



# 铂负载介孔碳球的制备及其电催化析氢性能分析

杜加信,薛强宇,司银松

(浙江理工大学材料科学与工程学院,杭州 310018)

**摘要:** 为制备具有较低铂(Pt)负载量的碳铂催化剂并提高其电催化析氢(HER)性能,采用一种简单的硬模板法制备了铂负载介孔碳球催化剂。通过调控添加试剂的间隔时间  $t$  ( $t=2, 8, 16, 32$  min) 制备得到具有不同核壳结构的介孔二氧化硅微球( $\text{SiO}_2-t$ );然后以其为模板,以盐酸多巴胺为碳前驱体,制成具有不同形貌结构的铂负载介孔碳球催化剂( $\text{Pt/C-}t$ )。利用 SEM、TEM 和 BET 表征制备所得  $\text{Pt/C-}t$  微球的形貌和结构,通过电化学测试分析  $\text{Pt/C-}t$  微球的电催化析氢性能。结果表明: $\text{Pt/C-}2$  和  $\text{Pt/C-}8$  微球表面具有较好的放射状介孔,而  $\text{Pt/C-}16$  和  $\text{Pt/C-}32$  微球形成凹凸不平的结构。在 Pt 纳米粒子理论负载量为 3.19%(质量分数)的情况下, $\text{Pt/C-}32$  微球表现出了最佳的 HER 性能,10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度条件下过电势降至 22.24 mV, Tafel 斜率为 56.23 mV/dec, 电荷转移电阻为 4.58  $\Omega$ , 双电层电容值  $C_{dl}$  为 36.95 mF/cm<sup>2</sup>。  $\text{Pt/C-}8$ 、 $\text{Pt/C-}16$ 、 $\text{Pt/C-}32$  的过电势均优于 Pt 负载量为 20%(质量分数)的商业 Pt/C 催化剂,反映出制备所得铂负载介孔碳球具有较高的电催化性能。该研究结果为开发高电催化析氢效率的碳铂催化剂提供了重要参考。

**关键词:** 硬模板;铂负载;介孔碳球;电催化;析氢性能

**中图分类号:** TS332

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2025) 01-0010-10

**引文格式:** 杜加信,薛强宇,司银松. 铂负载介孔碳球的制备及其电催化析氢性能分析[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2025,53(1):10-19.

**Reference Format:** DU Jiaxin, XUE Qiangyu, SI Yinsong. Preparation of Pt-loaded mesoporous carbon spheres and analysis of their hydrogen evolution reaction performance[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University,2025,53(1):10-19.

## Preparation of Pt-loaded mesoporous carbon spheres and analysis of their hydrogen evolution reaction performance

DU Jiaxin, XUE Qiangyu, SI Yinsong

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** To obtain carbon-platinum catalysts with low platinum (Pt) loading and to enhance their electrocatalytic hydrogen evolution performance, this study employed a simple hard template method to synthesize Pt-loaded mesoporous carbon sphere catalysts. By controlling the interval time of adding reagents  $t$  ( $t=2, 8, 16, 32$  min), mesoporous silica microspheres ( $\text{SiO}_2-t$ ) with different core-shell structures were prepared. These microspheres were then used as templates and hydrochloric acid dopamine as a carbon precursor to synthesize platinum-loaded mesoporous carbon sphere catalysts ( $\text{Pt/C-}t$ ) with varying morphological structures. The morphology and structure of the  $\text{Pt/C-}t$  microspheres were characterized by SEM, TEM, and BET, while the hydrogen evolution reaction performance was analyzed through electrochemical tests. The results showed that  $\text{Pt/C-}2$  and  $\text{Pt/C-}8$  microspheres had better radial mesopores, whereas  $\text{Pt/C-}16$  and  $\text{Pt/C-}32$  microspheres formed uneven structures. At a theoretical platinum nanoparticle loading of 3.19% (mass fraction),  $\text{Pt/C-}32$  microspheres exhibited the best

收稿日期: 2024-06-03      网络出版日期: 2024-09-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(52003243)

作者简介: 杜加信(1997—),男,安徽灵璧人,硕士研究生,主要从事介孔微球制备与应用方面的研究。

通信作者: 司银松, E-mail: siys@zstu.edu.cn

hydrogen evolution reaction performance, with an overpotential reduced to 22.24 mV at a current density of 10 mA/cm<sup>2</sup>, a Tafel slope of 56.23 mV/dec, a charge transfer resistance of 4.58 Ω, and a double-layer capacitance ( $C_{dl}$ ) of 36.95 mF/cm<sup>2</sup>. The overpotentials of Pt/C-8, Pt/C-16, and Pt/C-32 were all superior to those of the commercial Pt/C catalyst with a Pt loading of 20% (mass fraction), validating the high electrocatalytic performance of the synthesized platinum-loaded mesoporous carbon spheres. The results of this article provide important reference for developing carbon-platinum catalysts with high electrocatalytic efficiency for hydrogen evolution.

**Key words:** hard template; platinum-loaded; mesoporous carbon spheres; electrocatalysis; hydrogen evolution performance

## 0 引言

近些年来,无污染和可再生能源受到学界的广泛关注,其中氢气能源因其污染小、热值高等优势而备受青睐<sup>[1-3]</sup>。目前,天然气重整是制备氢能的主要方法,但不可避免地导致二氧化碳排放量增加<sup>[4]</sup>。为响应国家“双碳”目标,采用可再生能源供电进行电催化分解水制氢成为开发氢能的重要方法。该方法具有污染小、可持续的特性,是一种实现替代化石燃料和实现碳中和的可行途径<sup>[5]</sup>。

当前,Pt 和铂基合金仍然是工业生产中常用的活性最高的电催化剂<sup>[6]</sup>。然而,Pt 基电催化剂昂贵的价格和有限的循环稳定性极大限制了其大规模应用。为此,研究人员致力于提高 Pt 基电催化剂的质量活性和耐久性<sup>[7]</sup>。通过这些改进,不仅可以增强催化剂的性能,还能有效降低电化学制氢过程中的成本,从而推动氢能技术的经济可行性和广泛应用。现有研究表明,使用碳质介孔微球作为载体、原位负载 Pt 等贵金属及过渡金属来制备电催化剂,可以更充分地暴露电催化剂的活性位点,从而在保持较好催化活性的同时减少贵金属的用量<sup>[8]</sup>。碳质介孔微球具有良好的电子传导性、可调的表面与体相结构等优势,其固有的化学惰性也有助于解耦金属-载体的强相互作用中的电子与几何效应<sup>[9]</sup>,因而碳质介孔微球有望成为一种理想的 Pt 纳米粒子载体。

目前已经有大量研究致力于如何将 Pt 负载在碳基纳米材料上。Kuang 等<sup>[10]</sup>报道了一种将 Pt 单原子负载在氮掺杂介孔空心碳球方法,成功制备了 Pt 负载介孔空心碳球。其电催化析氢性能与商业化 20%(质量分数)的 Pt/C 电催化剂相比,在 10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下表现出较低的过电势(40 mV)。Qian 等<sup>[11]</sup>采用双模板法制备了具有 Pt 纳米粒子负载在内壁上的介孔空心碳球(Pt@HC-meso)。制备所得 Pt@HC-meso 微球在催化

甲醇方面显示出高电催化性能和出色的稳定性。整体来看,尽管关于碳铂催化剂的制备方法已有大量的研究,但是很少有研究者通过对碳基纳米材料的形貌结构进行调控来调节析氢性能,从而在较低 Pt 负载量下提升碳铂催化剂的高电催化析氢性能。

本文采用一种简单的硬模板法,以核壳介孔 SiO<sub>2</sub> 微球(SiO<sub>2</sub>- $t$ ,  $t$  表示间隔时间,  $t = 2, 8, 16, 32$  min)为硬模板,以盐酸多巴胺为碳前驱体,制备了不同形貌的介孔碳球,并在该介孔碳球中原位生长 Pt 纳米粒子,成功制备出低负载 Pt 纳米粒子的介孔碳球(Pt/C- $t$ )。使用 SEM、TEM 和 N<sub>2</sub> 吸附测试对 Pt/C- $t$  形貌和结构进行表征,并通过电化学测试分析不同的形貌结构对 Pt/C- $t$  电催化性能的影响。本文可为制备低负载 Pt、高电催化析氢性能的碳铂催化剂提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与仪器

#### 1.1.1 主要材料

正硅酸四乙酯(TEOS, >99.0%, GC)、六水合氯铂酸(AR, Pt ≥ 37.5%)、异丙醇(≥99.9%)、氟化氢铵(NH<sub>4</sub>HF, AR)和盐酸多巴胺(99%),购自上海阿拉丁试剂有限公司;对二甲苯(AR)、氟化氢铵(99.5%)、Tris-HCl 缓冲液(1.0 mol/L, pH 8.5)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 99%),购自上海麦克林生化科技有限公司;浓硫酸(AR),购自湖州双林化学科技有限公司;无水乙醇(AR),购自杭州高晶精细化工有限公司;氨水(AR, 25%~28%),购自浙江腾宇新材料科技有限公司;Nafion 溶液(质量分数为 5.0%),购自上海西格玛奥德里奇有限公司。

#### 1.1.2 实验仪器

离心机(TG16.5, 上海卢湘仪离心机仪器有限公司);冷冻干燥机(FD-250101, 杭州富睿捷科技有

限公司);电化学工作站(CHI760E,上海辰华仪器有限公司);旋转圆盘电极(RRDE-3A,日本 ALS Ltd 公司);扫描电子显微镜(SEM,Ultra55,德国卡尔蔡司光学有限公司);透射电子显微镜(TEM,JEM-2100,日本 JEOL 公司);比表面积及孔径分析仪(BET,3H-2000BET-A,贝士德仪器科技(北京)有限公司)。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 $\text{SiO}_2$ - $t$ 微球模板的制备

分别称取 0.20 g CTAB、9.89 g 无水乙醇、20.00 g 去离子水,加入到 100.00 mL 三口烧瓶中,然后加入 0.15 mL 氨水至上述溶液中,并在 25 °C 下 700 r/min 机械搅拌 5 min。取 0.50 mL 的 TEOS 加入混合液中,间隔一定时间( $t$  min)后,再加入 1.00 mL 对二甲苯,继续搅拌 2 h 完成反应。将得到的产物先离心、用乙醇洗涤 3 次,再用去离子水洗涤 2 次、冷冻干燥 48 h,再于 80 °C 烘箱中干燥 3 h。将干燥后的产物在马弗炉中煅烧,1.5 °C/min 升温至 550 °C,保温 4 h,随后自然冷却至室温,得到核壳介孔  $\text{SiO}_2$  微球( $\text{SiO}_2$ - $t$ )。

按加入对二甲苯与 TEOS 的时间间隔( $t = 2, 8, 16, 32$  min),将制备的  $\text{SiO}_2$  微球分别命名为  $\text{SiO}_2$ -2、 $\text{SiO}_2$ -8、 $\text{SiO}_2$ -16、 $\text{SiO}_2$ -32。

### 1.2.2 介孔碳球的制备

分别使用  $\text{SiO}_2$ -2、 $\text{SiO}_2$ -8、 $\text{SiO}_2$ -16、 $\text{SiO}_2$ -32 作

为硬模板进行聚多巴胺的包覆。取 0.30 g 的  $\text{SiO}_2$  微球,将其均匀分散到 47.50 mL 去离子水中,加入 0.30 g 盐酸多巴胺,缓慢磁力搅拌 2 h,然后添加 2.50 mL 的 Tris-HCl 缓冲液(1.0 mol/L,pH 8.5) 25 °C 下 500 r/min 磁力搅拌 24 h。将反应后的产物先离心、用乙醇洗涤 3 次,再用去离子水洗涤 2 次,冷冻干燥 48 h,再于 40 °C 真空烘箱中干燥 12 h,得到聚多巴胺表面包覆的  $\text{SiO}_2$ @PDA 杂化微球。将该杂化微球在氮气气氛下煅烧:5.0 °C/min 升温至 350 °C,保温 1 h,随后继续 5.0 °C/min 升温至 800 °C,并保温 2 h,自然冷却至室温,得到碳包覆  $\text{SiO}_2$  微球。随后使用过量氟化氢铵溶液(4 mol/L)进行刻蚀,洗涤干燥后便得到了介孔碳球。按使用  $\text{SiO}_2$  微球模板的种类,将得到的介孔碳球分别命名为 C-2、C-8、C-16、C-32。

### 1.2.3 Pt 负载介孔碳球的制备

将 20 mg 的介孔碳球(C-2、C-8、C-16、C-32)于 5.00 mL 的异丙醇中超声分散,然后向上述分散液中加入 21  $\mu\text{L}$  氯铂酸溶液(100 mg/mL),超声 2 h 后在 420 r/min 下磁力搅拌 24 h。随后将该混合溶液在 60 °C 真空烘箱中干燥 12 h,干燥后的样品在氮气气氛下煅烧:10.0 °C/min 升温至 450 °C,保温 2 h,自然降至室温,得到的 Pt 负载碳球,分别命名为 Pt/C-2、Pt/C-8、Pt/C-16、Pt/C-32。

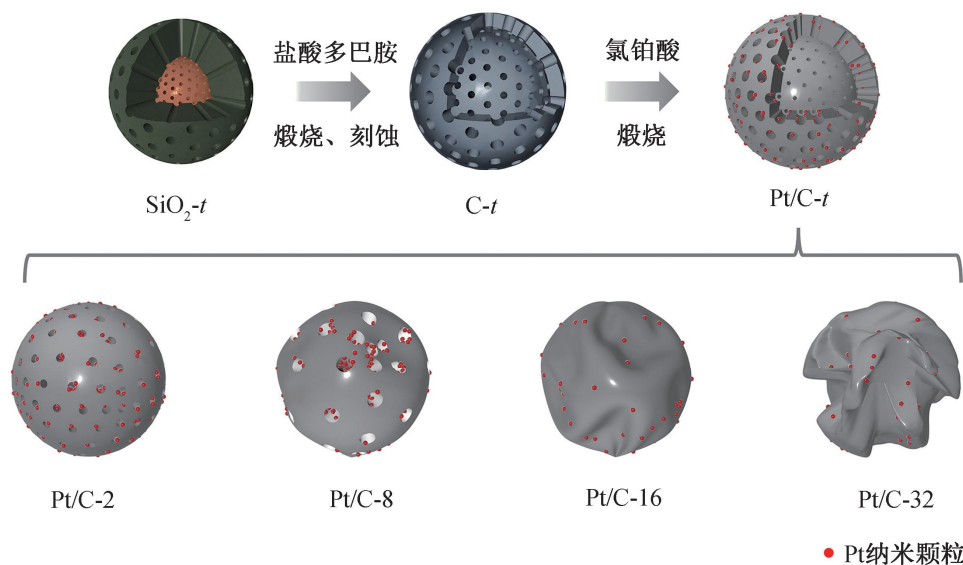


图1 Pt/C- $t$  微球制备过程示意

## 1.3 测试与表征

### 1.3.1 微观形貌与结构表征

首先,将 Pt/C- $t$  微球在乙醇溶液中超声分散。然后将分散后的微球滴加至硅片上,并在烘箱中以 60 °C 烘干。烘干完成后,对样品进行镀金处理。接下来,使用 SEM 在 2 kV 加速电压下对微球进行形

貌表征。接着,将 Pt/C- $t$  微球在乙醇溶液中超声分散后,滴加至碳支撑膜上,并在 60 °C 的烘箱中烘干。烘干后,采用 TEM 在 120 kV 下对样品的微观结构进行表征。同时,利用能量色散 X 射线光谱(EDS)能谱对样品元素组成及其含量进行表征。最后,为了分析样品的介孔类型和孔径分布,使用 BET 进行



测试。在测试前,需要对样品进行脱气处理,脱气时间为 420 min,脱气温度设定为 200 °C。

### 1.3.2 电化学测试体系及装置

在 25 °C 下,使用电化学工作站测试 Pt/C-*t* 微球的电催化析氢性能。实验采用三电极系统,其中:圆盘玻碳电极(直径 3 mm)为工作电极,石墨电极为对电极,银/氯化银(Ag/AgCl)电极为参比电极。电解液为 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液。本文中,所有的电位数据都转换为与可逆标准氢电极(RHE)相对应的电位。在酸性电解液中使用 Ag/AgCl 作为参比电极,进行电位转换的公式为:

$$E_{\text{vs. RHE}} = E_{\text{vs. Ag/AgCl}} + E_{\text{Ag/AgCl}}^{\theta} + 0.0592 \text{pH} \quad (1)$$

其中:  $E_{\text{vs. RHE}}$  为转换后标准可逆氢电极电位;  $E_{\text{vs. Ag/AgCl}}$  为使用银/氯化银电极的实际测量电位;  $E_{\text{Ag/AgCl}}^{\theta}$  为银/氯化银电极的标准电位,  $E_{\text{Ag/AgCl}}^{\theta} = 0.1989 \text{ V}$ ; pH 值为测量时所使用电解液的 pH 值。

电极材料墨水的制备:首先,将 2 mg 的 Pt/C-*t* 微球分散在 280 μL 超纯水、100 μL 异丙醇混合溶液中,超声 20 min 使其均匀分散。随后加入 25 μL 的 Nafion 溶液振荡分散形成墨水。向打磨干净的玻碳电极上( $d = 3 \text{ mm}$ ,  $S = 0.196 \text{ cm}^2$ )滴加 5 μL 的墨水,并在室温下自然晾干,使得所有催化剂在玻碳电极上负载量相同(约 0.35 mg/cm<sup>2</sup>)。

### 1.3.3 电催化析氢性能测试

在研究电催化析氢反应中,催化剂的性能评估是至关重要的环节。下面将介绍几种常用的电化学测试方法,包括线性扫描伏安法(Linear Sweep Voltammetry, LSV)、循环伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)和电化学交流阻抗法(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)。这些方法通过对电催化过程中的电流、电压及阻抗等参数的精确测量,为催化剂活性和稳定性的评估提供了必要的支持。以下将详细描述这些测试方法的实验步骤及其在电催化析氢性能评价中的具体应用。

a)线性扫描伏安法(LSV)。在进行电催化析氢反应测试之前,为去除电解液中的溶解氧,首先使用氮吹仪向电解液通入 N<sub>2</sub>,持续 0.5 h 得到 N<sub>2</sub> 饱和电解液。LSV 测试用于评估 Pt/C-*t* 微球的电催化性能。测试电压范围为 0.0499~0.2001 V,扫描速度为 5 mV/s。测试前,为确保反应体系的稳定,首先对工作电进行活化循环(扫描速率:50 mV/s),等待 CV 曲线基本重合,随后进行测试。从相应的 LSV 曲线中拟合得到的所有 Tafel 斜率,进一步用于分析催化剂的性能<sup>[12]</sup>。

b)循环伏安法(CV)。CV 测试用于估算双电层电容( $C_{\text{dl}}$ ),其中电流密度与扫描速率的关系呈线性。扫描电位范围为 0.3479~0.4479 V,采用不同的扫描速率(10、20、40、60、80 mV/s 和 100 mV/s)。电流密度值取电压为 0.3979 V 下的数值,然后将扫描速率对应数值绘图拟合得到的斜率即可确定催化剂的  $C_{\text{dl}}$  值。

c)电化学交流阻抗法(EIS)。EIS 测试用于获得关于电化学过程中电阻、电容和电感等参数的信息。测试的具体条件包括:旋转圆盘电极转速为 1600 r/min,施加的电压为开路电压,频率范围为 10<sup>-2</sup>~10<sup>5</sup> Hz。

## 2 结果与分析

### 2.1 Pt/C-*t* 的微观形貌结构分析

Pt/C-*t* 微球的 SEM 微观形貌如图 2 所示,从图 2 中可以发现:Pt/C-2 的表面具有明显的介孔结构;Pt/C-8 的样品表面仍具有介孔结构,但是表面介孔数量明显减少;Pt/C-16 的表面则出现了褶皱,但是微球的基本形貌依然可识别;Pt/C-32 微球内部发生了坍塌,表面褶皱更为明显。出现这种形貌变化的原因可能是在煅烧过程中 SiO<sub>2</sub>@PDA 杂化微球大幅收缩出现凹凸不平的结构,使得所制备的 Pt/C-*t* 表现出不同形貌<sup>[13]</sup>。介孔碳球凹凸不平的结构不仅可以增加电解液在微球表面的接触面积和传质效率,而且 Pt/C-16 和 Pt/C-32 较扁平的轮廓使其颗粒间的接触更加紧密,有助于电荷的转移,从而提高氢气的生成和释放速率<sup>[14]</sup>。

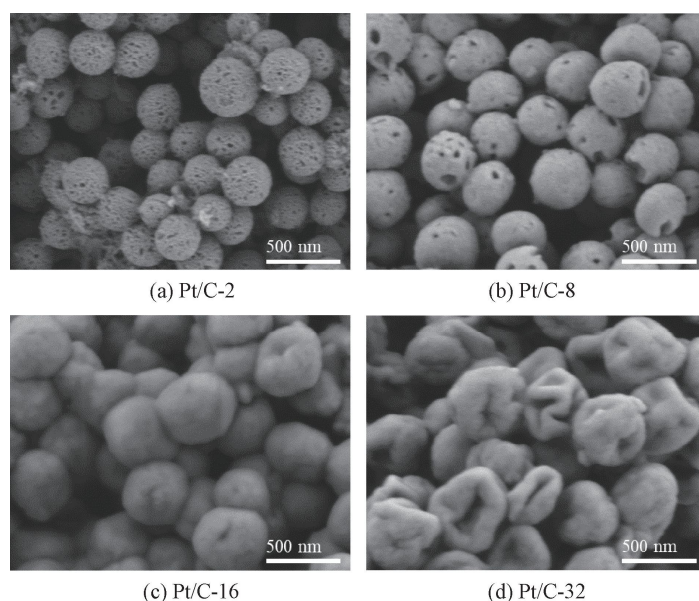


图 2 Pt/C-*t* 微球 SEM 图像

通过 TEM 测试分析了 Pt/C-*t* 的微观结构和 Pt 纳米粒子含量,Pt/C-*t* 微球 STEM 图如图 3 所示。



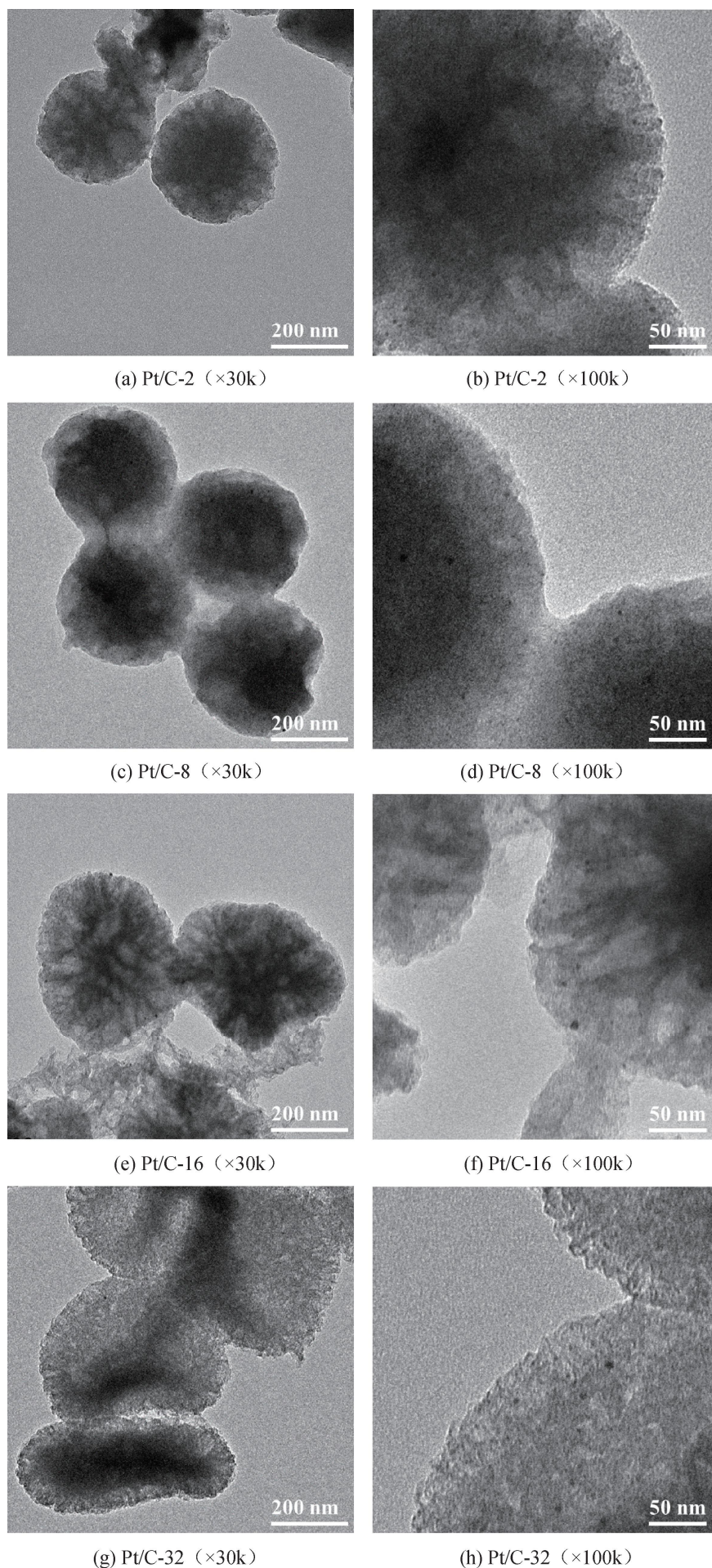


图 3 Pt/C- $t$  微球 TEM 图像

图 3 表明:Pt/C-2 和 Pt/C-8 微球展示出明显的放射状介孔结构;在 Pt/C-16 和 Pt/C-32 样品中,核壳结构并不明显,而是形成了类似椭圆和扁平的

放射状介孔结构。这些 TEM 测试结果与其 SEM 测试结果一致。为了验证 Pt 纳米粒子是否成功负载在 Pt/C- $t$  微球上,通过高倍 TEM 图像的放大观

察,清晰地观察到碳球上分布着直径约为 4 nm 的 Pt 纳米粒子。这在一定程度上证实了 Pt 纳米粒子已经成功地负载在介孔碳球上。

此外,进一步使用 STEM 对 Pt/C-2 进行测试分析,Pt/C-*t* 微球 STEM 图像如图 4 所示。图 4 清晰地展示了所制备的介孔碳球中均匀分布的 Pt 纳米粒子。这些 Pt 纳米粒子不仅在碳球的壳层均匀分散,而且在介孔碳球的内部也实现了良好的分散。这种均匀的分布特征,得益于合成过

程中的原位生长策略,确保了 Pt 纳米粒子能够在介孔碳球的整个体积内实现高度一致的分布。这种均匀分布的 Pt 纳米粒子,不仅有助于提高催化剂的利用效率,同时可以减少 Pt 的使用量,降低催化剂的成本,保持优异的电催化析氢性能<sup>[15]</sup>。对 Pt/C-2 能谱测试 Pt 纳米粒子在该介孔碳球上的负载量,具体数据见表 1。从表 1 可知,所制备 Pt/C-2 微球中 Pt 纳米粒子的含量为 3.19%(质量分数)。

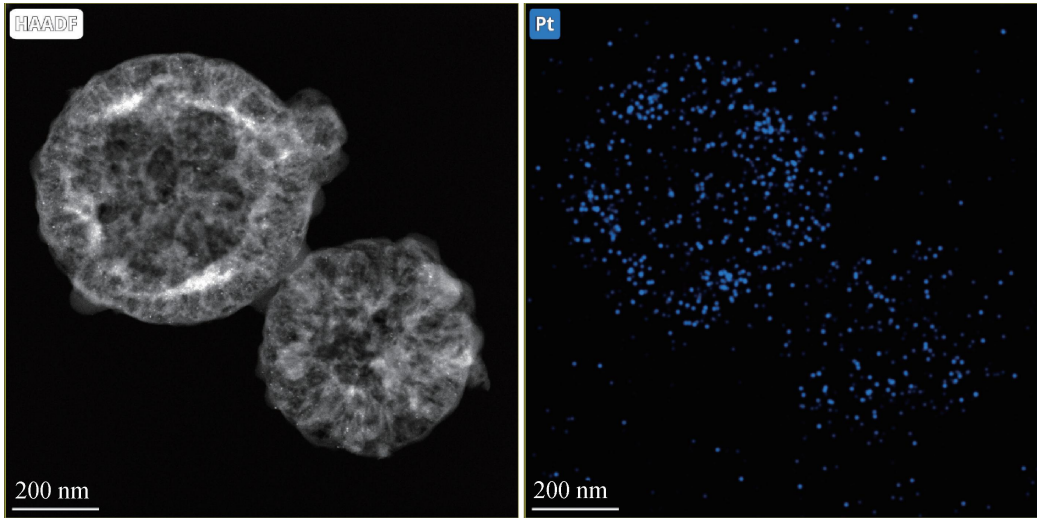


图 4 Pt/C-*t* 微球 STEM 图像

表 1 Pt/C-2 不同元素原子分数和质量分数

元素	原子分数/%	质量分数/%
C	96.29	89.23
Si	3.50	7.58
Pt	0.21	3.19

为进一步分析所制备碳球中的介孔特性,采用 BET 对 Pt/C-2 微球进行进一步表征,结果如图 5 所示。

从图 5(a)可以看出,氮气吸附-脱附等温线在相对压力( $P/P_0$ )为 0.4~1.0 的区间内显示出明显的 H4 型迟滞环。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的分类标准,这种具有 H4 迟滞环的等温线可以归类为Ⅳ型吸附-脱附等温线,充分证明 Pt/C-2 微球中存在狭缝状介孔结构。图 5(b)展示了基于 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)模型计算的孔径分布曲线,结果显示 Pt/C-2 微球的孔径分布主要集中在 3~11 nm,属于典型的介孔范围(2~50 nm)。

2.2 Pt/C-*t* 的电催化析氢性能分析

Pt/C-*t* 微球的 HER 极化曲线如图 6 所示,具体数据见表 2。在电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup> 时,Pt/C-*t* 微球的过电势从低到高排序为:Pt/C-32 过电势为 22.24 mV,显示出最佳的催化活性;Pt/C-16 和

Pt/C-8 的过电势接近,分别为 22.70 mV 和 22.60 mV;Pt/C-2 的过电势最高,为 26.52 mV。与已报道的 Pt 负载量为 20%(质量分数)的商业碳铂催化剂(23.50 mV)相比均有所降低,说明 Pt/C-*t* 微球性能优于商业碳铂催化剂。此外,尽管 Pt/C-8 在低电流密度下具有优异的催化活性,但在高电流密度下其电催化活性有所下降,相较于其他三个样品性能较差。Pt/C-32 微球特有的凹凸不平结构及褶皱形貌增加了介孔碳球和电解液的接触面积,使得其在这几种电催化剂中具有最好的电催化析氢性能。

表 2 Pt/C-*t* 微球不同电流密度下的过电势

样品名称	过电势/mV	
	电流密度 10 mA/cm <sup>2</sup>	电流密度 100 mA/cm <sup>2</sup>
Pt/C-2	26.52	116.48
Pt/C-8	22.60	133.57
Pt/C-16	22.70	110.28
Pt/C-32	22.24	110.26

由催化剂极化曲线拟合得到 Tafel 曲线图,使用 Tafel 斜率分析 Pt/C-*t* 微球在催化过程中反应动力学,如图 7 所示。图 7 可知:催化剂 Pt/C-*t* 的斜率:46.72 mV/dec(Pt/C-2)、67.12 mV/dec(Pt/C-8)、59.25 mV/dec(Pt/C-16)、56.23 mV/dec(Pt/



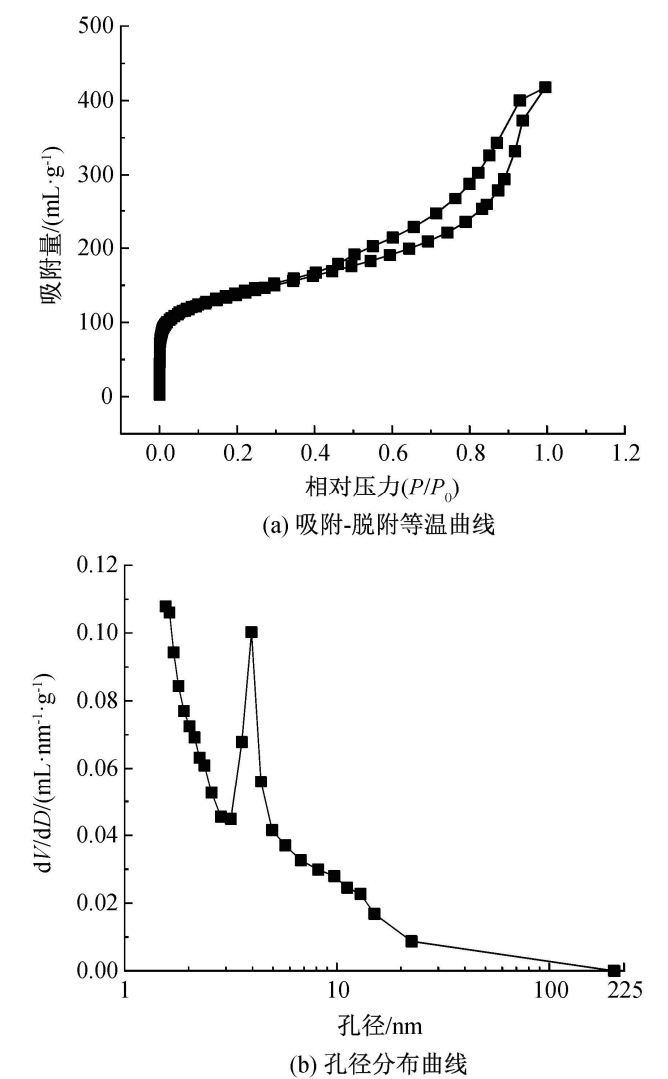


图 5 Pt/C-2 微球吸附-脱附等温曲线和孔径分布曲线图

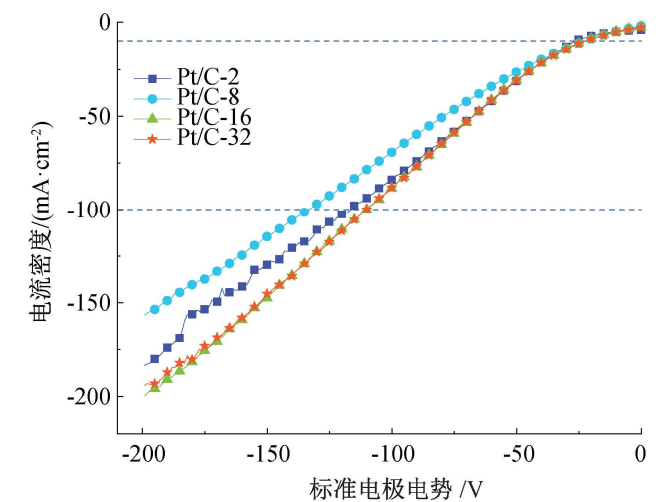


图 6 Pt/C-*t* 微球的 LSV 图

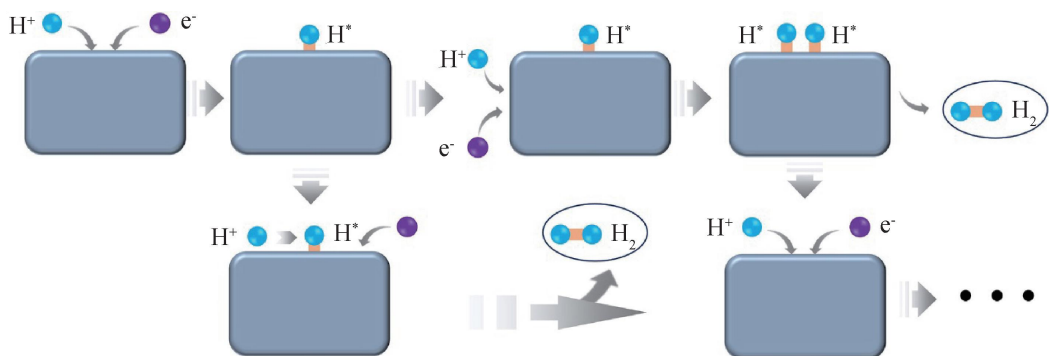


图 8 酸性环境下 HER 机理示意图

C-32)。通过分析 Tafel 斜率,可以大致判断 HER 的反应类型和决速步骤。氢气从催化剂表面逸出涉及三个连续步骤:电化学吸附反应、电化学脱附反应和化学脱附反应。

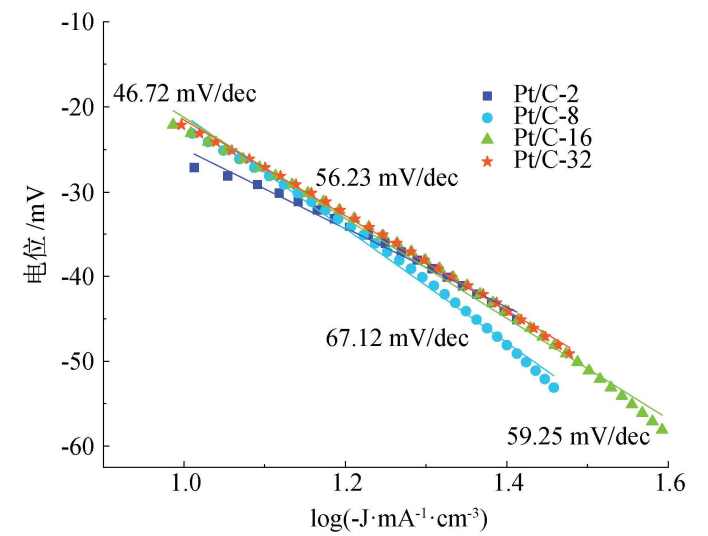
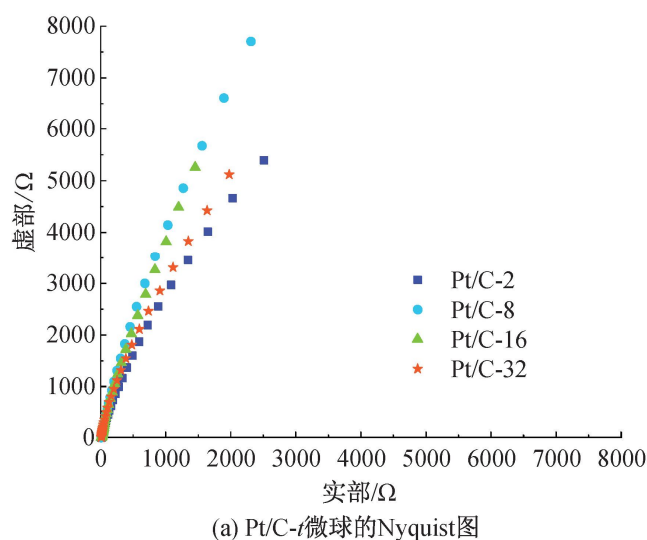


图 7 Pt/C-*t* 微球的 Tafel 斜率图

根据 HER 在酸性环境中的反应机理,如图 8 所示:第一步,电解液中的氢离子与电子结合,在催化剂表面产生吸附态的  $\text{H}^*$ ;第二步,吸附态的氢原子与氢离子和电子反应生成氢气,或者两个吸附态的氢原子直接生成  $\text{H}_2$  并解吸<sup>[16-17]</sup>。当 Tafel 斜率为 29.00 mV/dec 时,其决速步骤为化学脱附;当 Tafel 斜率为 39.00 mV/dec 时,其决速步骤为电化学脱附;当 Tafel 斜率为 118.00 mV/dec,电化学氢吸附为决速步骤。从 Pt/C-*t* 微球的 Tafel 斜率分析可知,Pt/C-*t* 微球的 Tafel 斜率在 50.00 mV/dec 左右,这表明 Pt/C-*t* 微球反应机制主要遵循电化学吸附-电化学脱附反应机理,其中电化学脱附步骤是整个反应的速率控制步骤。电催化剂具有较低的 Tafel 斜率表明存在较小的过电势和快速上升的电流密度,这表明电子转移速率较高,具有较好的催化活性。而 Pt/C-*t* 微球在 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下过电势大约为 23.00 mV,进一步证实了 Pt/C-*t* 微球高效的电催化析氢性能。



为进一步对 Pt/C-*t* 微球催化剂反应动力学进行研究,对其进行 EIS 测试分析,结果如图 9 所示。从 Nyquist 图可以获得关于催化剂电化学反应动力学过程的信息,包括电荷转移电阻( $R_{ct}$ )和溶液内阻( $R_s$ )。在电化学测试中,由于选择的电解液相同,因此测得的溶液内阻  $R_s$  值基本一致,其数值为 EIS 阻抗图中 Y 轴为 0 时 X 轴的数值(约为 8.00  $\Omega$ )。通过拟合后得到高频区半圆直径,即 Pt/C-*t* 微球的



电荷转移电阻:6.12  $\Omega$ (Pt/C-2)、13.22  $\Omega$ (Pt/C-8)、6.17  $\Omega$ (Pt/C-16)和 4.58  $\Omega$ (Pt/C-32)。电荷转移电阻  $R_{ct}$  与电极界面的电荷转移过程密切相关,较小的  $R_{ct}$  值表明较快的电化学反应速率<sup>[18-19]</sup>。Pt/C-32 的电荷转移电阻  $R_{ct}$  最小,说明其拥有最快的电荷转移速率和更高的析氢反应速率,进而具有最好的电催化析氢性能。Pt/C-32 独特的褶皱形貌,有助于提高介孔碳球的电导率,提供更多的电子传输路径。

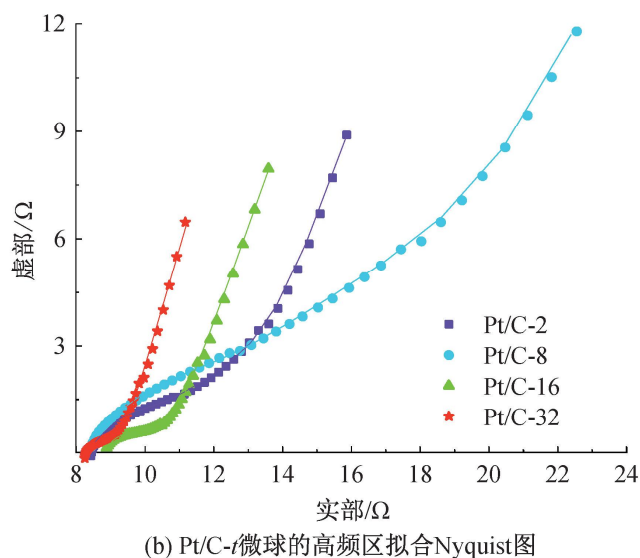


图 9 Pt/C-*t* 微球的 Nyquist 图和拟合 Nyquist 图

为进一步分析影响 Pt/C-*t* 微球 HER 催化活性的因素,采用不同的速率(10、20、40、60、80 mV/s 和 100 mV/s)进行多次循环伏安法测试,结果如图 10 所示。取电势为 0.3979 V 处的电流密度值与对应的扫描速率值绘制散点图后线性拟合。通过线性拟合后得到的直线斜率值即为双电层电容  $C_{dl}$  值<sup>[20]</sup>。

将上述不同扫描速率下的电流密度值进行线性拟合作图,拟合后的曲线如图 11 所示。由图 11 可知:Pt/C-*t* 微球的双电层电容值( $C_{dl}$ )从高到低分别为:36.95 mF/cm<sup>2</sup> (Pt/C-32)、31.44 mF/cm<sup>2</sup> (Pt/C-16)、29.99 mF/cm<sup>2</sup> (Pt/C-8)和 25.00 mF/cm<sup>2</sup> (Pt/C-2)。双电层电容值与电化学活性面积(ESCA)呈正相关,这一参数能够反映催化剂活性中心的特性。 $C_{dl}$  与催化活性变化趋势相一致,更好的活性催化剂倾向于具有更高的  $C_{dl}$ ,Pt/C-32 微球具有最高的双电层电容值,表明其具有较多的活性位点,显示出最丰富的催化活性中心<sup>[21]</sup>。

Pt/C-*t* 的电化学性能测试结果表明,Pt/C-32 具有最好的 HER 性能。这是因为 Pt/C-32 独特的凹凸不平结构及褶皱形貌使其具有最多的活性位点;同时这种不规则的表面形貌有助于提高电解液与介孔碳球之间的实际接触效率和传质效果,促进了电催化析氢反应,从而使其具有最低的过电势,显示出优异的

电催化析氢性能。这些结果也进一步说明了介孔碳球的微观形貌结构对其电催化析氢具有重要影响。

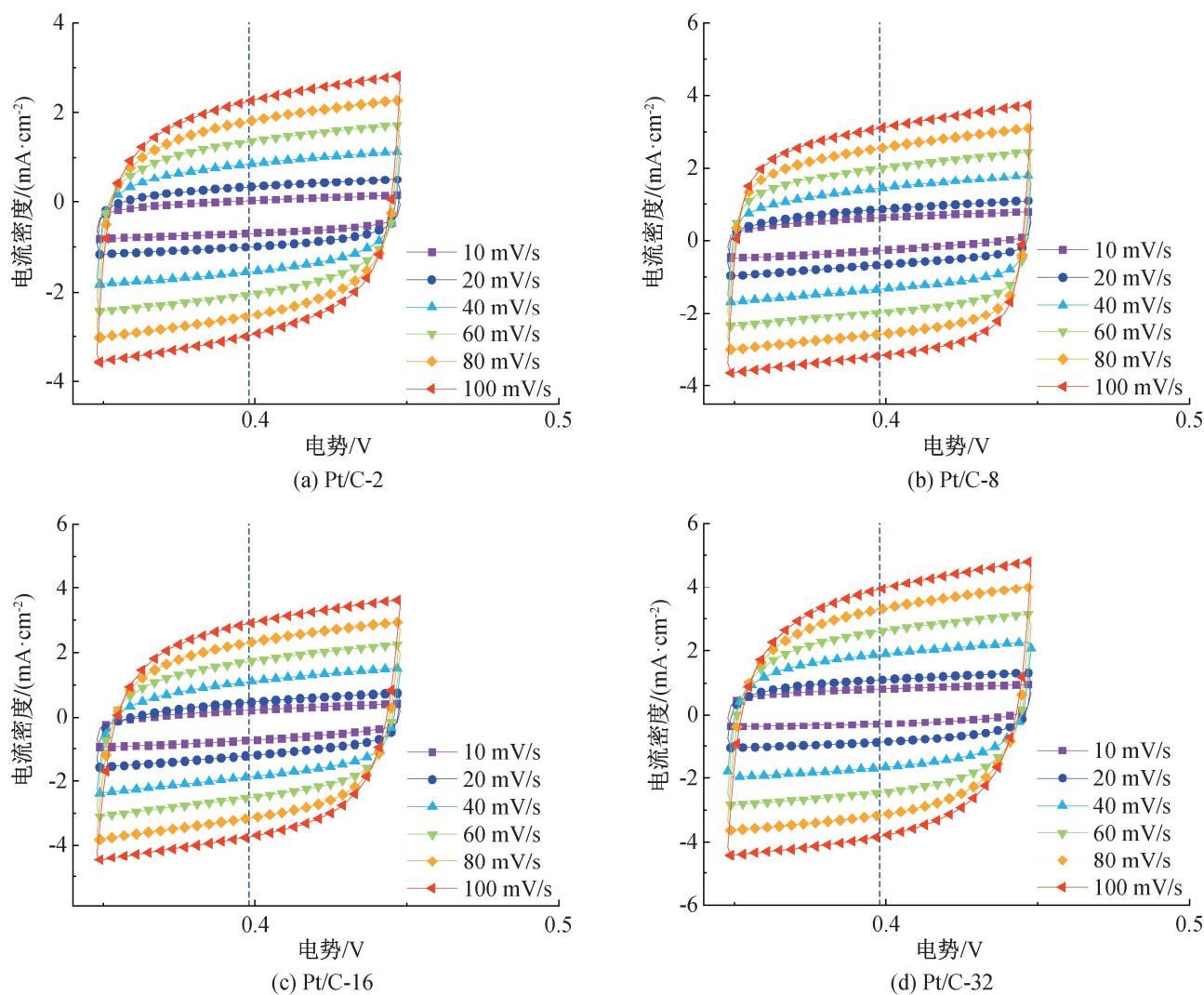
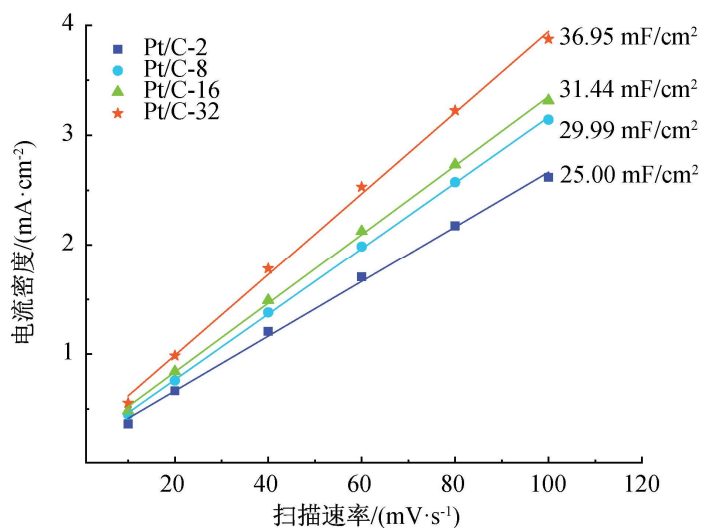
### 3 结 论

为获得低 Pt 负载量、高性能电催化析氢碳铂催化剂,采用介孔 SiO<sub>2</sub> 微球作为硬模板,以盐酸多巴胺为碳前驱体,制备一系列不同结构介孔碳球,并通过 Pt 纳米粒子原位生长获得 Pt/C-*t* 微球,分析了所制备 Pt/C-*t* 微球的微观结构与电催化析氢性能。所得主要结论如下:

a)Pt/C-2 和 Pt/C-8 具有的放射状介孔结构,而 Pt/C-16 和 Pt/C-32 由于在煅烧过程中 SiO<sub>2</sub>@PDA 杂化微球大幅收缩出现凹凸不平的结构。

b)在 Pt 纳米粒子理论负载量为 3.19%(质量分数)的条件下,Pt/C-32 展现出了最佳的电催化性能,其过电势降至 22.24 mV(电流密度:10 mA/cm<sup>2</sup>),Pt/C-32 的 Tafel 斜率为 56.23 mV/dec,电荷转移电阻为 4.58  $\Omega$ 。这得益于 Pt/C-32 凹凸不平的结构和褶皱形貌在电催化析氢反应中起到的关键作用。

c)Pt/C-*t* 微球与商业碳铂电催化剂(23.50 mV)相比,Pt/C-8、Pt/C-16 和 Pt/C-32 微球的过电势分别为 22.60、22.70 mV 和 22.24 mV,均低于商业碳铂,说明 Pt/C-*t* 微球具有更好的电催化性能。

图 10 Pt/C- $t$  在不同电流密度下的 CV 曲线图 11 Pt/C- $t$  微球的双电层电容图

## 参考文献:

- [1] Yin J, Zhou P, An L, et al. Self-supported nanoporous  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanowires with cobalt-nickel layered oxide nanosheets for overall water splitting[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(3): 1390-1400.
- [2] Huang J F, Hsieh W J, Chen J L. Carbon-promoted Pt-single atoms anchored on  $\text{RuO}_2$  nanorods to boost electrochemical hydrogen evolution[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(21): 27504-27510.

- [3] Thirunavukkarasu M, Sawle Y, Lala H. A comprehensive review on optimization of hybrid renewable energy systems using various optimization techniques[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2023, 176: 113192.
- [4] Pivac I, Šimunović J, Barbir F, et al. Reduction of greenhouse gases emissions by use of hydrogen produced in a refinery by water electrolysis[J]. *Energy*, 2024, 296: 131157.
- [5] Tan Z H, Kong X Y, Ng B J, et al. Recent advances in defect-engineered transition metal dichalcogenides for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution: perfecting imperfections[J]. *ACS Omega*, 2023, 8(2): 1851-1863.
- [6] Theerthagiri J, Cardoso E S, Fortunato G V, et al. Highly electroactive Ni pyrophosphate/Pt catalyst toward hydrogen evolution reaction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(5): 4969-4982.
- [7] Wan X K, Wu H B, Guan B Y, et al. Confining sub-nanometer Pt clusters in hollow mesoporous carbon spheres for boosting hydrogen evolution activity[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(7): e1901349.
- [8] Alam N, Noor T, Iqbal N. Catalyzing sustainable water splitting with single atom catalysts: Recent advances[J]. *The Chemical Record*, 2024, 24(3): e202300330.
- [9] Pan C J, Tsai M C, Su W N, et al. Tuning/exploiting strong metal-support interaction (SMSI) in heterogeneous catalysis[J]. *Journal of*

- the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 74: 154-186.
- [10] Kuang P, Wang Y, Zhu B, et al. Pt single atoms supported on N-doped mesoporous hollow carbon spheres with enhanced electrocatalytic H<sub>2</sub>-evolution activity [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(18): e2008599.
- [11] Qian H Y, Tang J, Hossain M S A, et al. Localization of platinum nanoparticles on inner walls of mesoporous hollow carbon spheres for improvement of electrochemical stability[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(42): 16264-16272.
- [12] 郭慧林, 程永亮, 李延, 等. 循环伏安法原理的分析与讨论 [J]. *大学化学*, 2023, 38(9): 293-300.
- [13] 冷爽, 王韬, 杨敏, 等. 基于聚多巴胺的氮掺杂碳材料的制备及其电化学性能[J]. *应用化学*, 2018, 35(4): 477-483.
- [14] Tao Q, Zhu Z, Ye S, et al. Surface polymerization and controlled pyrolysis: Tailorable synthesis of bumpy hollow carbon spheres for energy storage [J]. *Langmuir*, 2021, 37(13): 4007-4015.
- [15] Jaimes-Paez C D, Vences-Alvarez E, Salinas-Torres D, et al. Microwave-assisted synthesis of carbon-supported Pt nanoparticles for their use as electrocatalysts in the oxygen reduction reaction and hydrogen evolution reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 464: 142871.
- [16] Li Y G, Wang H L, Xie L M, et al. MoS<sub>2</sub> nanoparticles grown on graphene: an advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(19): 7296-7299.
- [17] Conway B, Tilak B. Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H<sub>2</sub>, and the role of chemisorbed H [J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(22-23): 3571-3594.
- [18] Patel P P, Jampani P H, Datta M K, et al. WO<sub>3</sub> based solid solution oxide-promising proton exchange membrane fuel cell anode electro-catalyst[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(35): 18296-18309.
- [19] Patel P P, Datta M K, Velikokhatnyi O I, et al. Nanostructured robust cobalt metal alloy based anode electro-catalysts exhibiting remarkably high performance and durability for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(26): 14015-14032.
- [20] Sarkar B, Das D, Nanda K K. Construction of noble-metal alloys of cobalt confined N-doped carbon polyhedra toward efficient water splitting[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(22): 7884-7895.
- [21] Sarkar B, Parui A, Das D, et al. Interfacial electron transfer strategy to improve the hydrogen evolution catalysis of CrP heterostructure[J]. *Small*, 2022, 18(13): e2106139.

(责任编辑:刘国金)