

06

Получение гибридной структуры из нанопластин селенида и оксида вольфрама для электрокатализатора выделения водорода

© В.Ю. Фоминский¹, С.Н. Григорьев², Р.И. Романов¹,
М.А. Волосова², А.И. Грунин³, Г.Д. Тетерина¹

¹ Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
Москва

² Московский государственный технологический университет „Станкин“,
Москва

³ Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград
E-mail: vyfominskij@merphi.ru

Поступило в Редакцию 6 января 2016 г.

Установлено, что импульсное лазерное осаждение тонкой пленки селенида вольфрама с последующей термической обработкой при 550°C в смеси газов $\text{Ar} + \text{O}_2$ вызывает формирование гибридной структуры, состоящей из ультратонких пластинок WSe_2 и WO_{3-y} . Структурные и размерные характеристики нанопластинок, нанесенных на микрокристаллический графит, обеспечивают эффективное протекание электрохимической реакции выделения водорода в растворе 0.5M H_2SO_4 , увеличивая катодный ток в ~ 7 раз при потенциале -100 mV и понижая наклон тафелевской зависимости с 340 до 90 mV/dec.

В настоящее время 2D (двухмерные структуры) и Q2D (квази-2D: структуры из нескольких молекулярных слоев) материалы из группы дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ), в частности диселенид вольфрама WSe_2 , привлекают большое внимание исследователей из-

за их недавно обнаруженных очень хороших каталитических свойств для активирования электрохимической реакции выделения водорода в растворе кислот [1]. Относительная дешевизна ДПМ-материалов позволяет рассматривать их как реальную альтернативу применяемым сейчас катализаторам из металлов платиновой группы. Основные усилия исследователей в решении проблемы получения эффективных и дешевых электрокатализаторов направлены на совершенствование структуры и морфологии 2D/Q2D-пленок на основе ДПМ-материалов, а также на разработку высокопроизводительных и экологически чистых процессов их получения.

Принято считать, что высокая каталитическая активность наноструктурированных ДПМ-материалов обусловлена особенностями атомной упаковки атомов на краях базисных плоскостей (молекулярных слоев/листов), из которых состоят ультратонкие пластинки катализатора. Повышение каталитической активности пленок на основе ДПМ-материалов ограничивается как трудно контролируемой агломерацией нанопластин, снижающей поверхностную плотность каталитических активных участков, так и низкой проводимостью самих ДПМ-материалов, включая высокое контактное сопротивление в месте соединения нанопластин с подложкой [2,3].

Определенные возможности по преодолению этих ограничений открываются при формировании гибридных катализаторов, содержащих нанопластины ДПМ-материала и ультратонкие слои химически стойкого материала с высокой проводимостью. В работах [3,4] получен гибридный материал из нанопластин MoSe_2 и графена, который обладал улучшенными каталитическими свойствами по сравнению с чистым нанопластинчатым MoSe_2 . Гибридная структура создается в основном методами химического осаждения из газовой или жидкой фазы. Вопрос о влиянии природы аддитивного компонента на свойства катализатора с гибридной структурой имеет большое научное и практическое значение. Также представляется важным решение проблемы разработки экологически более чистых физических методов получения гибридных ДПМ-содержащих катализаторов с улучшенными характеристиками.

Цель работы заключалась в разработке методики формирования и исследовании каталитических свойств тонкопленочного гибридного материала, содержащего ультратонкие пластины WSe_2 и WO_{3-y} . Оксиды переходных металлов также обладают слоистой упаковкой атомов в кристаллической решетке и существенно изменяют свои физико-химические свойства при уменьшении размеров кристалла, т.е. при

формировании ультратонких 2D/Q2D-слоев. В отличие от „массивных“ образцов WO_3 , наноструктурированные оксиды могут обладать хорошей проводимостью и улучшенными каталитическими свойствами в реакции выделения водорода в кислотном растворе [5,6]. Для WO_3 также характерно существенное снижение сопротивления при взаимодействии с водородом [7].

В качестве подложки для гибридного катализатора WSe_2/WO_{3-y} использовался микрокристаллический графит, подвергнутый механической полировке и ультразвуковой очистке. На рис. 1, *a* представлено изображение исходной поверхности графитового электрода, полученное методом растровой электронной микроскопии. На поверхность электрода методом импульсного лазерного осаждения наносилась тонкая пленка $WSe_x(O)$. Осаждение проводилось при комнатной температуре в смеси $Ar + O_2$ (10%), при давлении 5 Па, что обеспечило снижение энергетики осаждаемого плазменно-парового потока и рассеяние атомов потока на большие углы [8]. В результате атомарный поток проникал в поры и осаждался на микрокристаллы графита с различных сторон. Полученные пленки $WSe_x(O)$ состояли из наночастиц округлой формы и размером 50–100 нм (рис. 1, *b*). Соотношение Se/W в пленках превышало стехиометрическое значение ($x > 2$). Исследование методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показало, что элементы W и Se распределялись однородным слоем по поверхности электрода. Реакция поверхности пленки с O_2 в процессе роста обеспечивала захват кислорода в объем пленки. Соотношение O/W не превышало 1.

При выборе режимов постобработки аморфной пленки $WSe_x(O)$, необходимой для формирования нанокристаллической структуры, учитывались термохимические свойства компонентов. Склонность к десорбции Se при повышенных температурах накладывала ограничения на температуру отжига и выбор химического состава и давления газовой среды при отжиге. Применение атмосферы отжига с высокой окислительной способностью также могло вызвать неконтролируемое превращение фазы селенида в фазу оксида вольфрама. В работе [9] установлено, что накопленного в аморфной фазе O достаточно для формирования нанокристаллов оксида вольфрама при температурах 500–710°C. Поэтому пленки $WSe_x(O)$ подвергались отжигу при 550°C в течение 30 min в инертном газе Ar с небольшим содержанием кислорода (~ 10%) при давлении ~ 10^5 Па. Отжиг вызывал существенную структурную перестройку пленки, проявившуюся в

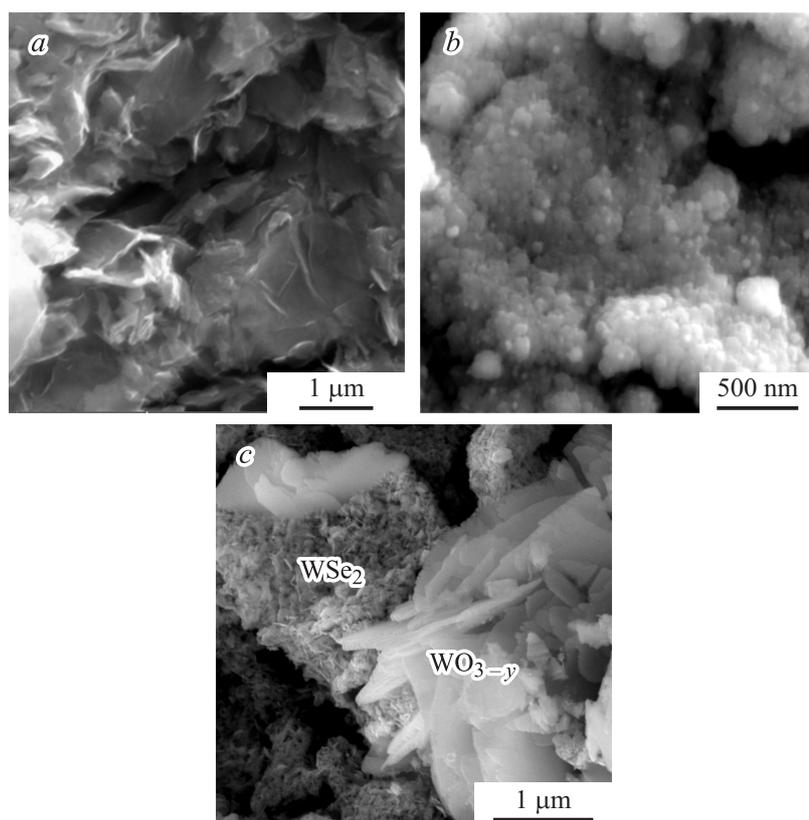


Рис. 1. Морфология поверхностного слоя электрода: *a* — исходный графит; *b* — осажденная аморфная пленка $WSe_x(O)$; *c* — гибридная нанопластинчатая структура WSe_2/WO_{3-y} , образующаяся после отжига пленки $WSe_x(O)$. Показаны области, содержащие субмикронные пластины WO_{3-y} и нанопластины WSe_2 и WO_{3-y} .

формировании „цветочной“ морфологии, в которой „бутоны“ состояли из лепестков-кристаллитов. Размеры пластинок-кристаллитов не превышали 200 nm, а их толщина составляла несколько нанометров (рис. 1, *c*). Наряду с наноразмерными пластинами в отдельных участках поверх-

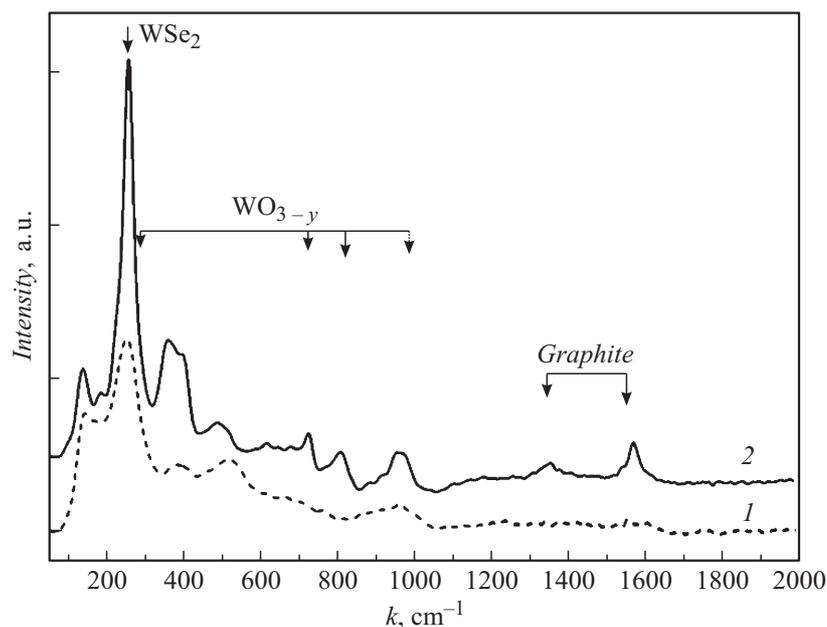


Рис. 2. Спектры КРС для пленки $\text{WSe}_x(\text{O})$ 1 и гибридной нанопластинчатой структуры $\text{WSe}_2/\text{WO}_{3-y}$ 2, сформированных на графите. Показаны характерные линии от нанofаз гибридной структуры и графита.

ности обнаружены более крупные пластины субмикронных размеров. При этом толщина пластин оставалась достаточно малой (~ 10 nm). Термообработка вызвала уменьшение концентрации Se в пленках более чем в 2 раза и повышение концентрации O. Наиболее выраженное увеличение концентрации O обнаружено в областях, где формировались пластины субмикронных размеров.

Исследование структурного состояния полученных тонкопленочных покрытий проводилось методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Длина волны лазерного излучения составляла 488 nm, диаметр лазерного пучка не превышал $1 \mu\text{m}$. Спектр КРС графитовой подложки в диапазоне волновых чисел $50\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$ состоял из двух узких пиков: G-пик ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) и D-пик ($\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$). Нанесение пленки $\text{WSe}_x(\text{O})$ вызвало появление уширенных линий в диапазоне

волновых чисел $200\text{--}900\text{ см}^{-1}$, а сигнал от графита практически исчез (рис. 2). Наиболее интенсивной была линия вблизи 253 см^{-1} . Положение и форма этой линии указывали на формирование разупорядоченной структуры, в которой в ближнем порядке возможна организация атомных связей по типу $2H\text{-WSe}_2$ и чистого Se. Для гексагональной решетки фазы $2H\text{-WSe}_2$ характерны узкие пики на 176 и 250.6 см^{-1} , аморфный Se дает отражения вблизи 250 и 300 см^{-1} , а кристаллический Se — вблизи 233 см^{-1} [10]. Кислород, вероятно, распределялся в аморфной матрице $\text{WSe}_x(\text{O})$, что обуславливало появление полосы $800\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, характерной для оксидов вольфрама в аморфном состоянии.

В спектре КРС отожженной пленки произошло усиление пика на 257 см^{-1} , а также появились новые линии вблизи 727 , 813 и 963 см^{-1} , которые соответствовали соединению WO_{3-y} . Следует отметить, что положение линий у образовавшегося оксида WO_{3-y} несколько отличалось от положения линий, характерных для традиционных фаз ($\delta/\gamma/\beta/m/h\text{-WO}_3$) стехиометрического триоксида вольфрама [7]. Это могло быть обусловлено дефицитом кислорода, внедрением примесных атомов (Se), а также, возможно, и напряженным состоянием нанопластинок WO_{3-y} . Наноразмерность этих пластинок подтверждалась присутствием линии на 963 см^{-1} , соответствующей связям $\text{W}=\text{O}$, которые могли формироваться в относительно большом количестве на поверхности нанокристаллов оксида.

Следует учесть, что в спектре КРС кристаллического WSe_2 моды A_{1g} и E_{2g}^1 имеют близкие по значению частоты колебаний (253 и 250 см^{-1} соответственно). Поэтому смещение интегрального пика в область больших волновых чисел, как правило, указывает на доминирование моды A_{1g} и, как следствие, ортогональную ориентацию молекулярных плоскостей $\text{Se}\text{--}\text{W}\text{--}\text{Se}$ к поверхности подложки [11]. Чрезмерное смещение основной резонансной линии, соответствующей модам A_{1g} и E_{2g}^1 для фазы WSe_2 , до 257 см^{-1} , вероятно, обусловлено вкладом линии на 270 см^{-1} от фазы WO_{3-y} . Линии в диапазоне $300\text{--}400\text{ см}^{-1}$ могли соответствовать отражениям второго порядка от нанокристаллов WSe_2 . Появление сигнала от графитовой подложки после отжига пленок $\text{WSe}_x(\text{O})$ обуславливалось нарушением однородности (сплошности) формирующейся наноструктурированной пленки $\text{WSe}_2/\text{WO}_{3-y}$ из-за эффективного протекания транспортных процессов при повышенной температуре.

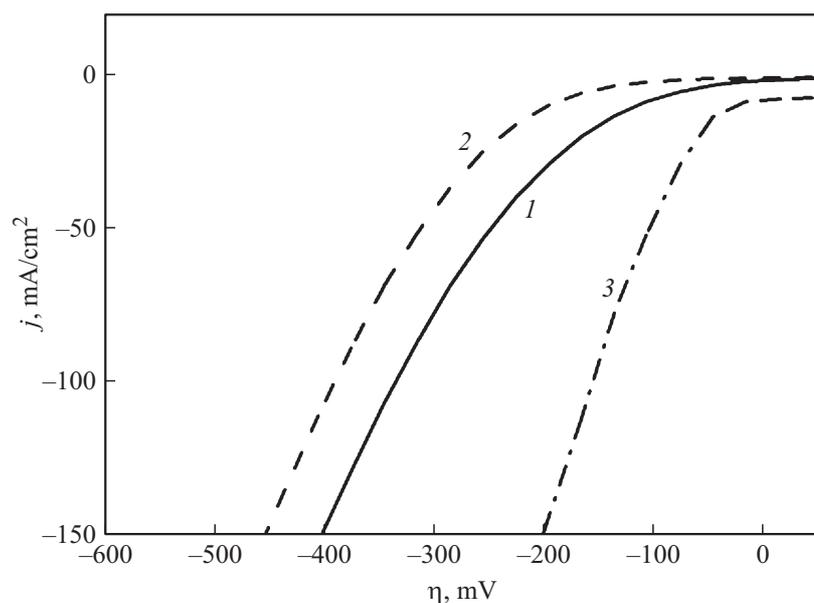


Рис. 3. Катодные поляризационные кривые для чистого графита *1* и графита с гибридной пленкой $\text{WSe}_2/\text{WO}_{3-y}$, измеренные до *2* и после *3* катодной предобработки.

Активность катализаторов выделения водорода принято оценивать по ряду параметров, входящих в тафельскую зависимость перенапряжения η от плотности тока j : $\eta = b \log(j/j_0)$, где b — тафельский наклон, j_0 — плотность тока обмена. Электрохимические свойства покрытия $\text{WSe}_2/\text{WO}_{3-y}$ исследовались при изменяющемся и стабилизированном потенциале в растворе $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ при 25°C . Скорость изменения потенциала составляла 0.5 mV/s . Потенциал измерялся относительно стандартного водородного электрода. Данные, приведенные на рис. 3, показывают, что сразу после погружения в раствор графитового электрода с нанесенной пленкой $\text{WSe}_2/\text{WO}_{3-y}$ реакция выделения водорода протекала неэффективно. Однако предварительная кратковременная обработка при потенциале -500 mV вызывала существенное улучшение каталитических свойств этого электрода. Тафельская кривая могла быть экстраполирована линейной зависимостью в относительно неболь-

шом интервале токов, при этом $b = 90 \text{ mV/dec}$, $j_0 = 3.5 \text{ mA/cm}^2$. Для чистого графитового электрода $b = 340 \text{ mV/dec}$, $j_0 = 5.7 \text{ mA/cm}^2$. Нанесение наноструктурированной пленки $\text{WSe}_2/\text{WO}_{3-y}$ обеспечивало повышение плотности катодного тока примерно в 7 раз до $j \sim -50 \text{ mA/cm}^2$ при $\eta \sim -100 \text{ mV}$. Катодная предобработка могла вызывать изменение химического состава поверхности нанопластин WSe_2 и WO_{3-y} , а также увеличивать проводимость нанопластин WO_{3-y} за счет внедрения водорода, образующегося на активных участках нанопластин WSe_2 [7,12].

Сравнение каталитической активности полученных гибридных пленок $\text{WSe}_2/\text{WO}_{3-y}$ с известными характеристиками наноструктурированных катализаторов на основе WSe_2 показало, что по некоторым характеристикам гибридный катализатор превосходит чистый WSe_2 ($j = -10 \text{ mA/cm}^2$ при $\eta = -300 \text{ mV}$, $b \sim 80 \text{ mV/dec}$ [11]). По величине тафелевского наклона гибридный катализатор близок к Q2D-катализатору WO_3 ($b = 112 \text{ mV/dec}$ [5]). Таким образом, оригинальная морфология гибридного нанопластинчатого катализатора $\text{WSe}_2/\text{WO}_{3-y}$, полученного методом физического осаждения с последующей термообработкой, обеспечивала ему высокую каталитическую активность, не уступающую активности 2D/Q2D-катализаторов, традиционно получаемых методами химического синтеза. Улучшение каталитических свойств гибридных катализаторов $\text{WSe}_2/\text{WO}_{3-y}$ может достигаться оптимизацией как режимов осаждения и толщины исходной пленки $\text{WSe}_x(\text{O})$, так и режимов постобработки этой пленки.

Работа частично поддержана Российским научным фондом (грант 14-22-00098). Структурные исследования проведены Фоминским В.Ю. при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках работы „Организация проведения научных исследований“.

Список литературы

- [1] Pumera M., Sofer Z., Ambrosi A. et al. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 8981–8987.
- [2] Vrabel H., Moehl T., Grätzel M. et al. // Chem. Commun. 2013. V. 49. P. 8985–8987.
- [3] Tang H., Dou K., Kaun C.-C. et al. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 360–364.
- [4] Mao S., Wen Z., Ci S. et al. // Small. 2015. V. 11. P. 414–419.
- [5] Zhuiykov S., Kats E. // Nanoscale Res. Lett. 2014. V. 9. P. 401.

- [6] *Ketprang K., Kim M., Kim S. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. P. 9732–9740.*
- [7] *Зуев В.В., Романов Р.И., Фоминский В.Ю. и др. // ФТП. 2015. Т. 49. В. 9. С. 1262–1272.*
- [8] *Grigoriev S.N., Fominski V.Yu., Gnedovets A.G. et al. // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. P. 7000–7007.*
- [9] *Dellasega D., Pietralunga S.M., Pezzoli A. et al. // Nanotechnology. 2015. V. 26. P. 365 601.*
- [10] *Grigoriev S.N., Fominski V.Yu., Romanov R.I. et al. // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 282. P. 607–614.*
- [11] *Wang H., Kong D., Johanes P. et al. // Nano Lett. 2013. V. 13. P. 3426–3433.*
- [12] *Chia X., Ambrosi A., Sofer Z. et al. // ACS Nano. 2015. V. 9. P. 5164–5179.*