

06:08

Наноструктурированный катализатор электрохимического восстановления водорода на основе тонких пленок диселенида молибдена

© В.Ю. Фоминский¹, С.Н. Григорьев², Р.И. Романов¹,
М.А. Волосова²

¹ Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
Москва

² Московский государственный технологический университет „Станкин“
E-mail: vyfominskij@mephi.ru

Поступило в Редакцию 17 октября 2014 г.

Тонкопленочные дихалькогениды переходных металлов, в частности MoSe_2 , рассматриваются как потенциально активные материалы в реакции восстановления водорода, способные конкурировать с дорогостоящей платиной. Установлено, что при использовании метода импульсного лазерного осаждения удается получать нанокompозитные пленки, содержащие высокую плотность наночастиц Mo, покрытых оболочкой MoSe_x . Осаждение наночастиц Mo увеличивало шероховатость и способствовало активированию поверхности. Это проявилось в формировании „краевых“ состояний в оболочке MoSe_x и на границах базисных плоскостей нанокристаллов MoSe_x , ориентированных перпендикулярно поверхности пленки. В растворе 0.5M H_2SO_4 на углеродных катодах с пленками MoSe_x такого типа перенапряжение водорода уменьшалось до -0.17 V , а плотность тока возрастала более чем в два раза.

Анализ опубликованных результатов современных исследований показывает, что при определенной структурной организации на поверхности дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ) можно сформировать специфические состояния, которые характеризуются повышенной каталитической активностью в электрохимической реакции восстановления водорода в кислой среде [1–5]. В теоретических и экспериментальных работах доказывается, что такие активные состояния формируются на краях (границе) базисных плоскостей, составляющих основу слоистой структуры материалов ДПМ с гексагональной ре-

шеткой типа $2H\text{-MoS}_2$. Катализ протекает на атомах, расположенных на краю металлического „листа“ и окруженных атомами халькогена параллельных халькогенсодержащих „листов“. Основные требования к эффективным катализаторам ДПМ заключаются в необходимости формирования наноструктуры, содержащей каталитически активные состояния. Также требуется получить высокую поверхностную плотность таких состояний, что может достигаться как оптимизацией структуры ДПМ, так и за счет большой рабочей поверхности электрода (т.е. развитого рельефа и/или сложной архитектуры поверхностного слоя). Транспортные процессы должны обеспечивать эффективный перенос заряда от подложки (основы) к активным участкам катализатора, а следовательно, матрица содержащего ДПМ слоя должна обладать хорошей проводимостью [6]. В [7,8] установлено, что при использовании импульсного лазерного осаждения (ИЛО) для получения пленок ДПМ (WSe_x и MoSe_x) можно сформировать оригинальные по структуре пленки, состоящие из матрицы ДПМ и металлических наночастиц, покрытых оболочкой ДПМ. Полученные таким образом пленки использовались в основном для формирования относительно толстых слоев и покрытий с улучшенными антифрикционными свойствами [9].

Цель работы заключалась в исследовании возможности формирования методом импульсного лазерного осаждения тонкопленочных слоев MoSe_x , способных активировать реакцию восстановления водорода, и изучении зависимости каталитической активности этих слоев от их структурно-фазового состояния и условий осаждения.

ИЛО пленок MoSe_x проводилось в стандартной конфигурации с использованием первой гармоники излучения Nd:YAG-лазера в вакууме (давление не выше 10^{-4} Па) и в буферном газе (Ar). Лазерный флюенс составлял $\sim 3 \text{ J/cm}^2$ при длительности импульса $\sim 20 \text{ ns}$. Мишень MoSe_2 создавалась высокотемпературным синтезом из порошков Mo и Se. Пленки осаждались на сколы кристаллов NaCl, полированные пластины Si и углерода. Температура подложек составляла 20 и 250°C . Исследование пленок методом спектроскопии обратного резерфордского рассеяния ионов гелия показало, что их химический состав зависел от давления Ar. При осаждении в вакууме при 20°C соотношение Se/Mo не превышало 1.5, а при увеличении давления Ar от 2 до 9 Па это соотношение возрастало от 1.8 до 2.2. Газ Ar оказывал влияние на энергетические и угловые характеристики осаждаемых

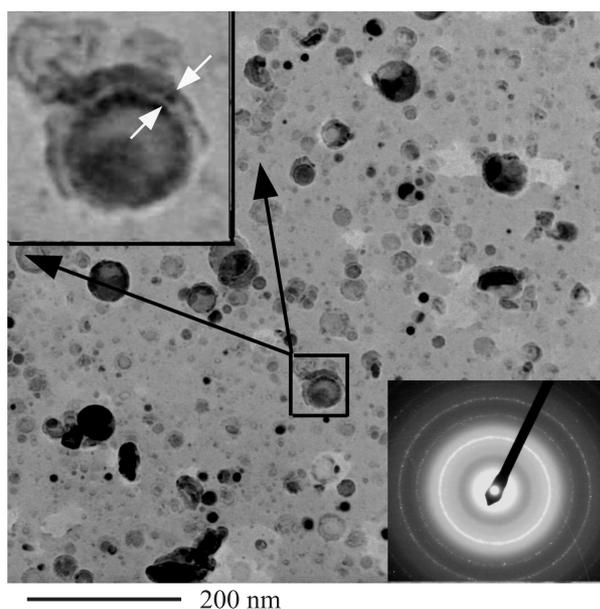


Рис. 1. Планарные изображения ПЭМ и картина МД тонких пленок MoSe_x , полученных методом ИЛО в вакууме при 20°C . В квадрате приведено увеличенное изображение локального участка пленки, содержащего наночастицу Mo . Светлыми стрелками указана оболочка MoSe_x в окружении наночастицы Mo .

потоков атомов Mo и Se , что, в частности, уменьшало интенсивность селективного распыления Se [10].

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и микродифракции (МД) показали, что выбранный режим ИЛО обеспечивал формирование пленок, состоящих из матрицы MoSe_x и наночастиц Mo с объемно-центрированной кубической решеткой (рис. 1). Округлые наночастицы Mo размером от ~ 3 до ~ 50 nm отличались контрастом на ПЭМ-изображении и обуславливали появление кольцевых рефлексов на картине МД. В окружении этих наночастиц наблюдалась тонкая оболочка MoSe_x . Структура фазы MoSe_x в матрице и в оболочках наночастиц Mo зависела от температуры осаждения и

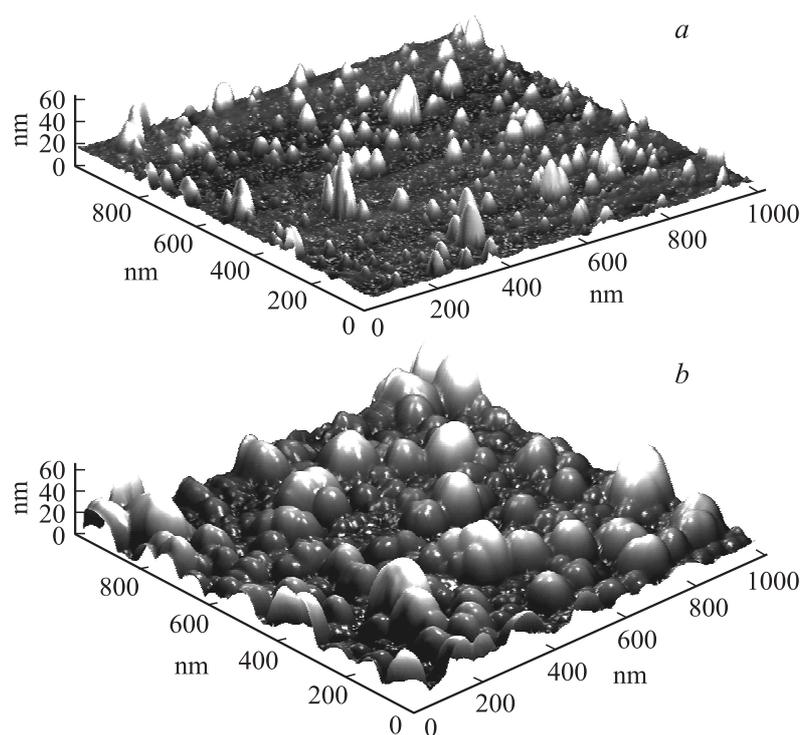


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности пленок MoSe_x , полученных методом ИЛО в вакууме (*a*) и в аргоне при 9 Па и 20°C (*b*).

трансформировалась из аморфной в кристаллическую при повышении температуры.

Исследование методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) пленок MoSe_x толщиной ~ 100 nm на полированной пластине Si показало, что осаждение наночастиц в вакууме обуславливало формирование на поверхности развитого рельефа, а размеры выступов коррелировали с размерами наночастиц Mo (рис. 2, *a*). Частицы покрывали до 50% поверхности пленки. При ИЛО в буферном газе высота выступов изменялась не очень заметно, однако явно увеличивались латеральные размеры выступов и изменялась (округлялась) их форма (рис. 2, *b*).

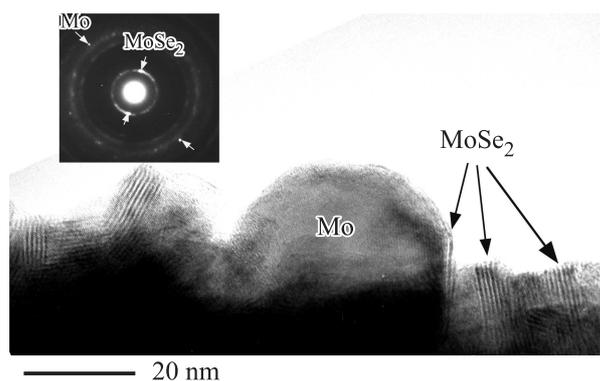


Рис. 3. Картины ПЭМ и МД поперечного сечения тонкой пленки MoSe_x , полученной методом ИЛО в аргоне при 4 Па и 250°C . Стрелками указаны возможные каталитически активные состояния на краях базисных плоскостей в нанокристаллах MoSe_x и оболочке MoSe_x на наночастицах Mo.

Это могло быть обусловлено как наноструктурированием матрицы MoSe_x [11], так и более эффективным обволакиванием наночастиц Mo оболочкой в зоне контакта с матрицей MoSe_x .

На рис. 3 представлены результаты исследования методом ПЭМ высокого разрешения поперечного среза пленки MoSe_x , полученной в Ag при 4 Па на нагретой углеродной подложке. Согласно данным ПЭМ и МД, наночастица Mo имела монокристаллическую структуру и на ее поверхности сформировалась оболочка, структура которой отличалась от структуры ядра. В некоторых участках контраст оболочки характерен для контраста слоистой структуры типа $2H\text{-MoSe}_2$, содержащей несколько параллельных базисных плоскостей, удаленных на расстояние ~ 0.6 nm. Оболочка неравномерно покрывала поверхность наночастицы Mo, что обуславливало появление краевых состояний в местах нарушения однородности оболочки MoSe_x . Рис. 3 также иллюстрирует факт формирования нанокристаллической структуры матрицы MoSe_x . Размеры кристаллов со слоистой упаковкой атомов составляли ~ 10 nm, при этом базисные плоскости многих кристаллов были ориентированы перпендикулярно поверхности, повышая плотность активных краевых состояний на поверхности пленки.

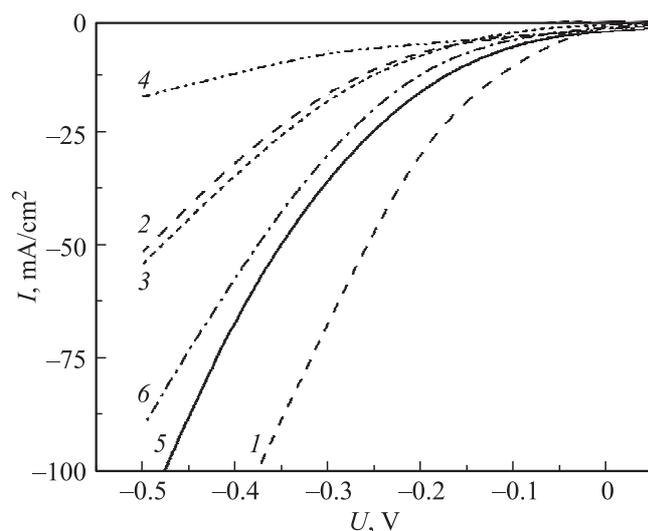


Рис. 4. Катодные поляризационные кривые для электрода Pt (1), углеродного электрода (2) и для углеродных электродов с нанопленками MoSe_x (3 — ИЛО в аргоне при 4 Па и 20°C; 4 — ИЛО в вакууме при 250°C; 5 — ИЛО в аргоне при 4 Па и 250°C; 6 — ИЛО в аргоне при 9 Па и 250°C).

Каталитические свойства пленок MoSe_x толщиной ~ 100 nm на углеродных пластинах исследовались потенциодинамическим методом в растворе 0.5M H_2SO_4 при 25°C (рис. 4). Скорость сканирования потенциала составляла 0.5 mV/s. Потенциал измерялся относительно стандартного водородного электрода. Полученные вольт-амперометрические характеристики обрабатывались по традиционной методике для определения углового тафелевого коэффициента в зависимости типа $\eta - \lg i$, где η — катодное перенапряжение, а i — плотность тока. Эти измерения показали, что электрохимические свойства аморфных пленок MoSe_x не сильно зависели от условий их осаждения, т. е. давления буферного газа. Нанесение таких пленок лишь немного ускоряло реакцию выделения водорода по сравнению с реакцией на исходном электроде (рис. 4, кривая 3).

Кристаллизация пленок, осаждаемых на нагретую подложку, оказалась важным фактором, обеспечивающим улучшение каталитических

свойств. Однако заметное улучшение наблюдалось в основном для пленок, имеющих химический состав, близкий к стехиометрическому, т.е. $\text{Se/Mo} \sim 2$ (рис. 4, кривая 5). Такой состав имели пленки, осажденные на нагретую подложку при давлении Ar , равном 4 Па. Осаждение при более высоких давлениях Ar вызывало увеличение концентрации Se в пленках ($\text{Se/Mo} > 2$), что несколько понижало эффективность каталитического слоя (рис. 4, кривая 6). Осаждение в вакууме сопровождалось металлизацией пленок ($\text{Se/Mo} \sim 1$), и это обуславливало существенное ухудшение их свойств (рис. 4, кривая 4).

Анализ поляризационных кривых показал, что нанесение лучших образцов нанопленок MoSe_x на углеродный электрод понижало перенапряжение реакции восстановления водорода примерно до -0.17 V при плотности тока $\sim 10 \text{ mA/cm}^2$. При перенапряжениях в несколько десятых долей вольта плотность тока возрастала более чем в два раза. Наклон тафелевской зависимости при небольших поляризациях составлял $\sim 100 \text{ mV/decade}$. Сравнение этих данных с характерными свойствами наноструктурированных пленок MoSe_x , полученных различными методами химического осаждения и обладающих высокой концентрацией активных состояний [12,13], показало, что метод ИЛО также позволяет реализовать достаточно высокую каталитическую активность пленок MoSe_x за счет как развитой поверхности, так и формирования на поверхности каталитически активных краевых состояний.

Работа частично поддержана Российским научным фондом (проект № 14-22-00098).

Список литературы

- [1] Laursen A.B., Kegnæs S., Dahl S. et al. // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. P. 5577–5591.
- [2] Jaramillo T.F., Jorgensen K. P., Bonde J. et al. // *Science*. 2007. V. 317. P. 100–102.
- [3] Lee L.T.L., He J., Wang B. et al. // *Scientific Reports*. 2014. V. 4:4063. P. 1–7.
- [4] Karunadasa H.I., Montalvo E., Sun Y. et al. // *Science*. 2012. V. 335. P. 698–702.
- [5] Le D., Rawal T.B., Rahman T.S. // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. P. 5346–5351.
- [6] Vrubel H., Mochl T., Gratzel M. et al. // *Chem. Commun.* 2013. V. 49. P. 8985–8987.
- [7] Фоминский В.Ю., Григорьев С.Н., Гнедовец А.Г. и др. // *Письма в ЖТФ*. 2013. Т. 39. В. 6. С. 87–94.

-
- [8] *Fominski V.Yu., Grigoriev S.N., Gnedovets A.G.* et al. // Surf. Coat. Technol. 2012. V. 206. P. 5046–5054. .
- [9] *Grigoriev S.N., Fominski V.Yu, Romanov R.I.* et al. // Thin Solid Films. 2014. V. 556. P. 35–43.
- [10] *Фоминский В.Ю., Романов Р.И., Гнедовец А.Г.* и др. // ЖТФ. 2010. Т. 80. В. 10. С.120–128.
- [11] *Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Гнедовец А.Г.* и др. // ЖТФ. 2009. Т. 79. В. 1. С. 118–124.
- [12] *Kong D, Wang H., Cha J.J.* // Nano Lett. 2013. V. 13. P. 1341–1347.
- [13] *Ma C.-B., Qi X., Chen B.* et al. // Nanoscale. 2014. V. 6. P. 5624–5629.