presented a small HER over-potential and good stability in acidic media. This is mainly due to the coupling effect of Ni and Mo<sub>2</sub>C, which can significantly reduce the particle size and increase the active site. In addition, graphene-N, pyridine-N, and pyrrole-N with abundant electrons could increase the electron density on the surface of nitrogen doped carbon and promote the hydrogen adsorption and evolution.

## Keywords

Water Splitting, Electrocatalyst, Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC, Hydrogen Evolution Reaction Over-Potential

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

氢被认为是一种很有前途的能源载体, 主要凭借它较高的能量密度、反应产物(H<sub>2</sub>O)清洁环保和可持续生产的特点, 而电解水制氢是当前氢气来源的主要技术之一[1] [2]。目前, Pt 基催化剂仍然是电解水制氢反应的主要催化剂, 但是高昂的成本严重制约了其大规模应用[3] [4] [5]。因此, 人们致力于探索低成本的高效电催化剂, 如镍基、钴基和钼基等非贵金属材料, 以取代 Pt 基催化剂作为析氢反应(HER)的电催化剂, 在这些催化剂中, 碳化钼与 Pt 有着相似的 d 带状态, 被认为是一种很有潜力的 HER 催化剂[6]。

目前, 各种形貌调控的 Mo<sub>2</sub>C 已经被报道应用于 HER, 有纳米线[7] [8]、纳米粒子[9] [10]和纳米片[11] [12]等, 尤其是纳米粒子, 其合成过程简单, 表面活性位点暴露程度较高, 受到了人们的广泛关注。然而, Mo<sub>2</sub>C 纳米粒子表面能高, 会发生不可避免的团聚, 从而导致有效活性位点的减少, 为了缓解 Mo<sub>2</sub>C 纳米粒子的聚集, 通常通过 Mo 与碳源之间的碳热还原作用, 将 Mo<sub>2</sub>C 纳米粒子固定在导电载体上, 如碳纳米管、石墨烯等具有一定形貌的碳材料[13] [14] [15]。另一种提升 Mo<sub>2</sub>C 催化性能的有效策略是将其与过渡金属(Fe、Co、Ni 等)耦合掺杂, 这可以改变电子结构, 并增添活性位点和金属-Mo<sub>2</sub>C 界面[16] [17] [18]。其中, Ni 具有较好的导电性能和氢吸附性能, 具有中等强度的氢结合能, 此外, 电催化剂表面的 Ni 在碱性条件下容易转变为活性更强的 Ni(OH)<sub>2</sub>, 与 Mo<sub>2</sub>C 纳米粒子相似, 金属纳米粒子在制备过程中也倾向于团聚, 可以通过负载在碳基材料上缓解这一问题[19]。

在本章中, 我们设计以 Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 纳米复合材料为高效稳定的 HER 催化剂。以无水柠檬酸作为螯合剂, 对凝胶前驱体进行高温煅烧, 使得 Ni/Mo<sub>2</sub>C 纳米粒子均匀地分散在氮掺杂碳片上, 两者的耦合作用使得杂化物颗粒直径在 8 nm 左右, 能有效减小粒子的尺寸, 增加了活性位点, 而且氮掺杂碳作为载

体还可以有效地增强电子穿透能力, 石墨-N、吡啶-N 和吡咯-N 具有丰富的电子, 增加了氮掺杂碳表面的电子密度, 促进了氢的吸附和析氢过程, 在酸性条件下具有较好的催化活性与稳定性。

## 2. 实验部分

### 2.1. 主要试剂

尿素(99%, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 无水柠檬酸(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 四水合钼酸铵(分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司), 六水合氯化镍四水合钼酸铵(分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司), 氢氧化钾(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

### 2.2. Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 的合成

本文主要采用高温煅烧凝胶前驱体的方法得到 Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC, 具体如下所示, 将 3.0 g 的尿素和 1.5 g 的柠檬酸溶解于 10 mL 去离子水中, 搅拌 20 min, 形成均匀透明的溶液。将 0.48 g 的(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O 和 0.71 g 的 NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶解于 5 mL 去离子水中搅拌溶解, 随后将两个溶液混合, 超声 10 min, 通过铁架台将烧瓶固定在油浴锅中, 80℃加热至少 12 h, 得到凝胶前驱体。最后, 将前驱体置于陶瓷坩埚中, 通过管式炉高温煅烧, 在 N<sub>2</sub> 气氛下, 以 2℃ min<sup>-1</sup> 的升温速率升到 800℃, 低的升温速率可以释放残留溶剂, 然后保温 3 h, 待自然冷却到室温后, 得到 Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 催化剂。需要注意的是控温程序启动前, 管式炉需要通 N<sub>2</sub> 流 30 min, 除去炉内的氧气。以同样的方法合成得到实验对照样品, 当溶液中不加入 (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O 时, 最终得到 Ni/NC。当溶液中不加入 NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 时, 最终得到 Mo<sub>2</sub>C/NC。

### 2.3. 复合材料的物理表征

通过德国 Bruker D8 Advance 系列设备进行 XRD 测试, 靶材为 Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0.15045$  nm), 步长为 0.02°。使用德国 ZEISS Ge mini SEM 300 型号扫描电镜得到 SEM 图和 SEM-EDS 元素分布图, 加速电压为 5 kV, 使用赛默飞的 Talos F200x G2 型号透射电镜得到 TEM 和 HRTEM 图片。通过 XSAM800 光谱仪得到 X 射线电子能谱。

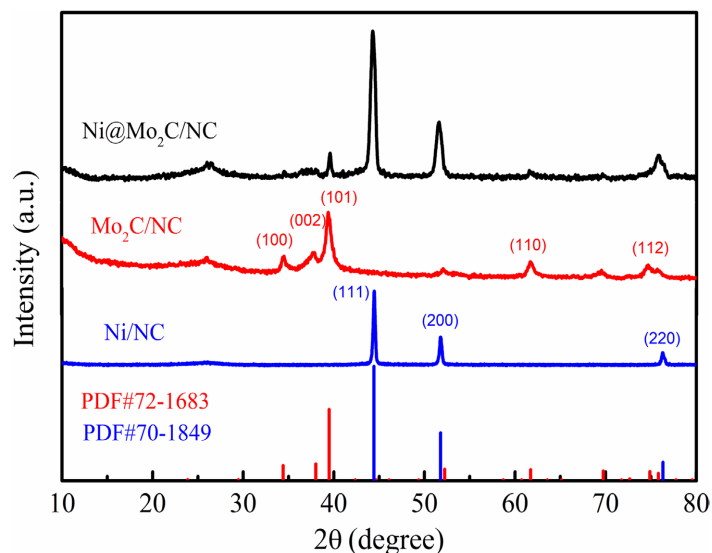
### 2.4. 复合材料的电化学性能测试

采用典型的三电极体系在酸性和碱性条件下对材料的析氢性能进行测试, 使用的电化学工作站是辰华的 CHI 660D 型, 通过测得的 CV 曲线, LSV 曲线和 i-t 曲线表征 HER 性能, 将制备的催化剂薄膜负载在钛网集流体上作为工作电极, 饱和甘汞电极作为参比电极, 25℃下的标准电极电势为 0.241 V, 直径 6 mm 的石墨棒作为对电极, 酸性条件使用的是 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液, 碱性条件使用的是 1 M KOH 溶液。每次称取的薄膜质量误差在 0.1 mg 以内, 钛网集流体上薄膜覆盖大小为 1 cm × 1 cm。

## 3. 结果与讨论

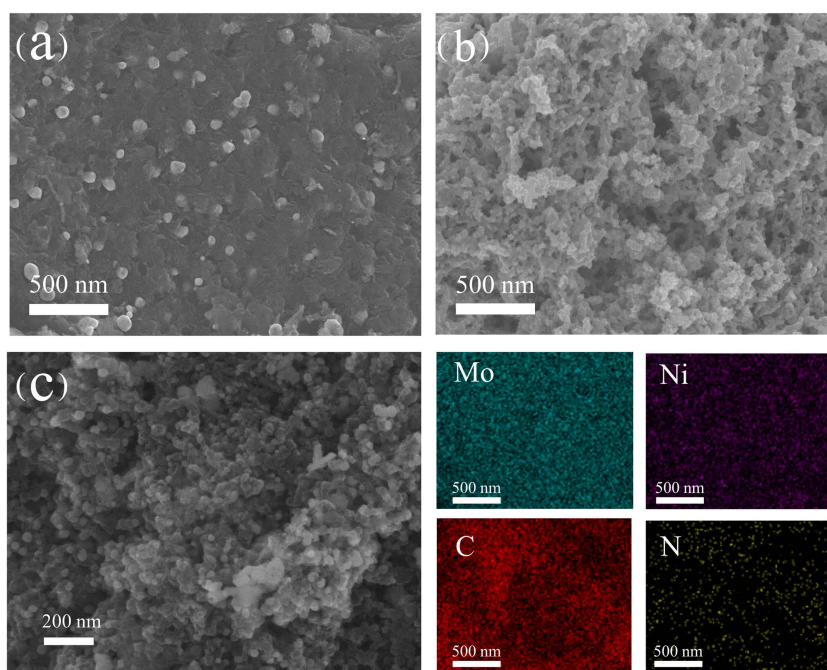
### 3.1. 材料的物理表征

首先通过对不同材料的结构进行了表征, 结果如图 1 所示, 发现 Ni/NC 与标准卡片 PDF#70-1849 的特征衍射峰相符合, 对应空间群为 Fm-3m (225), 有三个明显的衍射峰, 分别是金属 Ni 的(111)、(200)和(220)晶面, 衍射峰狭窄尖锐, 结晶度较好。Mo<sub>2</sub>C/NC 对应的空间群为 Pbcn (60), 在  $2\theta$  为 34.47°、38.07°、39.5°、61.76°和 74.90°有着主要峰, 与标准卡片 PDF#72-1683 的特征衍射峰一致。对于 Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 样品, 所有的衍射峰都由 Ni/NC 和 Mo<sub>2</sub>C/NC 形成的, 无其他的杂质峰, 说明复合样品中 Ni 和 Mo<sub>2</sub>C 成功复合, 并成功负载修饰在氮掺杂的碳基底上, 其中  $2\theta = 26^\circ$  处观察到石墨碳的衍射峰。



**Figure 1.** XRD pattern of Ni/NC、Mo<sub>2</sub>C/NC and Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC

**图 1.** Ni/NC、Mo<sub>2</sub>C/NC 和 Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 的 XRD 图



**Figure 2.** SEM images of (a) Ni/NC; (b) Mo<sub>2</sub>C/NC; (c) Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC and SEM-EDS element mapping images of Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC

**图 2.** (a) Ni/NC、(b) Mo<sub>2</sub>C/NC、(c) Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 的 SEM 和 EDS 元素分布图谱

图 2(a)是 Ni/NC 的 SEM 图,可以看到金属 Ni 球形颗粒均匀负载在碳片上,颗粒的直径为 200 nm 左右,图 2(b)是 Mo<sub>2</sub>C/NC 的 SEM 图,Mo<sub>2</sub>C 颗粒直径在 50 nm 左右,但是发生了轻微的团聚现象,各个颗粒互相连接组成具有孔洞的三维结构,当 Ni 与 Mo<sub>2</sub>C 耦合时,它们之间的协同作用使得复合材料的颗粒明显变小,如图 3(c)所示,颗粒直径为 10 nm 左右,大量的颗粒紧密的排列在碳基底上,提供了大的比表面积,SEM-EDS 元素分布图证明该复合材料中含有 Mo、Ni、C 和 N 元素。根据图 3 显示的元素含量 EDX 图, Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 中 Ni 和 Mo 的质量约为 19%和 29%,接近开始的原料投入比。



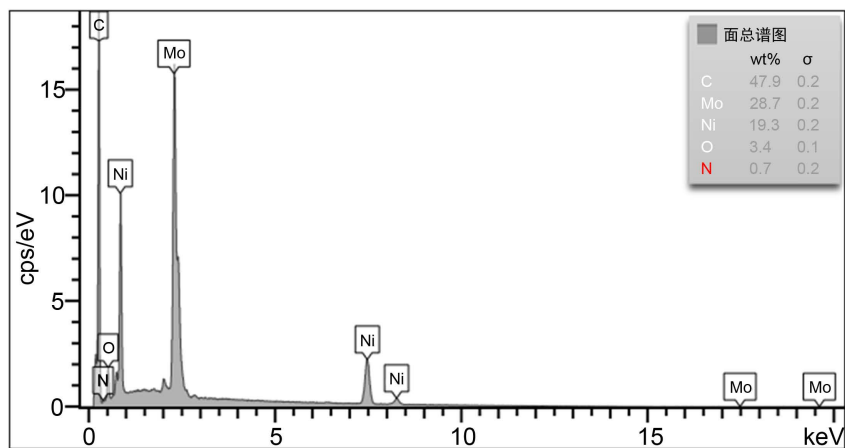


Figure 3. EDX pattern of Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC  
 图 3. Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 的元素含量 EDX 图

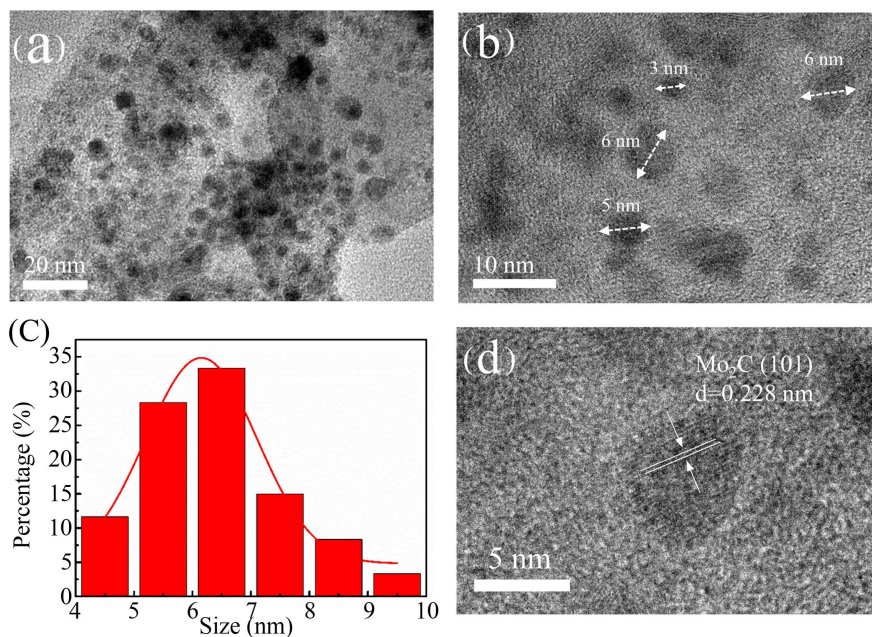
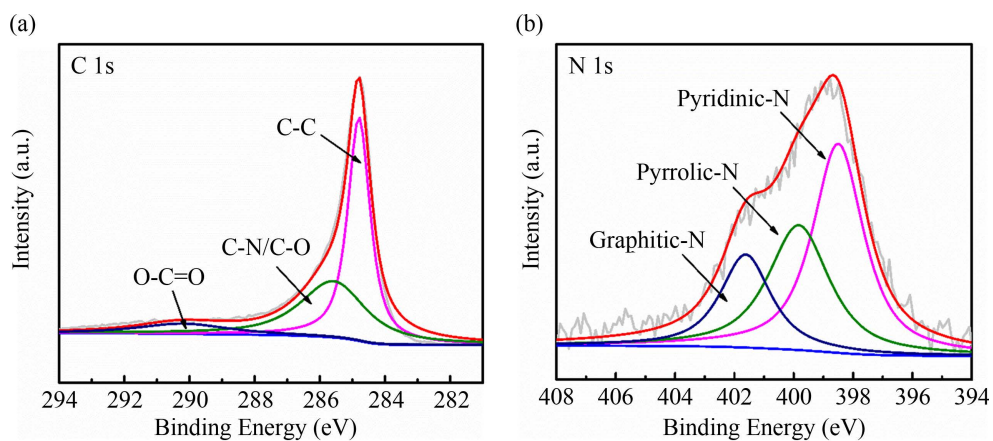
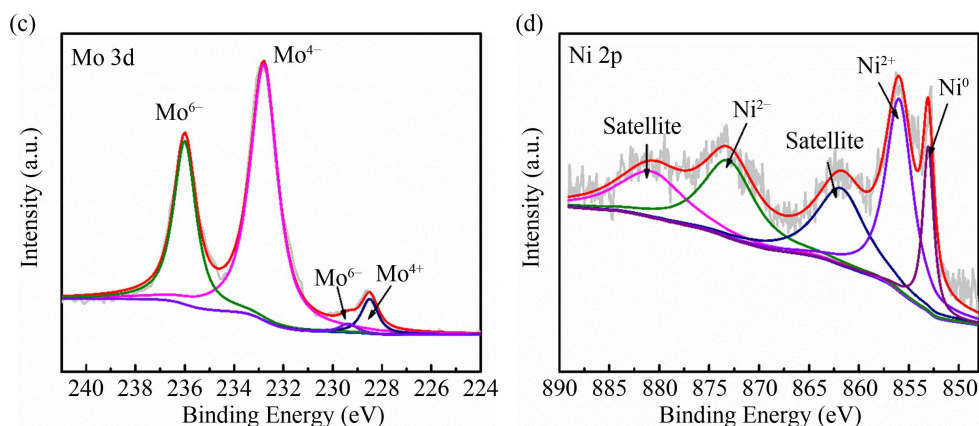


Figure 4. (a) (b) TEM images, (c) Particle size image and (d) HRTEM image of Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC  
 图 4. Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 的(a) (b) TEM 图、(c) 粒径分布图和(d) 高分辨透射电镜图





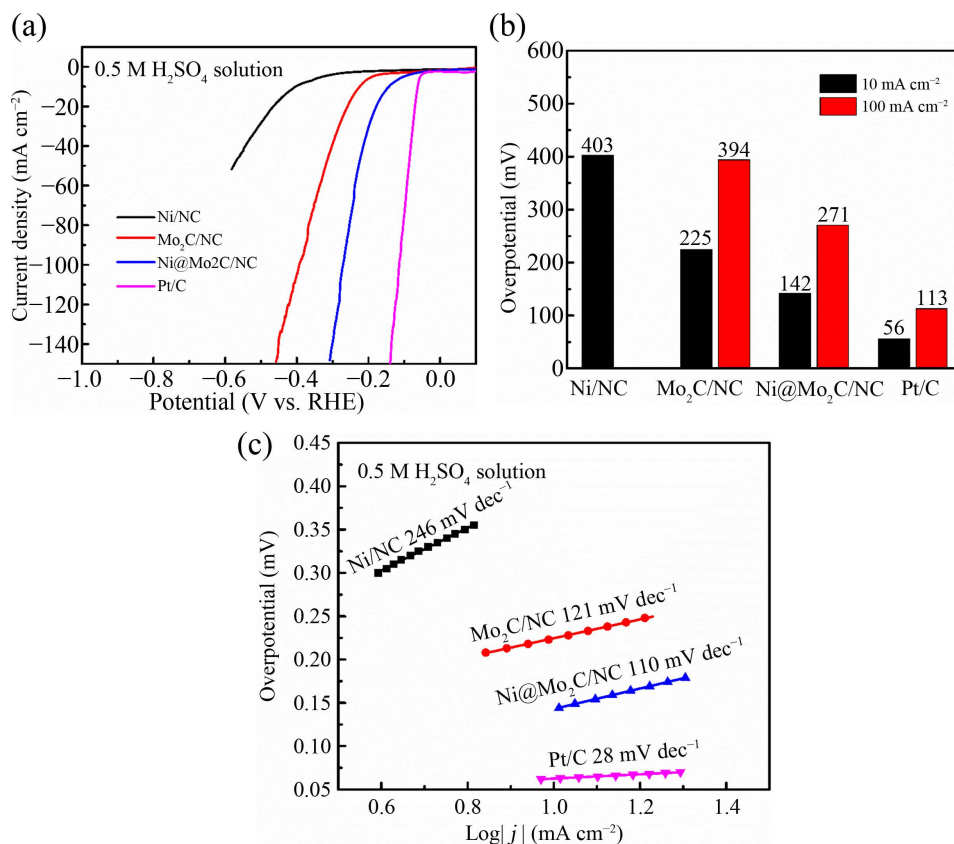
**Figure 5.** The high-resolution XPS spectra of (a) C 1s; (b) N 1s; (c) Mo 3d and (d) Ni 2p in the Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC  
**图 5.** Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 中(a) C 1s; (b) N 1s; (c) Mo 3d; (d) Ni 2p 的高分辨光谱图

图 4 是 Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 的 TEM 图, 可以更直观的看到 Ni 掺杂的 Mo<sub>2</sub>C 颗粒均匀的负载在碳片上, 与 SEM 的结果相一致, 粒子的直径在 6 nm~8 nm, 为了进一步确定不同粒径范围内的颗粒个数, 对图 4(a) 做了粒径分布图, 如图 4(c)所示, 可以明显的观察到, 粒径大小集中在 6 nm~7 nm, 对比 Ni/NC 中直径高达 200 nm 的粒子和 Mo<sub>2</sub>C/NC 中直径为 50 nm 的粒子, 可以说明 Ni 与 Mo<sub>2</sub>C 的耦合可以降低粒子的尺寸, 减少不必要的生长, 碳材料的加入还可以在在一定程度上避免颗粒的团聚, 并且提供了更大的比表面积, 提高了复合材料的导电性, 为电子的快速传输提供了通道。图是 Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 的高分辨 TEM 图, 晶格间距为 0.228 nm, 代表的是 Mo<sub>2</sub>C 的(101)晶面[20]。此后, 通过 XPS 测试进一步了解物质的原子价态和元素组成, 图 5(a)是 C 1s 的 XPS 高分辨率光谱图, 位于 284.8 eV 的 C-C, 位于 285.6 eV 的 C-N/C-O 和位于 290.28 eV 的 O-C=O。图 5(b)是 N 1s 的 XPS 高分辨率光谱图, 拟合后可分为三个峰, 分别是位于 398.48 eV 处的吡啶-N, 位于 399.88 eV 处的吡咯-N 和位于 401.68 eV 处的石墨-N, 吡啶-N 和吡咯-N 是主要的含氮物种[21], 这进一步说明了氮元素成功掺杂到碳框架中, 而之前的研究报道表明, 吡啶和吡咯-N 的存在, 可以大大提高电化学活性[22]。图 5(c)是 Ni 2p 的高分辨率 XPS 光谱图, 结合能为 853.08 eV 处的峰代表金属 Ni, 以结合能 855.98 eV (Ni 2p<sub>3/2</sub>)和 873.48 eV (Ni 2p<sub>1/2</sub>)为中心的峰代表 Ni<sup>2+</sup>, 位于 861.98 eV 和 881.08 eV 处的峰是卫星峰[23]。如图 5(d)所示, 以结合能 232.88 eV (Mo 3d<sub>2/3</sub>)和 228.48 eV (Mo 3d<sub>5/2</sub>)为中心的峰代表的是 Mo<sup>4+</sup>, 位于 235.98 eV 和 229.38 eV 处的主峰对应 Mo 3d<sub>2/3</sub> 和 Mo 3d<sub>5/2</sub>, 代表的是 Mo<sup>6+</sup>, 这是因为样品表面有轻微的氧化, Mo<sup>4+</sup>氧化为 Mo<sup>6+</sup> [24]。

### 3.2. Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 在酸性条件下的析氢性能

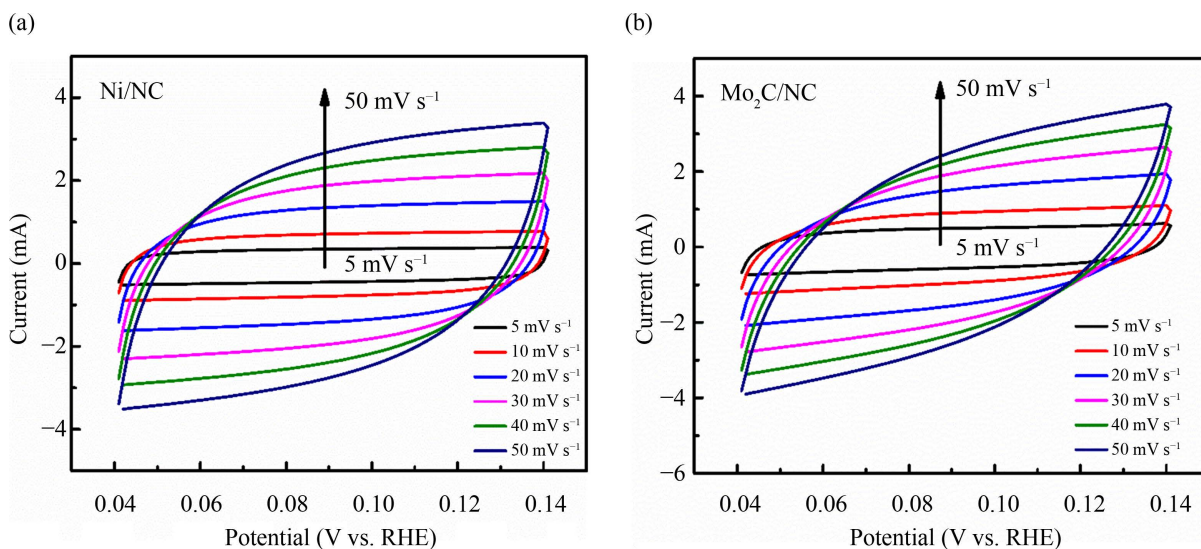
采用三电极体系测试了 Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 复合材料在酸性条件下的 HER 性能, 在相同条件下, 测试了 Ni/NC、Mo<sub>2</sub>C/NC 和 20wt%商业 Pt/C 的性能作为对照, 图 6(a)和是样品在 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电解液中的 LSV 曲线, 扫速为 5 mV s<sup>-1</sup>, 使用小扫速来降低非法拉第电流的影响, 测试得到的电流归一化为催化剂材料薄膜所占的几何面积, 并且所有得到的曲线经过 85% iR 补偿校准。图 6(b)是各材料分别在 10 mA cm<sup>-2</sup> 和 100 mA cm<sup>-2</sup> 处过电位大小的柱形图, 可以明显看到, Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 的过电位要小于 Ni/NC 和 Mo<sub>2</sub>C/NC, 随着电流密度的增大, Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 的过电位同样也是这三者最小, 说明 Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 复合催化剂在析氢反应中具有更好的电催化效果, 这主要是由于 Ni 和 Mo<sub>2</sub>C 的协同效应。图 6(c)是 Ni/NC、Mo<sub>2</sub>C/NC、Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 和商业 Pt/C 的 Tafel 曲线图, 对 LSV 曲线取线性区间数据作图, 得到过电位对 log|j| 的函数图, 拟合得到的斜率即为 Tafel 斜率, 它与 HER 的动力学和机理有关, 越小的 Tafel 斜率代表越快的电荷转移速度。在 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电解液中, Ni/NC、Mo<sub>2</sub>C/NC 和 Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 的 Tafel 斜率分别为 246

$\text{mV dec}^{-1}$ 、 $121 \text{ mV dec}^{-1}$  和  $110 \text{ mV dec}^{-1}$ ， $\text{Ni@Mo}_2\text{C/NC}$  具有最好的反应动力学，HER 过程符合 Volmer-Heyrovsky 过程， $\text{H}^+$  来源于  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，与电子反应，在活性位点处生成  $\text{H}_{\text{ad}}$ ，再与另一个  $\text{H}^+$  和电子结合最终生成  $\text{H}_2$ 。

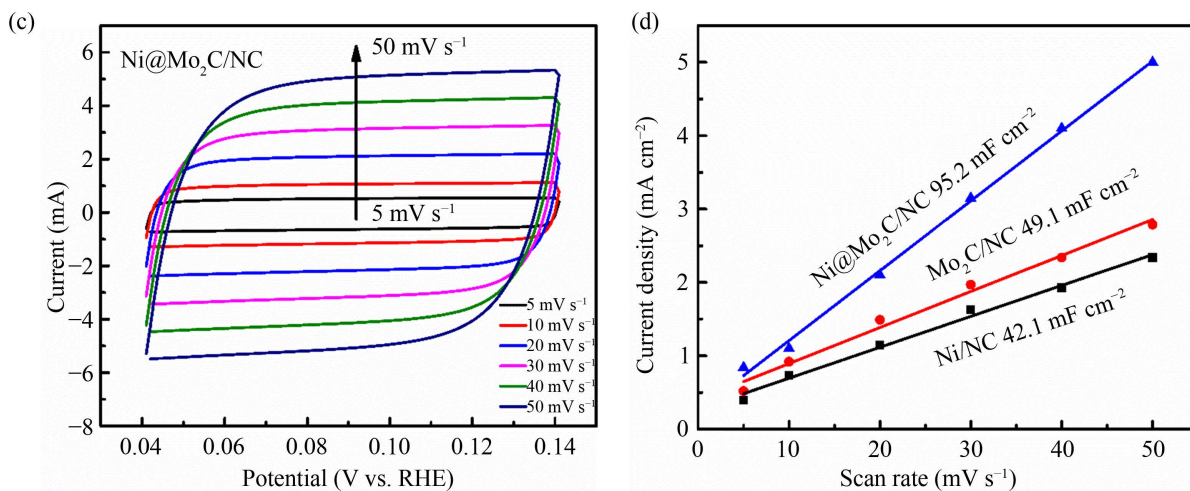


**Figure 6.** (a) Polarization curves of Ni/NC, Mo<sub>2</sub>C/NC, Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC and Pt/C; (b) Overpotentials at current densities of 10 and 100 mA cm<sup>-2</sup> in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution; (c) Tafel plots

图 6. Ni/NC、Mo<sub>2</sub>C/NC、Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 和 Pt/C 在 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的 (a) 极化曲线; (b) 在 10 和 100 mA cm<sup>-2</sup> 处的过电位; (c) Tafel 曲线图

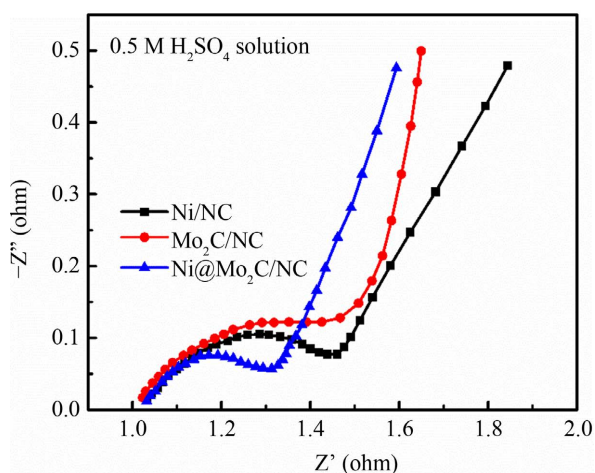






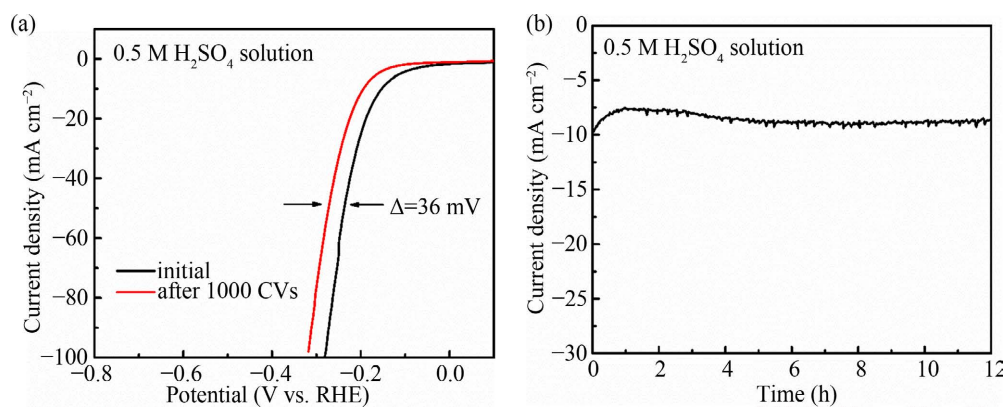
**Figure 7.** CV curves of (a) Ni/NC, (b) Mo<sub>2</sub>C/NC and (c) Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution; (d) The corresponding linear fitting of the current density vs. scan rates

**图 7.** (a) Ni/NC、(b) Mo<sub>2</sub>C/NC 和(c) Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 在 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的 CV 曲线图; (d) 电流密度与扫速的关系图



**Figure 8.** Nyquist plots of Ni/NC, Mo<sub>2</sub>C/NC and Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC

**图 8.** Ni/NC、Mo<sub>2</sub>C/NC 和 Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 的 Nyquist 图



**Figure 9.** (a) LSV curves before and after CV cycles; (b) i-t curves of Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

**图 9.** Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 在 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的(a) CV 循环前后的 LSV 曲线; (b) i-t 曲线



图 7(a)、图 7(b)和图 7(c)分别是 Ni/NC、Mo<sub>2</sub>C/NC 和 Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 的循环伏安曲线图, 电位扫描由 0.04 V 至 0.14 V, 扫速由 5 mV s<sup>-1</sup> 增长至 50 mV s<sup>-1</sup>。图 7(d)是对应的 C<sub>dl</sub> 图, 以电流密度对扫速作散点图, 电流密度为给定电位下阴阳极电流密度大小之和的一半, 拟合的斜率就是双电层电容的大小[25]。Ni/NC、Mo<sub>2</sub>C/NC 和 Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 的 C<sub>dl</sub> 分别为 42.1 mF cm<sup>-2</sup>、49.1 mF cm<sup>-2</sup> 和 95.2 mF cm<sup>-2</sup>。Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 的 C<sub>dl</sub> 最大, 相比于其他两个样品, 它有着最大的电化学活性面积, 这都得益于 Ni、Mo<sub>2</sub>C 和氮掺杂碳材料之间的协同作用, 在合成过程中, 有效的减小了颗粒的尺寸, 有效的增加了电化学活性面积, 从而提高 HER 性能。通过 EIS 测试进一步估算这些催化剂的电子转移电阻, EIS 测试频率范围为 0.01 Hz~10<sup>4</sup> Hz, 施加的交流信号幅度为 5 mV, 图 8 是 Ni/NC、Mo<sub>2</sub>C/NC 和 Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 在 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的 Nyquist 曲线, Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 的半圆直径最小, 电荷移动速度最快, 具有快速的反应动力学。电催化剂的稳定性是其实际应用的关键因素, 因此, 我们在 50 mV s<sup>-1</sup> 的扫描速率下, 进行了 1000 圈的 CV 循环来测试 Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 的稳定性, 图 9(a)是在 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电解液中 CV 循环测试前后的 LSV 曲线, 在电流密度为 50 mA cm<sup>-2</sup> 处, LSV 曲线负移 36 mV, 表明催化剂良好的稳定性[26], 为了进一步表征 Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 的电化学稳定性, 我们还测试了过电位为 142 mV 处的时间 - 电流曲线, 如图 9(b)所示, 在一开始的 1 h 内, 催化剂的电流密度明显减小, 但是在随后的几小时内, 电流密度大小又有回涨, 最终趋于稳定。可能是随着时间的进行, 催化剂在活化。在酸性电解液中, Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 有着较好的稳定性, 氮掺杂碳材料与 Mo<sub>2</sub>C 以及 Ni 的结合, 提高了复合催化剂的导电性, 有效的防止了电催化过程中的腐蚀和氧化。

#### 4. 结论

本文以无水柠檬酸为螯合剂, 尿素为碳源, 采用高温煅烧的方法合成了氮掺杂的碳基底负载的 Ni@Mo<sub>2</sub>C 复合纳米颗粒, 得到 Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 复合催化剂。通过吡啶-N 和吡咯-N 的成功掺杂, 以及 Ni 和 Mo<sub>2</sub>C 之间的协同效应, 增强了 Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 复合催化剂的电催化活性和稳定性。电化学测试结果表明 Ni@Mo<sub>2</sub>C/NC 催化剂在酸性条件下有着更好的 HER 性能, 在 10 mA cm<sup>-2</sup> 处的过电位为 142 mV, Tafel 斜率为 110 mV dec<sup>-1</sup>, 并且有着良好的稳定性。该合成方法可推广用于复合催化剂的合成, 为低成本的高效非贵金属催化剂制备提供更多思路。

#### 参考文献

- [1] Abdin, Z., Zafaranloo, A., Rafiee, A., Merida, W., Lipinski, W. and Khalilpour, K.R. (2019) Hydrogen as an Energy Vector. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **120**, Article ID: 109620. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109620>
- [2] Chi, J. and Yu, H. (2018) Water Electrolysis Based on Renewable Energy for Hydrogen Production. *Chinese Journal of Catalysis*, **390**, 390-394. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62949-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62949-8)
- [3] Hansen, J.N., Prats, H., Toudahl, K.K., Secher, N.M., Chan, K., Kibsgaard, J. and Chorkendorff, I. (2021) Is There Anything Better than Pt for HER? *ACS Energy Letter*, **6**, 1175-1180. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.1c00246>
- [4] Wei, M., Zhou, M., Long, A., Xue, Y., Liao, H.B., Wei, C. and Xu, Z. (2018) Heterostructured Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction under Alkaline Conditions. *Nano-Micro Letters*, **10**, Article No. 75. <https://doi.org/10.1007/s40820-018-0229-x>
- [5] Yuan, Q., Chen, W., Hu, R., Chen, X. and Jiang, Z. (2022) Metal-Polydopamine Derived N-Doped Carbon Nanorod Wrapping Ni and Mo<sub>2</sub>C Nanoparticles for Efficient Hydrogen Evolution Reaction. *Materials Letters*, **307**, Article ID: 130989. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130989>
- [6] Song, M., Song, Y., Sha, W., Xu, B., Guo, J. and Wu, Y. (2020) Recent Advances in Non-Precious Transition Metal/Nitrogen-Doped Carbon for Oxygen Reduction Electrocatalysts in PEMFCs. *Catalysts*, **10**, Article No. 141. <https://doi.org/10.3390/catal10010141>
- [7] Xiong, K., Li, L., Zhang, L., Ding, W., Peng, L., Wang, Y., Chen, S., Tan, S. and Wei, Z. (2015) Ni-Doped Mo<sub>2</sub>C Nanowires Supported on Ni Foam as A Binder-Free Electrode for Enhancing the Hydrogen Evolution Performance. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 1863-1867. <https://doi.org/10.1039/C4TA05686H>
- [8] Jia, L.N., Li, C., Zhao, Y.R., Liu, B.T., Cao, S.X., Mou, D., Han, T., Chen, G. and Lin, Y. (2019) Interfacial Engineer-

- ing of Mo<sub>2</sub>C-Mo<sub>3</sub>C<sub>2</sub> Heteronanowires for High Performance Hydrogen Evolution Reactions. *Nanoscale*, **11**, 23318-23329. <https://doi.org/10.1039/C9NR08986A>
- [9] Li, Z., Fang, W.G., Wu, Y.D., Cao, Z.Q. and Huaze, D. (2020) Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction: Ni-Doped Mo<sub>2</sub>C Nanoparticles Embedded in Porous Carbon. *Materials Letters*, **280**, Article ID: 128611. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128611>
- [10] Liu, R., Du, Q.Q., Zhao, R.H., Nie, X., Liu, L., Li, J.P. and Du, J.P. (2020) Ultrafine Mo<sub>2</sub>C Nanoparticles Confined in 2D Meshlike Carbon Nanolayers for Effective Hydrogen Evolution. *ChemCatChem*, **12**, 3195-3201. <https://doi.org/10.1002/cctc.202000277>
- [11] Huang, J.W., Hong, W.T. and Liu, W. (2022) Molybdenum Carbide Nanosheets Decorated with Ni(OH)<sub>2</sub> Nanoparticles toward Efficient Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Media. *Applied Surface Science*, **579**, Article ID: 152152. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152152>
- [12] Wang, D.Z., Guo, T. and Wu, Z.Z. (2018) Hierarchical Mo<sub>2</sub>C/C Scaffolds Organized by Nanosheets as Highly Efficient Electrocatalysts for Hydrogen Production. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **6**, 13995-14003. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02469>
- [13] Pu, J.X., Cao, J., Ma, L., Zhou, K.C., Yu, Z.M., Yin, D.F. and Wei, Q.P. (2020) Novel Three-Dimensional Mo<sub>2</sub>C/Carbon Nanotubes Composites for Hydrogen Evolution Reaction. *Materials Letters*, **277**, Article ID: 128386. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128386>
- [14] Guo, T.Y., Zhao, R.H., Chen, X.J., Du, Q.Q., Shuai, X.F., Wang, Y., Nie, X., Du, J.P. and Li, J.P. (2021) Mo-Chelate Strategy for Synthesizing Ultrasmall Mo<sub>2</sub>C Nanoparticles Embedded in Carbon Nanosheets for Efficient Hydrogen Evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, 31598-31607. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.042>
- [15] Huang, Y.Q., Zhou, T., Ali, A. and Shen, P.K. (2022) Ni Activated Mo<sub>2</sub>C Nanoparticles Supported on Stereotaxically-Constructed Graphene for Efficient Overall Water Splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, 761-771. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.083>
- [16] Cui, S.F., Li, M. and Bo, X.J. (2020) Co/Mo<sub>2</sub>C Composites for Efficient Hydrogen and Oxygen Evolution Reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**, 21221-21231. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.006>
- [17] Long, T., Zhang, T., Zhang, S.F., Mao, N., Qiu, H., Cai, W. and Huang, Y. (2020) Effect of Fe Doping on the Graphitic Level of Mo<sub>2</sub>C/N-C for Electrocatalytic Water Splitting. *Applied Catalysis A-General*, **601**, Article ID: 117623. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117623>
- [18] Zhang, H.W., Wang, J.M., Wang, X.X., Liang, H., Wei, S., Chen, T. and Liu, J.Q. (2019) Ni Nanoparticles on Ultrathin Mo<sub>2</sub>C Interconnected Nanonet: An Efficient 3D Hydrogen-Evolving Electrocatalyst with Superior Durability. *Journal of the Electrochemical Society*, **166**, 1128-1133. <https://doi.org/10.1149/2.0061915jes>
- [19] Han, N.N., Luo, S.W., Deng, C.W., Zhu, S., Xu, Q.J. and Min, Y.L. (2021) Defect-Rich FeN<sub>0.023</sub>/Mo<sub>2</sub>C Heterostructure as a Highly Efficient Bifunctional Catalyst for Overall Water-Splitting. *ACS Applied Energy Materials*, **13**, 8306-8314. <https://doi.org/10.1021/acsaami.0c19839>
- [20] Wang, J., Li, S.W., Hu, J., Niu, S.Q., Li, Y.Z. and Xu, P. (2020) Acid-Directed Morphology Control of Molybdenum Carbide Embedded in a Nitrogen Doped Carbon Matrix for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **7**, 3620-2626. <https://doi.org/10.1039/D0QI00615G>
- [21] Lu, Y.K., Yue, C.L., Li, Y.P., Bao, W.J., Guo, X.X., Yang, W.F., Liu, Z., Jiang, P., Yan, W.F., Liu, S., Pan, Y. and Liu, Y. (2021) Atomically Dispersed Ni on Mo<sub>2</sub>C Embedded in N, P Co-Doped Carbon Derived from Polyoxometalate Supramolecule for High-Efficiency Hydrogen Evolution Electrocatalysis. *Applied Catalysis B-Environmental*, **296**, Article ID: 120336. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120336>
- [22] Huang, X., Wang, Q., Jiang, D., Huang, Y. (2017) Facile Synthesis of B, N Co-Doped Three-Dimensional Porous Graphitic Carbon toward Oxygen Reduction Reaction and Oxygen Evolution Reaction. *Catalysis Communications*, **100**, 89-92. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.06.045>
- [23] Li, Z.Q., Xu, S.K., Chu, K.N., Yao, G., Niu, P., Yang, Y. and Zheng, F.C. (2020) Synergistic Tuning of the Electronic Structure of Mo<sub>2</sub>C by P and Ni Codoping for Optimizing Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Inorganic Chemistry*, **59**, 13741-13748. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02103>
- [24] Zhang, P.L., Guo, S.Z., Liu, J.Z., Zhou, C.C., Li, S., Yang, Y., Wu, J., Yu, D. and Chen, L.Y. (2020) Highly Uniform Nitrogen-Doped Carbon Decorated MoO<sub>2</sub> Nanopopcorns as Anode for High-Performance Lithium/Sodium-Ion Storage. *Journal of Colloid and Interface Science*, **563**, 318-327. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.12.062>
- [25] Li, J., Hong, W.T., Jian, C.Y., Cai, Q., He, X. and Liu, W. (2020) High-Performance Hydrogen Evolution at a MoSe<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C Seamless Heterojunction Enabled by Efficient Charge Transfer. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 6692-6698. <https://doi.org/10.1039/C9TA12714C>
- [26] Jia, L.N., Liu, B.T., Zhao, Y.R., Chen, W.B., Mou, D.D., Fu, J.C., Wang, Y.Y., Xin, W. and Zhao, L. (2020) Structure Design of MoS<sub>2</sub>@Mo<sub>2</sub>C on Nitrogen-Doped Carbon for Enhanced Alkaline Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of Materials Science*, **55**, 16197-16210. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05107-2>