

文章编号:1674-9669(2020)03-0033-06 DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2020.03.004

引文格式:叶射稳,彭文锟,彭子扬,等.氮掺杂碳负载超细碳化钼析氢电催化剂[J].有色金属科学与工程,2020,11(3):33-38.

氮掺杂碳负载超细碳化钼析氢电催化剂

叶射稳, 彭文锟, 彭子扬, 欧梓然, 郭子霆, 曾勤勤, 杨辉

(江西理工大学氢能材料与器件研究所,江西 赣州 341000)

摘要:近年来,碳化钼(Mo_2C)因其良好的稳定性及类 Pt 催化特性而广泛应用于电解水析氢领域,但 Mo_2C 在高温制备条件下易过度生长导致其催化活性降低。为解决上述问题,以多糖瓜尔豆胶为碳源,利用其分子结构中丰富的羟基与钼酸根的强烈配位作用,抑制钼原子在高温处理过程中的团聚;同时,氮元素的引入能够进一步提高碳基底的电子转移速率及催化特性。结果表明,在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下可获得超细 $\text{Mo}_2\text{C}@$ 氮掺杂碳纳米片复合结构,该产物在碱性介质中,在 $10\text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度的过电位为 163 mV ,塔菲尔斜率为 $64.8\text{ mV}/(^\circ)$ 。同时材料体系表现出良好的稳定性,经过 12 h 的耐久性测试,电极材料电流密度无明显衰减。该制备方法的提出有望为其他超细金属碳化物体系的合成提供新的思路。

关键词:碳化钼;生物质;瓜尔豆胶;析氢反应;掺氮碳材料

中图分类号:TF803.12;TG146.4 **文献标志码:**A

Nitrogen-doped carbon-supported ultrafine molybdenum carbide hydrogen evolution reaction catalyst

YE Shewen, PENG Wenkun, PENG Ziyang, OU Ziran, GUO Ziting, ZENG Qinqin, YANG Hui

(Institute of Hydrogen Energy Materials and Devices, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: In recent years, molybdenum carbide (Mo_2C) has been widely used in the field of hydrogen evolution in water electrolysis due to its good stability and Pt-like properties. However, the excess growth of Mo_2C under high-temperature poses a negative impact on its catalytic activity. To cope with this, polysaccharide guar gum is used as the carbon source to inhibit the agglomeration of molybdenum atoms in the process of high temperature treatment by the strong coordination of hydroxyl and molybdate in its molecular structure; at the same time, the introduction of nitrogen can further improve the electron transfer rate and catalytic properties of carbon substrate. The results show that the composite structure of ultra-fine $\text{Mo}_2\text{C}@$ N-doped carbon nanosheets can be obtained at $800\text{ }^\circ\text{C}$, whose overpotential is 163 mV at the current density of $10\text{ mA}/\text{cm}^2$ in the alkaline medium and Tafel slope is $64.8\text{ mV}/(^\circ)$. The material system shows good stability. After a 12-hour endurance test, the current density of electrode material is seen no obvious attenuation. The preparation method is expected to provide a new idea for the synthesis of other ultra-fine metal carbide systems.

Keywords: molybdenum carbide; biomass; guar gum; hydrogen evolution reaction; nitrogen-doped carbon material

为应对能源需求急速增长以及化石能源造成环境污染的严峻问题,清洁的可再生能源受到研究者的广泛关注^[1-3]。氢能作为一种清洁能源,其相比于化石燃料具有零碳排放、高焓值、储量丰富的天然优势^[4]。电解水制氢是大规模制备高纯氢气有效方法^[5]。目前,铂族材料是性能优异的电化学析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)电催化剂,但此类高效的电催化剂都需用到昂贵且储量稀少的贵金属,因此其供应量远远不能满足能源转换的需求量^[6]。目前,研发低成本且高效的 HER 电催化剂,使电解水反应能在较低的过电位下发生是其实用化的主要挑战^[7]。开发原料储量丰富、低成本、高效的 HER 催化剂,对推动新型清洁能源技术的快速发展具有重要的意义。

迄今为止,已有大量的过渡金属及其化合物表现出优异的 HER 活性^[8-10]。特别是钼基碳化物(Mo_xC),因其良好的化学稳定性以及具有与 Pt 相似的 d 带电子结构^[11-13]。通常, Mo_xC 材料的合成包括 2 个步骤:①碳源和钼源合成均一前驱体;②还原性或惰性气氛下的高温固相反应^[14-15]。目前常用碳源有金属有机框架^[16],有机胺类^[17],纳米碳材料^[18-20]。因为高温烧结步骤是传统 Mo_xC 材料合成过程的必经之路,所以 Mo_xC 颗粒不可避免的过度生长进而导致暴露的活性位点减少而削弱其 HER 活性^[21-22]。因此,如何在高温合成过程中保持足够多的活性位点,是 Mo_xC 基 HER 催化剂的主要挑战。选择生物质衍生碳作为 Mo_xC 的分散载体和碳源是解决以上问题环保且高效的方案。例如 Sun 等^[23]使用生物质海藻酸钠为碳源,通过固相反应合成出嵌入超细 Mo_2C 纳米颗粒的石墨化碳片($\text{Mo}_2\text{C}/\text{GCSs}$)材料。 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{GCSs}$ 仅需 200 mV 的过电位即可达到 10 mA/cm² 的电流密度,塔菲尔斜率为 62.6 mV/(°)。类似的,Mu 等^[24]以生物聚合物壳聚糖为碳源、氯化钠为模板固相合成出均匀锚定了 Mo_2C 的二维超薄氮掺杂碳纳米片($\text{Mo}_2\text{C}@\text{N-C}$)。得益于均匀分布的超细 Mo_2C 纳米颗粒与氮掺杂碳纳米片之间的协同作用, $\text{Mo}_2\text{C}@\text{N-C}$ 表现出可观的 HER 活性:达到 10 mA/cm² 的电流密度的过电位为 210 mV,塔菲尔斜率为 69 mV/(°)。

在此,使用来源广泛的植物提取物瓜尔豆胶作为原料,其同时作为碳源和氮源、四水钼酸铵作为钼源,采用冷冻干燥法成型,在惰性气氛下高温热解合成出氮掺杂碳纳米片负载超细碳化钼材料($\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$)。结果表明瓜尔豆胶衍生掺氮碳纳米片不仅可有效抑制 Mo_2C 纳米晶体的聚集从而充分暴露活性位点,同时可作为导电载体共同增强 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 的 HER 性能。在

1 mol/L 的 KOH 电解液中, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 需 163 mV 的过电位可达到 10 mA/cm² 的电流密度,塔菲尔斜率仅为 64.8 mV/(°),且持续工作 12 h 活性无明显衰减。

1 实验方法

1.1 样品制备

首先将 0.5 g 瓜尔豆胶(GG)与 0.5 g 四水合钼酸铵(AM)完全溶解于 100 mL 去离子水中搅拌 2 h 形成混合胶体,再将混合胶体放入-20 °C低温冰箱中冷冻过夜。将混合物冰块放入冷冻干燥机,并在-65 °C和 12 Pa 的状态下完全干燥得到片状前驱体。将所得前驱体放入管式气氛炉,在氩气气氛中,以 5 °C/min 升至 800 °C保温 2 h 合成出 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 。将 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 产物使用去离子水洗涤 3 遍,并在 60 °C真空烘箱中干燥。

1.2 样品表征及电化学性能表征

通过 X 射线衍射仪(XRD)对 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 材料进行物相表征。使用扫描电子显微镜(SEM),透射电子显微镜(TEM)对 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 材料的形貌表征。使用 X 射线光电子能谱仪(XPS)研究 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 材料元素组成及结合状态。

电化学性能表征在 CHI-760E 型电化学工作站上进行,在三电极体系使用 1 mol/L KOH 电解液下进行电化学测试。工作电极制备方法如下:将 4 mg 的 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 分散于 490 μL 乙醇、490 μL 去离子水及 20 μL Nafion 溶液中,将混合液体超声 1 h,取 5 μL 所得混合液体均匀滴在直径 3 mm 的玻碳电极上(负载量为 0.28 mg/cm²),并在室温下干燥。另分别使用石墨电极和 Hg/HgO 电极作为对电极和参比电极。通过线性扫描伏安法(LSV)以扫描速度为 5 mV/s 测试 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 的阴极极化曲线。使用商用 Pt/C (其中 Pt 的质量百分比为 20%)参照其 HER 性能。搜集 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 在各扫速(10、20、40、60、80、100、200 mV/s)下非法拉第区域的循环伏安特性曲线,通过构建其电容电流和扫速之间的线性关系,取其拟合线的斜率 k 的一半即可得到材料的双层电容(C_{dl})。另在 160 mV 过电位下恒压测试 12 h 以评价 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 的稳定性。以上所有测试在 25 °C下测得,所有电位转换相对可逆氢电极(计算公式为 $E_{\text{RHE}}=E(\text{Ag}/\text{AgCl})+0.197+0.059\text{pH}$)。

2 结果与讨论

2.1 物相表征

图 1 所示为前驱体在 800 °C下煅烧所得到的催

化剂 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 的 XRD 图,从图 1 可以看出其位于 34.4° 、 37.9° 、 39.4° 、 52.1° 、 61.5° 、 69.6° 、 74.6° 和 75.5° 分别归属于六方相 Mo_2C (JCPDS 卡号 35-0787) 的 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112) 和 (201) 晶面衍射峰。未看到副产物的衍射峰,表明该法可成功合成 Mo_2C 。

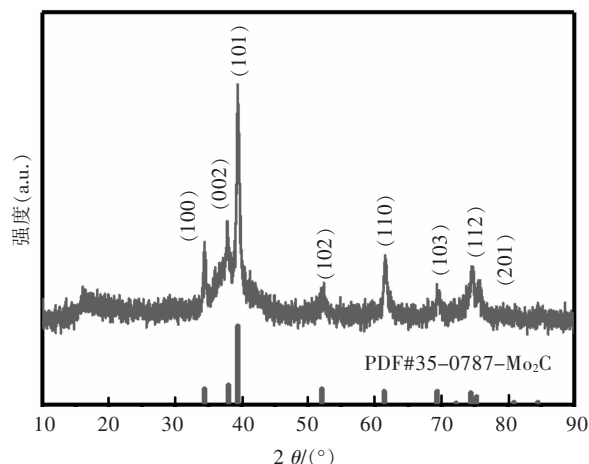


图 1 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns for $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$

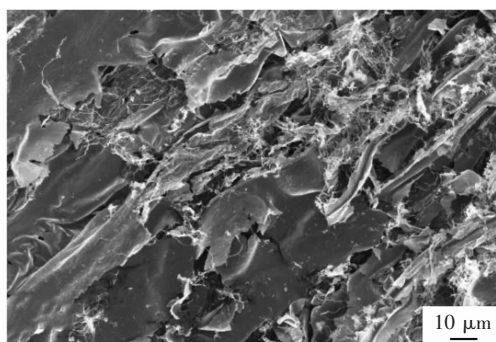
2.2 形貌表征

图 2 所示为 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 的 SEM 和 TEM 的形貌表征结果。由图 2(a) 可看出 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 材料宏观呈现为

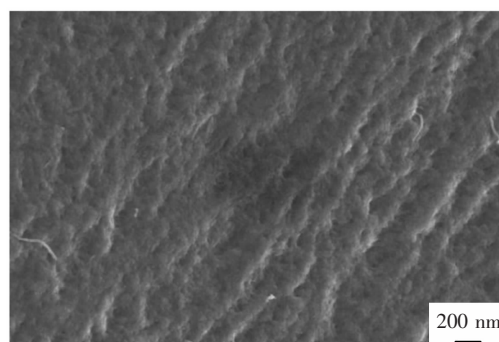
超薄片状结构,其片状结构的形成是由于混合胶液在低温冷冻过程被片状冰晶相互挤压所致,片状冰晶在随后的冷冻干燥过程中升华,从而 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 前驱体维持了超薄片状结构,并且 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 前驱体的片状结构在经过 800°C 高温煅烧后得到了保持。提高放大倍数观察,由图 2(b) 可发现 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 片层表面密集分布着纳米颗粒组成了粗糙表面。TEM 表征结果进一步验证了 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 具有镶嵌了纳米颗粒的片层结构,如图 2(c) 所示,超细粒径的 Mo_2C 纳米晶均匀镶嵌于碳片中。图 2(d) 为 Mo_2C 相应的粒径分布直方图,其平均直径约为 6.8 nm 。 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 中具有超细粒径的 Mo_2C 得益于瓜尔豆胶分子结构中大量羟基基团与钼酸根之间的配位作用以及瓜尔豆胶的强黏滞特性,共同抑制了钼原子的迁移团聚进而抑制了 Mo_2C 晶粒的团聚和粗化^[25]。此类超细粒径 Mo_2C 均匀镶嵌在碳纳米片中的结构有望提高活性位点的利用率从而提高 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 的 HER 活性。

2.3 XPS 分析

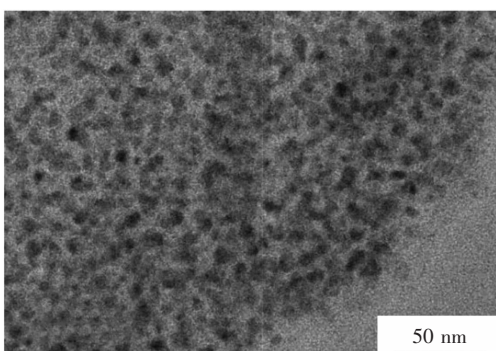
使用 X 射线光电子能谱(XPS)分析了 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 材料的元素组成和结合状态(见图 3)。从图 3(a) 可以看出 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 中含有 C、Mo、O、N 4 种元素,相应的原子百分比分别为 78.78% 、 7.77% 、 11.7% 、 1.75% 。如图 3(b) 所示,在 Mo 3d 的高分辨 XPS 谱图中,对应于 3 个双峰 Mo^{2+} (228.6 、 231.8 eV), Mo^{4+}



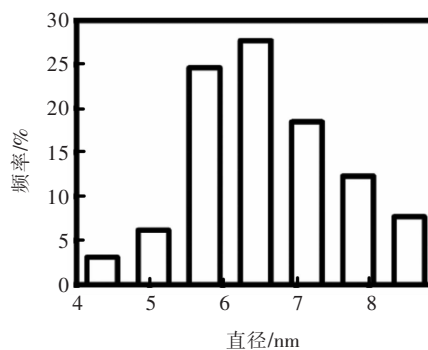
(a) 低倍 SEM 像



(b) 高倍 SEM 像



(c) TEM 像



(d) 粒径分布直方图

图 2 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 的 SEM 像及 TEM 像

Fig. 2 SEM image and TEM image of $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$

(229.4、233.1 eV), Mo^{6+} (232.6、236.1 eV), 其中 Mo^{2+} 对应于 Mo_2C , 而较高价态的 Mo 物种则归因于部分 Mo_2C 表面在空气中被氧气氧化^[26]。图 3(c) 为 C 1s 轨道上的高分辨谱图, 位于 284.8 eV 处的峰为瓜尔豆胶衍生碳基体的 C-C/C=C 特征峰, 而位于 286.1 eV 结合能处的峰归为 C-O/C-N。其中 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 材料中氧元素存在主要归因于生物质瓜尔豆胶分子结构中羟基的热解残存^[27]。氧的引入能够增强碳材料电极与水性电解液的浸润性进而提高其 HER 效率^[28]。另外, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 材料中氮元素的存在则归因于高温下瓜尔豆胶中的蛋白质裂解残存。图 3(d) 为 N 1s 轨道上的高分辨图, 位于 398.4 eV 结合能处的峰为吡啶氮, 研究表明吡啶氮可以吸收电子和活性氢而提高 HER 性能^[29]。

2.4 电化学性能分析

$\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 的 HER 性能在 1 mol/L KOH 碱性电解质中测试, 使用线性扫描伏安法分别对 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 和 20% Pt/C 析氢性能进行评估。如图 4(a) 所示, 可以看到商业 Pt/C 接近于 0 V 的起始析氢电位, 表现出极好的 HER 性能。在 10 mA/cm² 的电流密度下, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 过电位为 163 mV, 与 Pt/C 相比仅相差 108 mV, 低于最近报道的 Mo_2C 材料^[30-31]。塔菲尔斜率是反映 HER 的限速步骤的关键参数, 一般来说, 催化剂材料的塔菲尔斜率越小, 电流密度上升越快, 说明催化剂转移电荷的能力就越强。可根据塔菲尔

方程 ($\eta = b \lg j + a$) 拟合 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 和 20% Pt/C 的 LSV 曲线获得其塔菲尔斜率。如图 4(b) 所示, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 和 20% Pt/C 的塔菲尔斜率分别为 64.8、36.8 mV/(°), 表明 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 是通过 Volmer-Heyrovsky 反应机制进行产氢, 该过程的决速步骤是 H 质子的电化学脱附过程。通过对 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 材料在 0.2~0.3 V 之间不同扫速 (10、20、40、60、80、100、200 mV/s) 进行循环伏安法测试, 拟合扫速与峰值电流密度函数关系所得 C_{dl} 值间接反映了催化剂的电化学活性表面积 (ECSA) 的大小。如图 4(c) 所示, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 的 C_{dl} 值高达 23.2 mF/cm², 进一步验证了其此类超细粒径 Mo_2C 颗粒镶嵌于超薄片状碳基体的结构具有较多的活性位点数。通过在 160 mV 过电位下恒压测试以评估 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 在 HER 过程中的长期稳定性。如图 4(d) 所示, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 经连续工作 12 h 后, 阴极电流密度未发生明显的下降, 表明其良好的电化学稳定性。结合以上结果可知, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 优异的 HER 性能归因于: ①大量的超细 Mo_2C 均匀地分布在瓜尔豆胶衍生碳上可有效提高活性位点利用率; ②纳米片状掺氮碳可为活性位点与电解质提供更大的固液接触面积; ③氮杂原子在瓜尔豆胶衍生碳中产生缺陷, 可在析氢反应过程吸收电子和活性氢从而提供额外的活性位点; ④高活性 Mo_2C 纳米颗粒嵌入碳纳米片可以确保其结构稳定。

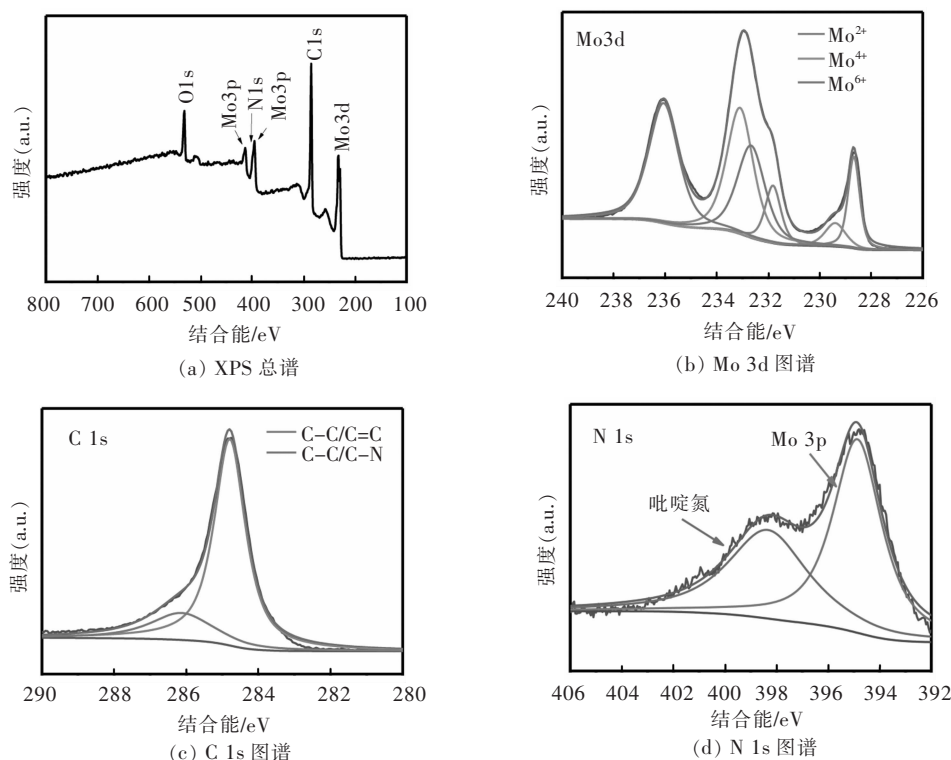
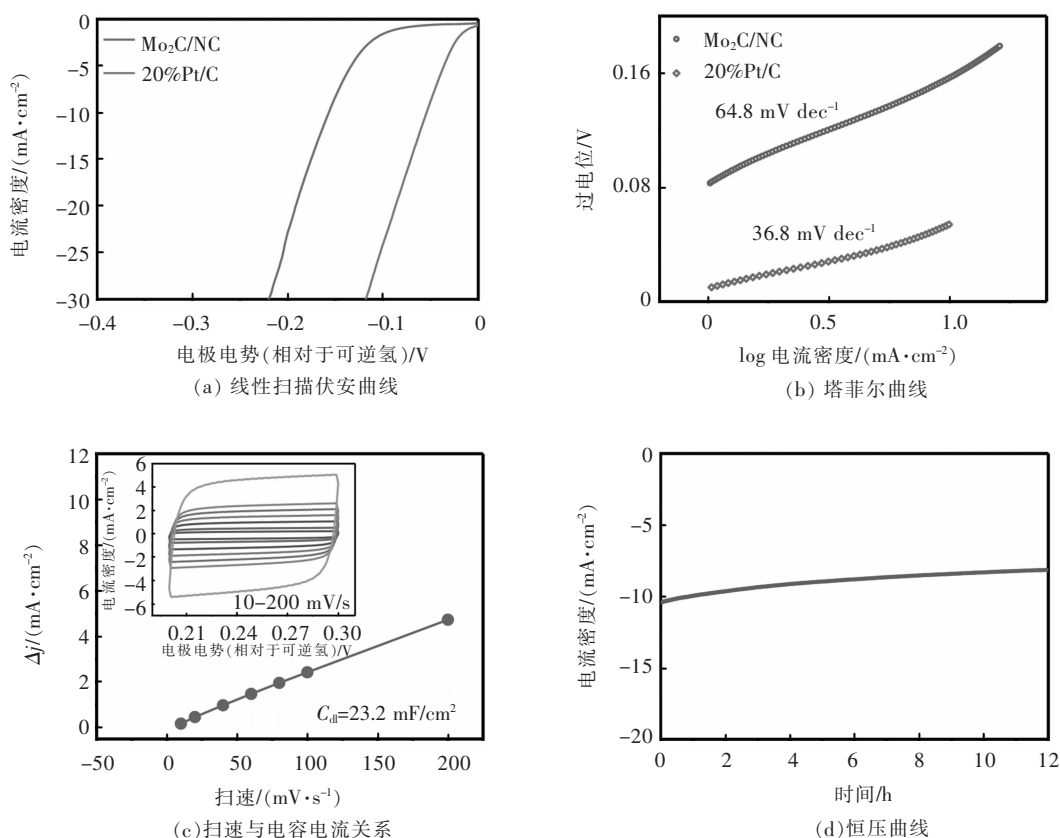


图 3 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 的 XPS 总谱及其高分辨图谱

Fig. 3 XPS spectra and high resolution spectrum of the $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$

图 4 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 在 1 mol/L KOH 电解液下 HER 性能汇总Fig. 4 Summary of HER performance of $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ in 1 mol/L KOH electrolyte

3 结 论

使用来源广泛的生物质瓜尔豆胶为碳源,通过冷冻干燥成型和固相反应合成了嵌入超细 Mo_2C 的 N 掺杂碳纳米片 ($\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$)。得益于均匀分散的超细 Mo_2C 和氮掺杂碳片的协同作用, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}$ 在碱性介质中表现出可观的 HER 活性(到达 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度的过电位为 163 mV, Tafel 斜率为 $64.8 \text{ mV}/(\text{dec})$)以及优良的耐久性。此类瓜尔豆胶衍生碳基复合过渡金属化合物体系可拓展到其他电解水及电化学装置。

参考文献:

- [1] GRAY H B. Powering the planet with solar fuel [J]. Nature Chemistry, 2009, 1(2): 112.
- [2] CHOW J, KOPP R J, PORTNEY P R. Energy resources and global development[J]. Science, 2003, 302(5650): 1528–1531.
- [3] TURNER J A. Sustainable hydrogen production[J]. Science, 2004, 305(5686): 972–974.
- [4] 罗林山, 周健, 文小强, 等. Ti/Cr 比对 $(\text{VFe})_{50}\text{Ti}_{26-x}\text{Cr}_{24+x}$ ($0 \leq x \leq 2.0$) 储氢合金吸放氢性能的影响 [J]. 有色金属科学与工程, 2016, 7(1): 20–23.

- [5] 邱鑫乐, 孟龙, 钟怡玮, 等. 超重力对镍电极电解制氢的强化研究[J]. 有色金属科学与工程, 2018, 9(6): 15–21.
- [6] LEVY R B, BOUDART M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis [J]. Science, 1973, 181 (4099): 547–549.
- [7] 杜晶晶, 李娜, 许建雄, 等. 电解水析氢电极材料的研究新进展[J]. 功能材料, 2015, 46(9): 9001–9006.
- [8] 高占明, 吴釉虹. 基于纳米碳化钼/硼氮共掺杂二维碳复合结构催化剂制备及电化学析氢反应性能研究[J]. 电子显微学报, 2018, 37 (1): 38–44.
- [9] LAI C, LIU X, WANG Y, et al. Modulating ternary Mo–Ni–P by electronic reconfiguration and morphology engineering for boosting all-pH electrocatalytic overall water splitting[J]. Electrochimica Acta, 2020, 330: 135294.
- [10] 徐丹, 朱良奎, 周丹, 等. 基于金属有机骨架前驱体制备纳米磷化镍催化剂[J]. 无机化学学报, 2019, 35(8): 1455–1462.
- [11] WAN C, REGMI Y N, LEONARD B M. Multiple phases of molybdenum carbide as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(25): 6407–6410.
- [12] OUYANG T, YE Y Q, WU C Y, et al. Heterostructures composed of N-doped carbon nanotubes encapsulating cobalt and $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ nanoparticles as bifunctional electrodes for water splitting [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58 (15): 4923–4928.
- [13] KITCHIN J R, NØRSKOV J K, BARTEAU M A, et al. Trends in

- the chemical properties of early transition metal carbide surfaces: a density functional study[J]. *Catalysis Today*, 2005, 105(1): 66–73.
- [14] 李延超, 李来平, 张新, 等. 一种负载碳化钼催化剂的制备方法 & 性能研究[J]. *中国钼业*, 2017, 41(3): 44–46.
- [15] 梁婷, 所艳华, 马守涛, 等. 碳化钼催化剂的制备 & 应用研究进展[J]. *化学与粘合*, 2017, 39(4): 286–291.
- [16] WU H B, XIA B Y, YU L, et al. Porous molybdenum carbide nano-octahedrons synthesized via confined carburization in metal-organic frameworks for efficient hydrogen production[J]. *Nature Communications*, 2015(6): 6512.
- [17] LIAO L, WANG S, XIAO J, et al. A nanoporous molybdenum carbide nanowire as an electrocatalyst for hydrogen evolution reaction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(1): 387–392.
- [18] HU Y, GUAN D, YU B, et al. Scalable synthesis of $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNT}$ networks as highly efficient and stable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 263: 192–200.
- [19] CUI T, DONG J, PAN X, et al. Enhanced hydrogen evolution reaction over molybdenum carbide nanoparticles confined inside single-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 28: 123–127.
- [20] DAS D, SANTRA S, NANDA K K. In situ fabrication of a Nickel/Molybdenum carbide-anchored N-doped Graphene/CNT hybrid: an efficient (Pre) catalyst for OER and HER[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(41): 35025–35038.
- [21] WANG D, GUO T, WU Z. Hierarchical $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ scaffolds organized by nanosheets as highly efficient electrocatalysts for hydrogen production[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(11): 13995–14003.
- [22] MA R, ZHOU Y, CHEN Y, et al. Ultrafine molybdenum carbide nanoparticles composited with carbon as a highly active hydrogen-evolution electrocatalyst [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(49): 14723–14727.
- [23] CUI W, CHENG N, LIU Q, et al. Mo_2C nanoparticles decorated graphitic carbon sheets: biopolymer-derived solid-state synthesis and application as an efficient electrocatalyst for hydrogen generation[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(8): 2658–2661.
- [24] ZHOU G, YANG Q, GUO X, et al. Coupling molybdenum carbide nanoparticles with N-doped carbon nanosheets as a high-efficiency electrocatalyst for hydrogen evolution reaction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43 (19): 9326–9333.
- [25] CHENG Y, PANG K, WU X, et al. In situ hydrothermal synthesis $\text{MoS}_2/\text{Guar Gum}$ carbon nanoflowers as advanced electrocatalysts for electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(7): 8688–8696.
- [26] LU C, TRANCA D, ZHANG J, et al. Molybdenum carbide-embedded nitrogen-doped porous carbon nanosheets as electrocatalysts for water splitting in alkaline media[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(4): 3933–3942.
- [27] 李飞跃, 汪建飞, 谢越, 等. 热解温度对生物质炭碳保留量 & 稳定性的影响[J]. *农业工程学报*, 2015, 31(4): 266–271.
- [28] LING J, QU T, KUN X, et al. Microwave assisted synthesis of camellia oleifera shell-derived porous carbon with rich oxygen functionalities and superior supercapacitor performance [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 436: 934–940.
- [29] WU C, LI J. Unique hierarchical $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ nanosheet hybrids as active electrocatalyst for hydrogen evolution reaction [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(47): 41314–41322.
- [30] LEI Y, YANG Y, LIU Y, et al. Nitrogen-doped porous carbon nanosheets strongly coupled with Mo_2C Nanoparticles for efficient electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2019, 14(1): 329.
- [31] LIN H, SHI Z, HE S, et al. Heteronanowires of $\text{MoC}-\text{Mo}_2\text{C}$ as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction [J]. *Chemical Science*, 2016, 7(5): 3399–3405.