

УДК 541.138,541.6,544.653,546-328,546.77,546.881

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2022.70.007>

Денис МАЗУР, Ярослав КУРИСЬ, Вячеслав КОШЕЧКО, Віталій ПОХОДЕНКО

ЕФЕКТИВНИЙ ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОР ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ З ВОДИ НА ОСНОВІ ДОПОВАНИХ ВАНАДІЄМ Mo₂C, Mo₂N ТА ВІДНОВЛЕНОГО ОКСИДУ ГРАФЕНУ

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,
просп. Науки, 31, 03028 Київ, Україна
e-mail: mazur.denis.olegovich@gmail.com

Виявлено можливість отримання перспективного гібридного електрокатализатора реакції виділення водню (РВВ) на основі ванадій-допованих Mo₂C, Mo₂N та N,P-допованого відновленого оксиду графену (rGO) – V-Mo₂C,Mo₂N/N,P-rGO – шляхом високотемпературної обробки в інертній атмосфері композита-попередника на основі полі-5-аміноіндолу, H₄PVMo₁₁O₄₀ та rGO. З'ясовано, що одночасна присутність у катализаторі фаз Mo₂C і Mo₂N зумовлює підвищення активності V-Mo₂C,Mo₂N/N,P-rGO у РВВ в електролітах з різним рН порівняно з аналогом, який містить лише фазу Mo₂C (V-Mo₂C/N,P-rGO), що виявляється у зменшенні перенапруги виділення водню за густини струму 10 мА/см² (на 15–29 мВ), збільшенні величини струмів обміну (у ~2,3–2,7 разів), а також у анодному зміщенні потенціалу початку процесу та зниженні нахилу Тафеля (у лужному електроліті).

Ключові слова: наноконпозиційний електрокатализатор, реакція виділення водню, Mo₂C, Mo₂N, доповання ванадієм.

Вступ

Один з найбільш перспективних методів отримання водню – екологічно чистого джерела енергії – електроліз води [1, 2]. Для зниження енерговитрат електрохімічного виробництва водню з води потрібно використовувати електрокатализатори реакцій виділення водню (РВВ) та кисню, які дають змогу знизити перенапругу зазначеного процесу. Електрокатализатори на основі платини найбільш ефективні у РВВ [3], але їхнє широке застосування стримується насамперед обмеженими ресурсами Pt та її високою вартістю. Тому розробка неплатинових електрокатализаторів РВВ з привабливими експлуатаційними характеристиками є важливою задачею для «зеленої» водневої енергетики.

Сполуки молібдену (Mo₂C, MoS₂, MoSe₂, MoP, Mo₂N та інші) та їхні композити з різними нанорозмірними вуглецевими матеріалами широко розглядаються як альтернатива платиновим катализаторам РВВ [4–11]. Присутність у складі гібридних катализаторів вуглецевих наноматеріалів, у тім числі допованих гетероатомами (N, P тощо), дає змогу запобігти агрегації Мо-вмісних частинок у них, що збільшує щільність активних центрів, поліпшити їхню електропровідність і забезпечити

ефективний транспорт електронів, а також може призводити до додаткових без-металевих центрів, на яких відбуваються каталітичні перетворення [12, 13]. Іншим шляхом, який допомагає підвищити активність у РВВ гібридних систем на основі гідроксидів, оксидів, сульфідів і фосфідів d-металів, є допування зазначених каталітично активних частинок d-металами [14–19]. Нещодавно ми виявили, що можна одержати карбонізовані нанокмпозиційні електрокаталізатори РВВ на основі допованих V частинок Mo_2C та N,P-допованого відновленого оксиду графену (rGO) – $\text{V-Mo}_2\text{C/N,P-rGO}$, з використанням як попередника нанокмполита на основі поліпіролу (ППі), $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ та rGO [20]. Було з'ясовано, що допування атомами ванадію *in situ* сприяє зростанню активності $\text{V-Mo}_2\text{C/N,P-rGO}$ в процесі виділення водню з води, порівняно з аналогом, одержаним за відсутності допування d-металом.

Варто зазначити, що тип азотовмісного спряженого полімеру може впливати на хімічний склад металовмісних частинок, які утворюються під час високотемпературної обробки макромолекул разом з попередником d-металу. Зокрема, ми виявили [21], що на відміну від ППі, полі-5-аміноіндол (ПАІн), який містить атоми азоту в різному оточенні (у складі аміно- та пірольної груп), сприяє утворенню фаз Mo_2C і Mo_2N в гібридному матеріалі отриманому піролізом попередника на основі ПАІн, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (PMo_{12}) та rGO. Враховуючи викладене, з'ясовано можливість одержання аналога $\text{V-Mo}_2\text{C/N,P-rGO}$ – електрокаталізатора, який містить у своєму складі фази Mo_2C та Mo_2N одночасно (надалі позначений як $\text{V-Mo}_2\text{C,Mo}_2\text{N/N,P-rGO}$), завдяки використанню у попереднику ПАІн замість ППі, а також проведено порівняння ефективності зазначених каталізаторів у РВВ в лужному та кислому електролітах.

Методика експерименту

Використовували комерційно доступні реактиви без додаткового очищення. Водні розчини H_2SO_4 та NaOH були виготовлені з відповідних фіксаналів. Ванадіймісну гетерополікислоту Кеггіна PVMo_{11} отримували відповідно до [22], а водну дисперсію оксиду графену (GO) – рідинно-фазовою експлоацією оксиду графіту, синтезованого за модифікованим методом Хаммерса [23].

Отримання нанокмполита $\text{V-Mo}_2\text{C,Mo}_2\text{N/N,P-rGO}$. До розчину 1,26 г PVMo_{11} в 10 мл дистильованої води додавали 27,6 мл водної дисперсії GO (2 мг/мл) та піддавали диспергуванню (10 хв) в ультразвуковій ванні.

До розчину 0,59 г 5-аміноіндолу в 10 мл етилового спирту додавали 27,6 мл водної дисперсії GO (2 мг/мл) та піддавали диспергуванню (10 хв) в ультразвуковій ванні. До отриманої гомогенної дисперсії під час перемішування поступово додавали розчин 1,26 г PVMo_{11} в 10 мл дистильованої води. Спостерігалась зміна кольору вихідного слабо забарвленого розчину на чорний внаслідок полімеризації 5-аміноіндолу й утворення композита-попередника (ПАІн/ PVMo_{11} /rGO). Реакційну суміш перемішували 10 год за температури 80 °C, після чого композит-попередник виділяли на фільтрі, промивали водою та висушували 24 год за 90 °C. Надалі композит-попередник піддавали піролізу в атмосфері аргону за 900 °C (3 год) з наступною обробкою продукту карбонізації 0,5 М H_2SO_4 (1 год; 80 °C) для видалення з його складу можливих нестійких у кислоті фаз, що є необхідною умовою для проведення подальших електрохімічних досліджень. Отриманий $\text{V-Mo}_2\text{C,Mo}_2\text{N/N,P-rGO}$ висушували у сушильній шафі за 90 °C.

Морфологію одержаного карбонізованого композита досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) із застосуванням мікроскопа Tescan

MIRA 3, а наявність у складі композита Mo, V і P доводили на підставі даних енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) (детектор Bruker XFlash). Порошкові дифрактограми реєстрували на дифрактометрі D8 ADVANCE (Bruker) із використанням фільтрованого $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання ($\lambda = 0,154$ нм). Зразок нап्रेसовували на недифрагуючу підкладку з кремнію.

Поляризаційні криві виділення водню реєстрували за допомогою комп'ютеризованого комплексу на базі потенціостата/гальваностата VersaSTAT4-200 (Princeton Applied Research) з використанням нерозділеної електрохімічної комірки (робочий електрод – дисковий склоуглецевий (GC) з геометричною площею поверхні $0,03 \text{ cm}^2$; допоміжний – платиновий дріт; електрод порівняння – Ag/AgCl в 3 M NaCl). Значення потенціалів наведені стосовно оборотного водневого електрода (RHE), $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} + 0,059\text{pH} + E^{\circ}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, $E^{\circ}_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 198 \text{ mV}$. Швидкість сканування потенціалу становила 5 mV/s . Перед модифікуванням GC-електрод полірували суспензіями алмазних частинок ($1,0 \text{ мкм}$) і наночастинок Al_2O_3 ($0,05 \text{ мкм}$) з наступним ультразвуковим очищенням, послідовно, у суміші вода-етанол ($1:1$ об.) та дистильованій воді. Модифікування GC-електрода електрокатализатором проводили шляхом нанесення 2 мкл дисперсії, що містила 2 мг композита, 96 мкл EtOH та 16 мкл 5% спиртового розчину нафіону, з наступним висушуванням модифікованого електрода на повітрі. Завантаження електрокатализатора становило $\sim 1,14 \text{ мг/см}^2$.

Густина струму визначали з урахуванням геометричної площі поверхні електрода. Тафелівський нахил (b) розраховували з прямолінійних ділянок поляризаційних кривих у тафелівських координатах відповідно до рівняння

$$\eta = a + b \lg j = \frac{2,3RT}{\alpha nF} \lg j_0 + \frac{2,3R}{\alpha nF} \lg j,$$

де η – прикладена перенапряга (мВ); j – густина струму (mA/cm^2); j_0 – густина струму обміну (mA/cm^2); b – Тафелівський нахил (мВ порядок $^{-1}$); α – коефіцієнт переносу; n – кількість електронів, які беруть участь у стадії розряду ($n=1$); R – газова стала; F – число Фарадея.

Результати та обговорення

Для отримання V-Mo₂C, Mo₂N/N, P-rGO ми використали композит-попередник PAIn/PVMO₁₁/rGO. Враховуючи високу окисну здатність PVMO₁₁, яка є набагато більшою порівняно з незаміщеною PMO₁₂ [24], можна припустити, що формування попередника відбувалось внаслідок окисної полімеризації 5-аміноіндолу під дією окисника (PVMO₁₁), допування PAIn гетерополіаніонами *in situ*, а також частковим відновленням GO під час регенерації гетерополікислоти та, можливо, безпосереднього окиснення мономера [13, 20, 21, 25]. Відповідно до результатів дослідження V-Mo₂C, Mo₂N/N, P-rGO методом СЕМ (рис. 1, а) було виявлено, що наноккомпозит характеризується шаруватою морфологією, зумовленою використанням для його отримання попередника на основі rGO [20, 21]. Присутність ванадію та фосфору в композиті V-Mo₂C, Mo₂N/N, P-rGO була підтверджена методом EDX (рис. 1, б), що свідчить на користь здатності PVMO₁₁ забезпечувати процес допування атомами V та P у формуванні гібридних композитів шляхом піролізу незалежно від типу азотовмісного полімеру у складі попередника.

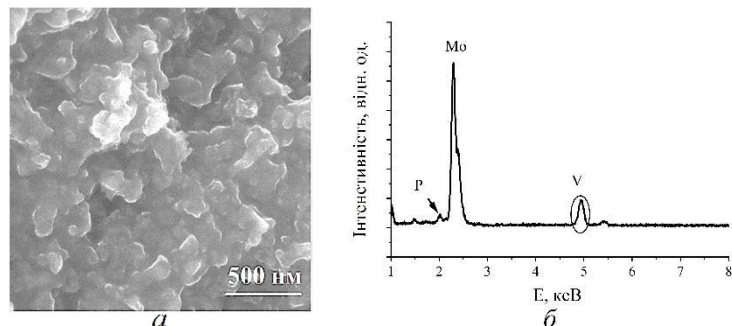


Рис. 1. Типове зображення СЕМ (а) та фрагмент спектра EDX (б) нанокompозита $V-Mo_2C, Mo_2N/N, P-rGO$.

Fig. 1. Typical SEM image (a) and fragment of the EDX spectrum (b) of $V-Mo_2C, Mo_2N/N, P-rGO$ nanocomposite.

Фазовий склад одержаного нанокompозита було досліджено методом рентгенівської дифракції. Відповідно до наведених даних (рис. 2) у дифрактограмі $V-Mo_2C, Mo_2N/N, P-rGO$ немає рефлексів від будь-яких кристалічних V-вмісних частинок, що підтверджує роль ванадію лише як допанта. Водночас у дифрактограмі $V-Mo_2C, Mo_2N/N, P-rGO$, що практично не відрізняється від такої для аналогічного нанокompозита, який ми отримали раніше з використанням незаміщеної ванадієм гетерополікислоти [21], наявні характеристичні рефлекси для Mo_2C (PDF 011188) за $2\theta \sim 34,6; 38,1; 39,7; 52,4$ та $62,0^\circ$ і для Mo_2N за $2\theta \sim 37,7; 43,2; 64,1; 75,5^\circ$ (PDF 251368) (рис. 2). У цьому випадку карбід молібдену, очевидно, є домінуючою фазою у $V-Mo_2C, Mo_2N/N, P-rGO$, оскільки на дифрактограмі виявляються навіть малоінтенсивні піки Mo_2C , на відміну від таких для Mo_2N .

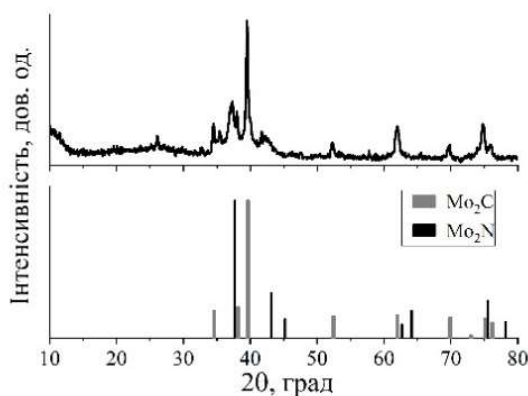


Рис. 2. Дифрактограми $V-Mo_2C, Mo_2N/N, P-rGO$, Mo_2C (PDF 011188) та Mo_2N (PDF 251368).

Fig. 2. Diffraction patterns of $V-Mo_2C, Mo_2N/N, P-rGO$, Mo_2C (PDF 011188) and Mo_2N (PDF 251368).

Очевидно, через термічну обробку композита-попередника спочатку утворюються частинки MoO_2 , які надалі трансформуються у Mo_2N , внаслідок взаємодії з аміаком – продуктом деструкції азотомісного ПАІн та у Mo_2C – на підставі карбо-термічного відновлення у взаємодії з джерелом вуглецю (враховуючи CO або CO_2) [21]. Можливе також перетворення частини нітриду в карбід внаслідок реакції науглецювання [26]. Можна припустити, що за використаних умов піролізу та складу попередника поряд з утворенням частинок Mo_2C і Mo_2N під час формування композита відбувається їхнє допунання ванадієм *in situ*, а також допунання вуглецевої матриці азотом і фосфором.

Враховуючи виявлені суттєві відмінності у фазовому складі V- Mo_2C , $\text{Mo}_2\text{N}/\text{N,P-rGO}$ та отриманого раніше [20] V- $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N,P-rGO}$, варто було очікувати і різницю у виявленні ними електрокаталітичних властивостей у PBB. На підставі досліджень, проведених методом вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу, було з'ясовано, що у 0,5 М H_2SO_4 для V- Mo_2C , $\text{Mo}_2\text{N}/\text{N,P-rGO}$, порівняно з V- $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N,P-rGO}$, відбувається зниження величини перенапруги виділення водню у 10 мА/см² (η_{10}) на ~15 мВ, зміщення в бік позитивних потенціалів потенціалу початку PBB (E_{onset}) на ~11 мВ та збільшення у понад 2,6 разів струмів обміну (j_o) (рис. 3, а, б, табл.). У 1,0 М NaOH перевага V- Mo_2C , $\text{Mo}_2\text{N}/\text{N,P-rGO}$ над з V- $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N,P-rGO}$, як каталізатора PBB, є ще очевиднішою (рис. 3 в, г, табл.), оскільки він характеризується нижчим тафелівським нахилом, що не було у кислому електроліті, а також майже на 30 мВ меншою перенапругою виділення водню η_{10} .

Причини визначеної вищої активності у PBB (незалежно від pH електроліту) композита V- Mo_2C , $\text{Mo}_2\text{N}/\text{N,P-rGO}$ порівняно з V- $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N,P-rGO}$ можуть бути зумовлені так. Хоча наноккомпозити на основі Mo_2C зазвичай більш активні у PBB, ніж такі на основі Mo_2N , співіснування в електрокаталізаторах карбіду та нітриду часто призводить до поліпшення їхніх функціональних характеристик у процесі виділення водню порівняно з аналогами лише на основі Mo_2C [27–29].

Таблиця

Основні параметри PBB для V- Mo_2C , $\text{Mo}_2\text{N}/\text{N,P-rGO}$ та V- $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N,P-rGO}$ в різних електролітах

Table

Main parameters of HER for V- Mo_2C , $\text{Mo}_2\text{N}/\text{N,P-rGO}$ and V- $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N,P-rGO}$ in different electrolytes

Каталізатор	b , мВ/порядок	j_o , А/см ²	E_{onset} , мВ	η_{10} , мВ
0,5 М H_2SO_4				
V- Mo_2C , $\text{Mo}_2\text{N}/\text{N,P-rGO}$	63	$7,7 \cdot 10^{-6}$	-127	195
V- $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N,P-rGO}$ [20]	60	$2,9 \cdot 10^{-6}$	-138	210
1,0 М NaOH				
V- Mo_2C , $\text{Mo}_2\text{N}/\text{N,P-rGO}$	57	$7,8 \cdot 10^{-5}$	-61	121
V- $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N,P-rGO}$ [20]	60	$3,4 \cdot 10^{-5}$	-66	150

Очевидно, цей ефект спостерігається і у випадку V- Mo_2C , $\text{Mo}_2\text{N}/\text{N,P-rGO}$, припускаючи одночасну присутність атомів азоту та вуглецю поблизу металевого центру внаслідок тісного контакту Mo_2N з Mo_2C , що зумовлено особливостями формування такого композита. Зокрема, зазначені частинки утворюються у разі використання єдиного джерела Mo, N і C, а також з одного проміжного продукту (MoO_2). Електронна взаємодія між Mo_2C та Mo_2N може призвести до синергічного ефекту, що дає змогу підвищити каталітичну дію у PBB [27, 28]. Інша причина

різної активності у РВВ розглянутих каталізаторів може бути пов'язана, на наш погляд, з різним ступенем допущення ванадієм Мо-вмісних частинок в їхньому складі, оскільки допущення атомами ванадію Mo_2C та Mo_2N може призводити до зміни їх електронних властивостей, які сприятливі для перебігу РВВ.

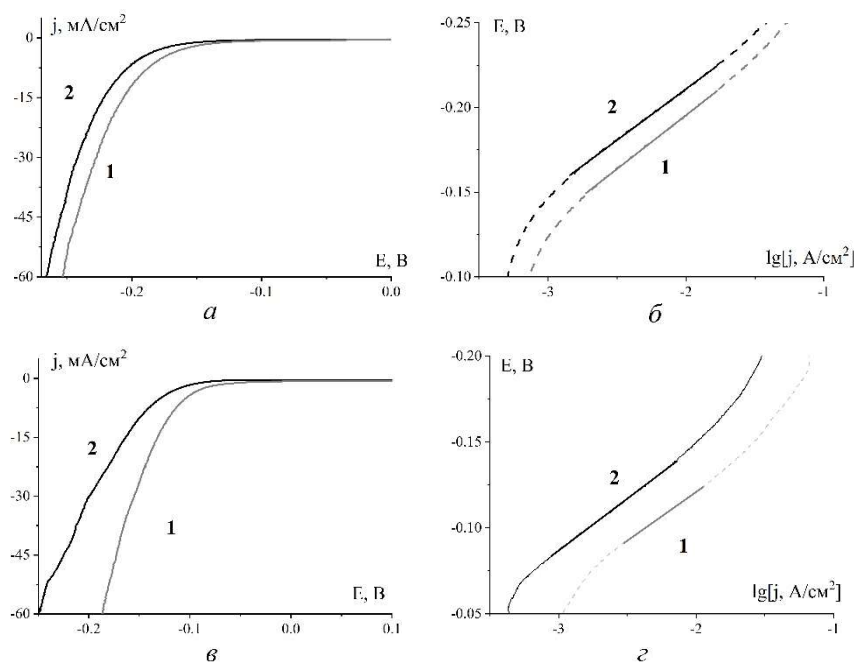


Рис. 3. Поляризаційні криві (*a, в*) і поляризаційні криві в тафельських координатах (*б, г*), що одержані для GC-електродів, модифікованих V- Mo_2C , $\text{Mo}_2\text{N}/\text{N,P-rGO}$ – 1 та V- $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N,P-rGO}$ [20] – 2 у 0,5 M H_2SO_4 (*a, б*) та 1,0 M NaOH (*в, г*) з урахуванням iR корекції.

Fig. 3. Polarization curves (*a, c*) and polarization curves in Tafel coordinates (*b, d*) obtained for GC electrodes modified with V- Mo_2C , $\text{Mo}_2\text{N}/\text{N,P-rGO}$ – 1 and V- $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N,P-rGO}$ [20] – 2 in 0.5 M H_2SO_4 (*a, b*) and 1.0 M NaOH (*c, d*) taking into account iR correction.

Отже, шляхом піролізу композита-попередника на основі ПАІн, PVMo_{11} та rGO одержано новий гібридний електрокаталізатор РВВ, що є N,P-допованим відновленим GO з допованими ванадієм частинками Mo_2C та Mo_2N (V- Mo_2C , $\text{Mo}_2\text{N}/\text{N,P-rGO}$). З'ясовано, що наявність у складі каталізатора одночасно фази Mo_2C та Mo_2N , які формуються у гібридному матеріалі завдяки використанню попередника на основі ПАІн, сприяє зростанню активності V- Mo_2C , $\text{Mo}_2\text{N}/\text{N,P-rGO}$ в процесі виділення водню з води в електролітах з різним pH, порівняно з аналогом, що містить лише фазу Mo_2C , яка виявляється у зменшенні перенапруги виділення водню за густини струму 10 mA/cm^2 (на 15–29 мВ), збільшенні величини струмів обміну (у ~2,3–2,7 разів), а також у анодному зміщенні потенціалу початку процесу та зниженні нахилу Тафеля (у лужному електроліті).

ЛІТЕРАТУРА

1. Turner J.A. Sustainable hydrogen production. *Science*. 2004. Vol. 305(5686). P. 972–974. (<https://doi.org/10.1126/science.1103197>).
2. Wang M., Wang Z., Gong X., Guo Z. The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production - A review. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2014. Vol. 29. P. 573–588. (<https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.090>).
3. Shao M., Chang Q., Dodelet J.-P., Chenitz R. Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116(6). P. 3594–3657. (<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00462>).
4. Ma F.-X., Wu H. Bin, Xia B.Y., Xu C.-Y., Lou X.W.D. Hierarchical β -Mo₂C Nanotubes Organized by Ultrathin Nanosheets as a Highly Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Production. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2015. Vol. 54(51). P. 15395–15399. (<https://doi.org/10.1002/anie.201508715>).
5. Chi J.Q., Gao W.K., Lin J.H., Dong B., Yan K.L., Qin J.F., Liu Z.Z., Chai Y.M., Liu C.G. Nitrogen, phosphorus dual-doped molybdenum-carbide/molybdenum-phosphide-@-carbon nanospheres for efficient hydrogen evolution over the whole pH range. *J. Colloid Interface Sci.* 2018. Vol. 513. P. 151–160. (<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.023>).
6. Guo J., Wang J., Wu Z., Lei W., Zhu J., Xia K., Wang D. Controllable synthesis of molybdenum-based electrocatalysts for a hydrogen evolution reaction. *J. Mater. Chem. A.* 2017. Vol. 5(10). P. 4879–4885. (<https://doi.org/10.1039/c6ta10758c>).
7. Zhang X., Zhou F., Pan W., Liang Y., Wang R. General Construction of Molybdenum-Based Nanowire Arrays for pH-Universal Hydrogen Evolution Electrocatalysis. *Adv. Funct. Mater.* 2018. Vol. 28 (43). P. 1804600. (<https://doi.org/10.1002/adfm.201804600>).
8. Benck J.D., Hellstern T.R., Kibsgaard J., Chakthranont P., Jaramillo T.F. Catalyzing the hydrogen evolution reaction (HER) with molybdenum sulfide nanomaterials. *ACS Catal.* 2014. Vol. 4(11). P. 3957–3971. (<https://doi.org/10.1021/cs500923c>).
9. Zhang L., Sun L., Huang Y., Sun Y., Hu T., Xu K., Ma F. Hydrothermal synthesis of N-doped RGO/MoSe₂ composites and enhanced electro-catalytic hydrogen evolution. *J. Mater. Sci.* 2017. Vol. 52(23). P. 13561–13571. (<https://doi.org/10.1007/s10853-017-1417-7>).
10. Shi Y., Zhang B. Engineering transition metal phosphide nanomaterials as highly active electrocatalysts for water splitting. *Dalt. Trans.* 2017. Vol. 46(48). P. 16770–16773. (<https://doi.org/10.1039/C7DT03648E>).
11. Ge Z., Fu B., Zhao J., Li X., Ma B., Chen Y. A review of the electrocatalysts on hydrogen evolution reaction with an emphasis on Fe, Co and Ni-based phosphides. *J. Mater. Sci.* 2020. Vol. 55(29). P. 14081–14104. (<https://doi.org/10.1007/s10853-020-05010-w>).
12. Zhou W., Jia J., Lu J., Yang L., Hou D., Li G., Chen S. Recent developments of carbon-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Nano Energy.* 2016. Vol. 28 P. 29–43. (<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.08.027>).
13. Li J. Sen, Wang Y., Liu C.H., Li S.L., Wang Y.G., Dong L.Z., Dai Z.H., Li Y.F., Lan Y.Q. Coupled molybdenum carbide and reduced graphene oxide electrocatalysts for efficient hydrogen evolution. *Nat. Commun.* 2016. Vol. 7(1). P. 1–8. (<https://doi.org/10.1038/ncomms11204>).
14. Guo J., Zhang K., Sun Y., Zong Y., Guo Z., Liu Q., Zhang X., Xia Y. Enhanced hydrogen evolution of MoS₂/RGO: vanadium, nitrogen dopants triggered new active sites and expanded interlayer. *Inorg. Chem. Front.* 2018. Vol. 5(9). P. 2092–2099. (<https://doi.org/10.1039/C8QI00488A>).
15. Wen L., Yu J., Xing C., Liu D., Lyu X., Cai W., Li X. Flexible vanadium-doped Ni₂P nanosheet arrays grown on carbon cloth for an efficient hydrogen evolution reaction. *Nanoscale.* 2019. Vol. 11(10). P. 4198–4203. (<https://doi.org/10.1039/C8NR10167A>).

16. Jiang A., Zhang B., Li Z., Jin G., Hao J. Vanadium-Doped WS₂ Nanosheets Grown on Carbon Cloth as a Highly Efficient Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *Chem. – An Asian J.* 2018. Vol. 13(11). P. 1438–1446. (<https://doi.org/10.1002/asia.201800003>).
17. Guo J., Zhang K., Sun Y., Liu Q., Tang L., Zhang X. Efficient bifunctional vanadium-doped Ni₃S₂ nanorod array for overall water splitting. *Inorg. Chem. Front.* 2019. Vol. 6(2). P. 443–450. (<https://doi.org/10.1039/c8qi01104d>).
18. Bao J., Wang Z., Xie J., Xu L., Lei F., Guan M., Zhao Y., Huang Y., Li H. A ternary cobalt–molybdenum–vanadium layered double hydroxide nanosheet array as an efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *Chem. Commun.* 2019. Vol. 55(24). P. 3521–3524. (<https://doi.org/10.1039/C9CC00269C>).
19. Chandrasekaran S., Zhang P., Peng F., Bowen C., Huo J., Deng L. Tailoring the geometric and electronic structure of tungsten oxide with manganese or vanadium doping toward highly efficient electrochemical and photoelectrochemical water splitting. *J. Mater. Chem. A.* 2019. Vol. 7(11). P. 6161–6172. (<https://doi.org/10.1039/C8TA12238E>).
20. Mazur D.O., Kurys Y.I., Koshechko V.G., Pokhodenko V.D. Influence of Vanadium Doping on the Activity of Nanocomposite Electrocatalysts Based on Molybdenum Carbide and Reduced Graphene Oxide in the Process of Hydrogen Evolution from Water. *Theor. Exp. Chem.* 2022. Vol. 57(6). P. 421–428. (<https://doi.org/10.1007/s11237-022-09711-y>).
21. Kurys Y.I., Mazur D.O., Koshechko V.G., Pokhodenko V.D. Nanocomposite Based on N,P-Doped Reduced Graphene Oxide, Mo₂C, and Mo₂N as Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution in a Wide pH Range. *Electrocatalysis.* 2021. Vol. 12(5). P. 469–477. (<https://doi.org/10.1007/s12678-021-00667-6>).
22. Kern F., Ruf S., Emig G. Vapour-phase trimerization of formaldehyde to trioxane catalysed by 1-vanado-11-molybdophosphoric acid. *Appl. Catal. A Gen.* 1997. Vol. 150(1). P. 143–151. ([https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00286-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00286-4)).
23. Kovtyukhova N.I. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations. *Chem. Mater.* 1999. Vol. 11(3). P. 771–778. (<https://doi.org/10.1021/cm981085u>).
24. Song I.K., Barteau M.A. Redox properties of Keggin-type heteropolyacid (HPA) catalysts: effect of counter-cation, heteroatom, and polyatom substitution. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2004. Vol. 212(1–2). P. 229–236. (<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.10.040>).
25. Xu L.Q., Liu Y.L., Neoh K., Kang E., Fu G.D. Reduction of graphene oxide by aniline with its concomitant oxidative polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* 2011. Vol. 32(8). P. 684–688. (<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/marc.201000765>).
26. Wang H.M., Wang X.H., Zhang M.H., Du X.Y., Li W., Tao K.Y. Synthesis of bulk and supported molybdenum carbide by a single-step thermal carburization method. *Chem. Mater.* 2007. Vol. 19(7). P. 1801–1807. (<https://doi.org/10.1021/cm0615471>).
27. Chen X., Qi J., Wang P., Li C., Chen X., Liang C. Polyvinyl alcohol protected Mo₂C/Mo₂N multicomponent electrocatalysts with controlled morphology for hydrogen evolution reaction in acid and alkaline medium. *Electrochim. Acta.* 2018. Vol. 273 P. 239–247. (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.033>).
28. Yan H., Xie Y., Jiao Y., Wu A., Tian C., Zhang X., Wang L., Fu H. Holey Reduced Graphene Oxide Coupled with an Mo₂N-Mo₂C Heterojunction for Efficient Hydrogen Evolution. *Adv. Mater.* 2018. Vol. 30(2). P. 1704156. (<https://doi.org/10.1002/adma.201704156>).
29. Chen W.F., Iyer S., Iyer S., Sasaki K., Wang C.H., Zhu Y., Muckerman J.T., Fujita E. Biomass-derived electrocatalytic composites for hydrogen evolution. *Energy Environ. Sci.* 2013. Vol. 6(6). P. 1818–1826. (<https://doi.org/10.1039/c3ee40596f>).

SUMMARY

Denys MAZUR, Yaroslav KURYS, Vyacheslav KOSHECHKO, Vitaly POKHODENKO

EFFECTIVE ELECTROCATALYST FOR HYDROGEN EVOLUTION FROM WATER BASED ON VANADIUM DOPED Mo₂C, Mo₂N AND REDUCED GRAPHENE OXIDE

*L.V. Pysarzhevskii Institute of Physical Chemistry of the NAS of Ukraine,
Nauky Pr., 31, 03028 Kyiv, Ukraine
e-mail: mazur.denis.olegovich@gmail.com*

Molybdenum compounds (Mo₂C, MoS₂, MoP, Mo₂N, etc.) and their composites with different nanosized carbon materials are considered to be one of the most promising Pt-free hydrogen evolution reaction (HER) electrocatalysts.

Along with non-metallic dopants (N, P etc.), d-metals are also used as dopants to increase the activity of Mo-containing hybrid catalysts in HER. Thus, we have recently shown the possibility of obtaining HER nanocomposite electrocatalysts based on vanadium doped particles of Mo₂C and N,P-doped reduced graphene oxide (rGO) using precursor based on polypyrrole, H₃PVMo₁₁O₄₀ (PVMo₁₁) and rGO – V-Mo₂C/N,P-rGO. It was found that doping with vanadium atoms in situ promotes an increase in the activity of catalysts in HER, compared with the analogue obtained in the absence of V doping.

The nature of the nitrogen-containing conjugated polymer can also affect the type of metal-containing particles formed during the high-temperature processing of such macromolecules together with the metal precursors. Given this, the paper shows the possibility of obtaining a promising hybrid electrocatalyst for HER based on vanadium-doped Mo₂C, Mo₂N and N,P-doped rGO (V-Mo₂C,Mo₂N/N,P-rGO) by pyrolysis of composite-precursor based on poly-5-aminoindole, PVMo₁₁ and rGO. It was found that the simultaneous presence of Mo₂C and Mo₂N phases in the catalyst causes an increase in the activity of V-Mo₂C,Mo₂N/N,P-rGO in HER compared to the analogue containing only Mo₂C phase (V-Mo₂C/N,P-rGO), which is manifested in reduction in hydrogen evolution overpotential at a current density of 10 mA/cm² (on 15–29 mV), an increase in the magnitude of exchange currents (by ~2.3–2.7 times), as well as in the anodic shift of the process onset potential and the reduction of Tafel slope (in alkaline electrolyte).

Keywords: nanocomposite electrocatalyst, hydrogen evolution reaction, Mo₂C, Mo₂N, vanadium doping.

Стаття надійшла: 23.06.2022.
Після доопрацювання: 02.08.2022.
Прийнята до друку: 30.09.2022.