

# Kompozity na bázi grafenu a amorfních chalkogenidů přechodných kovů pro elektrochemickou redukci vodíku

Jan Luxa<sup>\*1</sup>, Daniel Bouša<sup>1</sup>, Vlastimil Mazánek<sup>1</sup>, Michal Nováček<sup>1</sup>, Ondřej Jankovský<sup>1</sup>, David Sedmidubský<sup>1</sup>, Zdeněk Sofer<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ústav anorganické chemie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká Republika; LuxaJ@vscht.cz

## Souhrn

Tato práce se zabývá přípravou kompozitů na bázi dichalkogenidů přechodných kovů a redukováného oxidu grafenu. Pomocí hydrotermální syntézy byla připravena série vzorků o různém složení  $\text{MoS}_x$  a  $\text{WS}_x$ . Jako prekursorby byly použity thio-molybdean amonný a thio-wolframan amonný, oxid grafitu připravený Hoffmanovo metodou a diethylenglykol jakožto redukční činidlo. Připravené materiály vykazují vysokou aktivitu vzhledem k elektrochemické redukci vodíku.

## Úvod

O dvou-dimenzionální (2D) materiály jako grafen a dichalkogenidy přechodných kovů je v posledních letech vysoký zájem. Tento zájem vychází z jejich potenciálního uplatnění v oblasti Lithium iontových baterií,<sup>1,2</sup> detekce biologicky aktivních sloučenin,<sup>3</sup> superkapacitorů<sup>4,5</sup> a vysoké katalytické aktivitě obzvláště vzhledem k reakci vývoje vodíku<sup>6-8</sup>.

Shon za levným a vysoce aktivním katalyzátorem pro vývoj vodíku probíhá již řadu let. Z hlediska katalytických vlastností je v současnosti nejlepším katalyzátorem platina, ovšem její cena je hnací silou pro výzkum nových, levnějších, katalyzátorů. Například grafen dopovaný heteroatomy (B, N, S, P)<sup>9-11</sup> je z hlediska ceny velmi výhodný, nicméně jeho nízká katalytická aktivita znemožňuje jeho uplatnění v praxi. Dekorace grafenového skeletu částicemi kovů se díky vysoké aktivitě těchto materiálů jeví jako dobrá alternativa, nicméně fakt, že nejvyšší aktivitu vykazují grafeny dopované vzácnými kovy, je limitujícím faktorem pro průmyslové uplatnění.<sup>12</sup>

U dichalkogenidů přechodných kovů je několik způsobů jak modifikovat jejich katalytické vlastnosti. Jedním ze způsobů je zvýšení elektrochemicky aktivní plochy, čehož lze dosáhnout například exfoliací objemových materiálů.<sup>13</sup> Při exfoliaci dochází k zvýšení množství hran a defektů, které slouží jako elektrochemicky aktivní místa.<sup>7</sup>

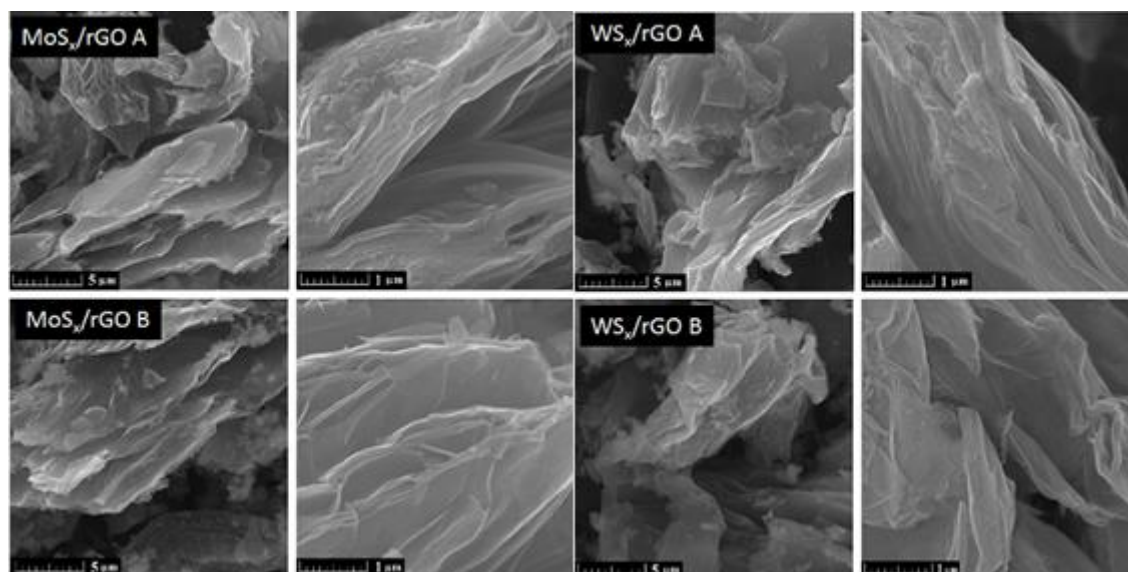
Další skupinou vysoce aktivních materiálů pro vývoj vodíku jsou amorfní chalkogenidy přechodných kovů o složení  $\text{MS}_x$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ). I když přesný důvod vysoké aktivity těchto materiálů není úplně znám, obvykle se přisuzuje jejich vysokému měrnému povrchu a velkému množství sírou zakončených hran.<sup>13</sup> Dalším způsobem jak vylepšovat vlastnosti těchto materiálů je příprava kompozitů s grafenem.

Tato práce pojednává o kompozitech redukováného grafen-oxidu (rGO) s amorfními chalkogenidy přechodných kovů o různém složení  $\text{MoS}_x$  a  $\text{WS}_x$ . Pro syntézu byla využita hydrotermální metoda s použitím thio-molybdeanu amonného a thio-wolframanu amonného, oxidu grafitu připraveného Hoffmanovo metodou a diethylenglykolu jakožto redukčního činidla. Výsledky ukazují, že katalytická aktivita závisí na množství grafen-oxidové matrice a zároveň na velikosti amorfních chalkogenidů přechodných kovů.

## Výsledky a diskuze

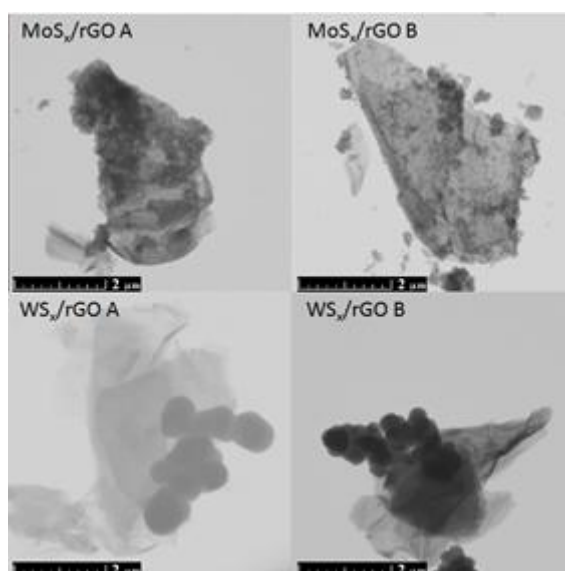
Celkově byly připraveny čtyři kompozitní vzorky o různém složení. V závislosti na složení (viz příprava a metody) byly vzorky pojmenovány  $\text{MoS}_x/\text{rGO A}$ ,  $\text{MoS}_x/\text{rGO B}$  a  $\text{WS}_x/\text{rGO A}$ ,  $\text{WS}_x/\text{rGO B}$ . Pro porovnání elektrochemických vlastností byl připraven vzorek redukováného grafen-oxidu (rGO) bez chalkogenidů přechodných kovů. Materiály byly následně důkladně charakterizovány skenovací elektronovou

mikroskopií (SEM), skenovací transmisní elektronovou mikroskopií (STEM), fotoelektronovou spektroskopií (XPS), Ramanovou spektroskopií, RTG difrakcí (XRD) a nakonec elektrochemickým měřením.



**Obrázek 1. Snímky z elektronové skenovací mikroskopie. Meřítka jsou 5  $\mu\text{m}$  a 1  $\mu\text{m}$ .**

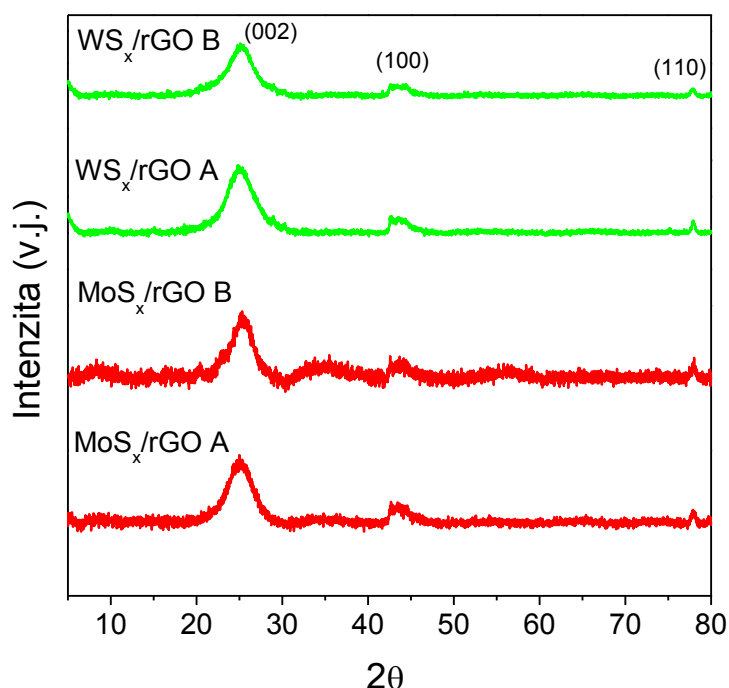
Na **Obrázku 1** jsou zobrazeny snímky ze skenovací elektronové mikroskopie. U všech vzorků je vidět struktura charakteristická pro vrstevnaté materiály jako je grafen. Pomocí elektronové mikroskopie se nepodařilo jasně prokázat přítomnost amorfních chalkogenidů, a proto byla provedena charakterizace pomocí transmisní skenovací elektronové mikroskopie. Výsledky jsou zobrazeny na **Obrázku 2**. U MoS<sub>2</sub>/rGO kompozitů lze pozorovat rovnoměrné rozložení chalkogenidu ve formě kulových částic o průměrné velikosti cca 100 nm. U WS<sub>2</sub>/rGO kompozitů je na druhou stranu vidět nerovnoměrné rozložení. Navíc se průměrná velikost WS<sub>2</sub> částic pohybuje v rozmezí 300-500 nm. Dále bude ukázáno, že jak velikost, tak rovnoměrné rozložení hrají důležitou roli pro katalytickou aktivitu.



**Obrázek 2. Snímky z transmisní skenovací elektronové mikroskopie.**

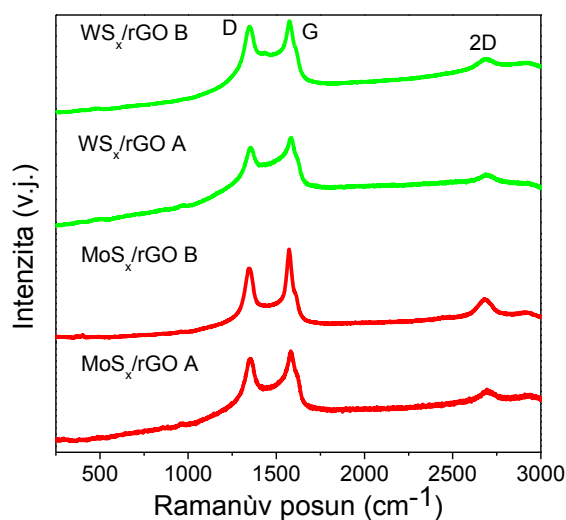
K prokázání amorfního charakteru chalkogenidů přechodných kovů byla využita rentgenová difrakce (**Obrázek 3**). Dichalkogenidy přechodných kovů jako MoS<sub>2</sub> a WS<sub>2</sub> krystalizují v trigonální prismatické struktuře (prostorová grupa P6<sub>3</sub>/mmc),<sup>14</sup> ale vzhledem k amorfnímu charakteru zde prezentovaných materiálů nebyly očekávány žádné reflexe vypovídající o krystalické struktuře, kterou lze nalézt u

dichalkogenidů  $\text{MoS}_2$  a  $\text{WS}_2$ . Jednotlivé difraktogramy tuto skutečnost potvrzují, protože jsou přítomny pouze reflexe odpovídající redukovanému grafen-oxidu (grafenu).



**Obrázek 3. Záznamy z rentgenové difrakce. Údaje v závorkách udávají jednotlivé roviny redukovaného grafen-oxidu.**

Další strukturní analýzu poskytl Ramanova spektroskopie, která se hojně využívá při analýze grafenových materiálů. Ve spektrech na **Obrázku 4** lze pozorovat několik píků, které patří ke grafen-oxidové matici. Tyto píky se běžně označují jako D, G a 2D. Vypovídající hodnotu mají první dva ze zmíněných píků. K intenzitě G píku přispívají  $\text{sp}^2$  hybridizované atomy uhlíku, zatímco k intenzitě D píku se jedná o  $\text{sp}^3$  hybridizované atomy uhlíku. Z jejich poměru lze tedy určit množství defektů ve struktuře. Zjištěné poměry  $I_D/I_G$  byly 0.95, 0.83, 0.92 a 0.95 pro  $\text{MoS}_x/\text{rGO}$  A,  $\text{MoS}_x/\text{rGO}$  B,  $\text{WS}_x/\text{rGO}$  A a  $\text{WS}_x/\text{rGO}$  B. Z těchto výsledků vyplývá, že množství defektů v grafenové matici je víceméně stejná. Jediný odchylku vykazuje vzorek  $\text{MoS}_x/\text{rGO}$  B, u kterého byla navíc pomocí metody fotoelektronové spektroskopie zjištěno nejmenší množství zbytkových funkčních skupin. Absence jakýchkoliv píků odpovídajících  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  potvrzuje přítomnost chalkogenidů pouze v amorfním stavu, protože ty nevykazují žádné koherentní mřížové vibrace.<sup>15</sup>



**Obrázek 4. Ramanova spektra připravených materiálů.**

Detailní informace o vazebných poměrech byla zjištěna pomocí fotoelektronové spektroskopie (XPS). Nejprve bylo z přehledových spekter zjištěno prvkové složení. Výsledky jsou shrnuty v **Tabulce 1**. U  $\text{MoS}_x/\text{rGO}$  kompozitů byly zjištěny poměry S/Mo velice blízké složení odpovídající  $\text{MoS}_3$ . To je v dobrém souladu s faktem, že  $\text{MoS}_3$  existuje pouze v amorfním stavu, který byl prokázán metodami XRD a Ramanovo spektroskopii. U  $\text{WS}_x/\text{rGO}$  kompozitů byly naopak zjištěny poměry S/W 8.3 a 6.7 pro  $\text{WS}_x/\text{rGO A}$  a  $\text{WS}_x/\text{rGO B}$ . Na základě těchto výsledků lze usuzovat, že v těchto materiálech zůstala zbytková síra, která vzniká jako vedlejší produkt během syntézy.

**Tabulka 1. Prvkové složení v atomárních procentech získané z přehledových spekter měřených metodou fotoelektronové spektroskopie.**

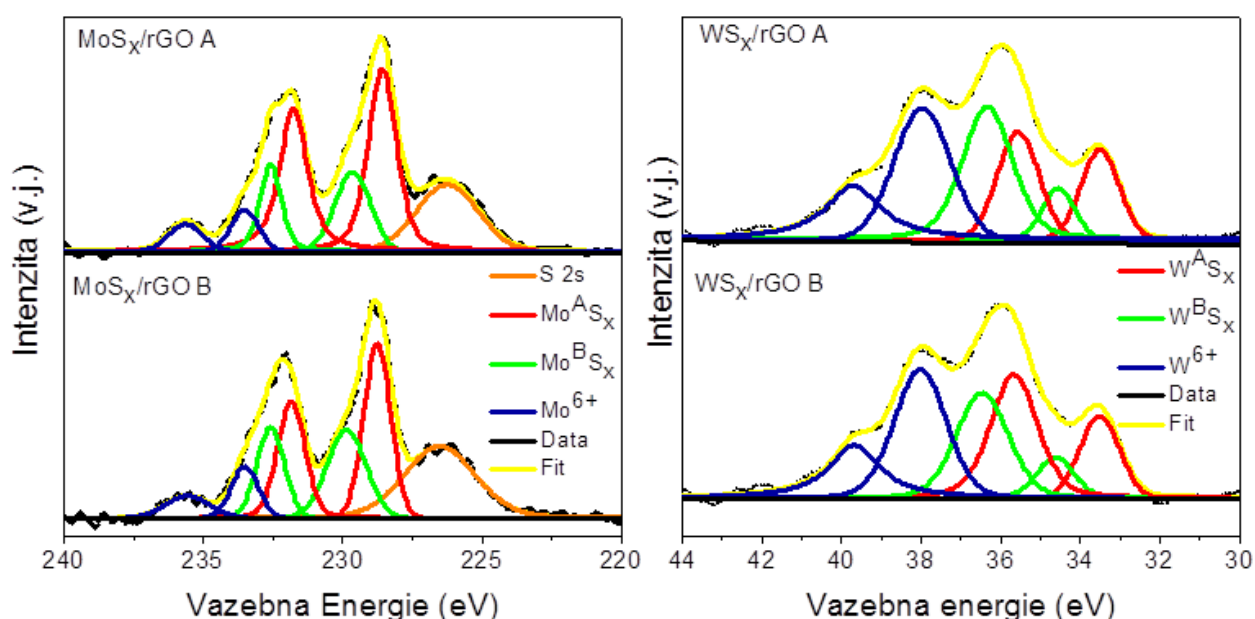
| Vzorek                      | C 1s<br>at. % | O 1s<br>at. % | Mo 3d<br>at. % | W 4f<br>at. % | S 2p<br>at. % |
|-----------------------------|---------------|---------------|----------------|---------------|---------------|
| $\text{MoS}_x/\text{rGO A}$ | 68.7          | 19.8          | 2.5            | -             | 9             |
| $\text{MoS}_x/\text{rGO B}$ | 69.9          | 18            | 3              | -             | 9.1           |
| $\text{WS}_x/\text{rGO A}$  | 85            | 11.3          | -              | 0.4           | 3.3           |
| $\text{WS}_x/\text{rGO B}$  | 78.2          | 11.8          | -              | 1.3           | 8.7           |

Míra redukce grafenové matrice je dobře reflektována dekonvolucí detailního C 1s spektra. Výsledky relativních koncentrací kyslíkatých funkčních skupin jsou shrnuty v **Tabulce 2**. Nízká koncentrace kyslíkatých funkčních skupin v  $\text{MoS}_x/\text{rGO}$  kompozitech vypovídá o vysokém stupni redukce grafen-oxidu na grafen. Na druhou stranu u  $\text{WS}_x/\text{rGO}$  vzorků lze všeobecně pozorovat vyšší množství kyslíkatých funkčních skupin. Redukce tedy proběhla do vyšší míry u  $\text{MoS}_x/\text{rGO}$  vzorků.

**Tabulka 2. Procentuální zastoupení jednotlivých funkčních skupin v grafenové matici v at. %.**

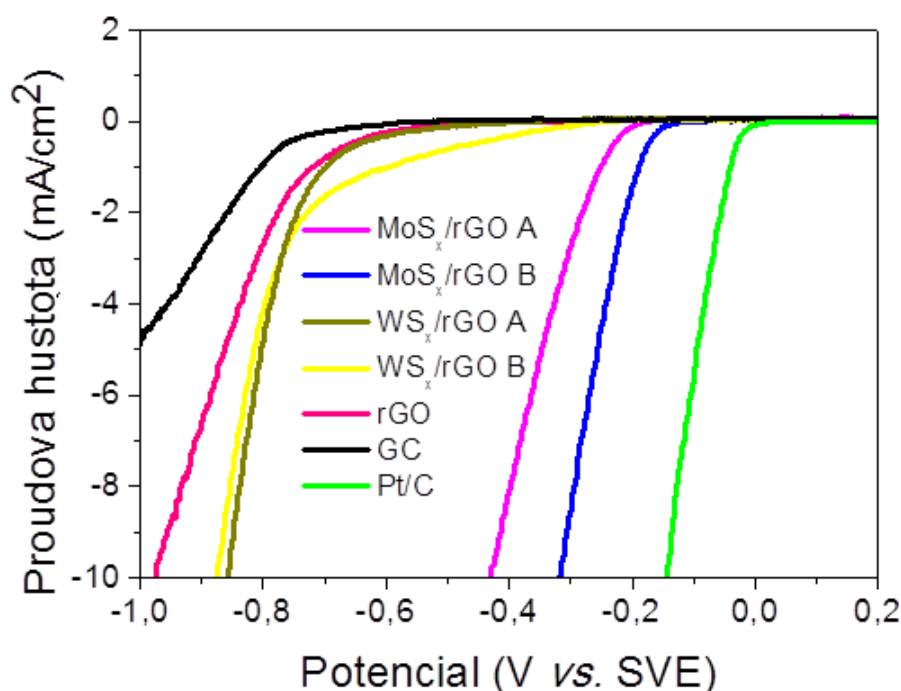
| Vzorek                      | C=C  | C-C  | C-O  | C=O | O-C=O | $\pi-\pi^*$ |
|-----------------------------|------|------|------|-----|-------|-------------|
| $\text{MoS}_x/\text{rGO A}$ | 59.1 | 30.2 | 5.0  | 0.9 | 4.8   | 0.2         |
| $\text{MoS}_x/\text{rGO B}$ | 59.7 | 24.8 | 9.7  | 0.3 | 5.5   | 0.1         |
| $\text{WS}_x/\text{rGO A}$  | 38.3 | 39.9 | 13.3 | 6.9 | 1.0   | 0.7         |
| $\text{WS}_x/\text{rGO B}$  | 15.1 | 38.4 | 35.1 | 7.1 | 3.9   | 0.4         |

Přítomnost případných oxidů na povrchu  $\text{MoS}_x$  a  $\text{WS}_x$  částic byla zjišťována pomocí měření detailních Mo 3d a W 4f spekter. Výsledky jsou zobrazeny na **Obrázku 5**. V detailních spektrech Mo 3d hladin byla u obou  $\text{MoS}_x/\text{rGO}$  vzorků zjištěna přítomnost molybdenu v oxidačním stavu 6+ v relativních koncentracích do 14 at. %. Dále lze pozorovat píky odpovídající molybdenu v oxidačním stavu 4+. Detailní dekonvoluce ovšem odhalila nejen píky náležící molybdenu s okolím stejným jako je tomu u  $\text{MoS}_2$  (tedy píky pocházející od molybdenu koordinovanému sulfidickými atomy síry  $\text{S}^{2-}$ ), ale navíc píky s lehce vyšší vazebnou energií (o cca 0.9 eV), které náležejí okolí ve formě disulfidických atomů síry ( $\text{S}_2^{2-}$ ). První zmíněný stav je zde označen jako  $\text{Mo}^{\text{A}}\text{S}_x$  a druhý jako  $\text{Mo}^{\text{B}}\text{S}_x$ . Tyto výsledky jsou v dobré shodě s literaturou, která uvádí, že v amorfním  $\text{MoS}_3$  jsou atomy síry přítomny ve formě  $\text{S}^{2-}$  i  $\text{S}_2^{2-}$ .<sup>16</sup> Obdobně byla vyhodnocena detailní W 4f spektra. Stejně jako  $\text{MoS}_x$  materiálů byl i zde nalezen wolfram v oxidačním stavu 6+, ale s podstatně vyšší koncentrací (až 41 at. %). Zde stejně jako u molybdenu lze předpokládat tenkou povrchovou vrstvu  $\text{WO}_3$  ( $\text{MoO}_3$  v případě  $\text{MoS}_x$  kompozitů). Další analýzou byly nalezeny stavy  $\text{W}^{\text{A}}\text{S}_x$  a  $\text{W}^{\text{B}}\text{S}_x$ , které lze vysvětlit stejně jako u  $\text{MoS}_x$  vzorků.



**Obrázek 5. Detailní spektra hladin Mo 3d (vlevo) a W 4f (vpravo).**

Po důkladné strukturní a chemické analýze byla provedena měření katalytických vlastností vzhledem k vývoji vodíku, která je závislá na dostupném povrchu, počtu katalyticky aktivních míst a vodivosti daných materiálů. Pro samotné měření byly materiály nanášeny na povrch uhlíkové skelné elektrody. Použití podkladu ve formě skelné uhlíkové elektrody je výhodné, protože vykazuje vysoké elektrochemické přepětí pro vývoj vodíku a tudíž nedochází k ovlivňování měření. Pro porovnání a zjištění původu katalytických vlastností byl také stejným způsobem připraven vzorek redukováného grafen-oxidu. Výsledky měření jsou zobrazeny na **Obrázku 6**. Data na obrázku jsou vztažena vzhledem k vodíkové elektrodě. Pro porovnání byla použita hodnota přepětí při konstantní proudové hustotě 10  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Data ukazují, že skelná uhlíková elektroda vykazuje vysoké přepětí a že hodnoty 10  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  nedosáhne ani při napětí -1 V.  $\text{WS}_x/\text{rGO}$  materiály vykazují zhruba stejnou katalytickou aktivitu s celkem vysokým přepětím cca -0.85 V oproti vodíkové elektrodě. Toto je pravděpodobně způsobeno vysokým stupněm oxidace  $\text{WS}_x$  částic, protože za hlavní důvod vysoké katalytické aktivity chalkogenidů přechodných kovů se považuje dostupnost sírou zakončených hran.  $\text{MoS}_x/\text{rGO}$  A a  $\text{MoS}_x/\text{rGO}$  B naproti vykazují přepětí 0.43 a 0.32 V oproti vodíkové elektrodě. Naopak tyto materiály vykazují podstatně nižší stupeň oxidace a velikost částic, což vede k vyššímu množství obnažených hran, které mohou sloužit jako elektrokatalyticky aktivní místa.



**Obrázek 6.** Výsledky lineární polarizační voltametrie (2 mV/s; 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

## Závěr

Kompozity grafenu a chalkogenidů přechodných kovů – sulfidu molybdenu a sulfidu wolframu byly úspěšně připraveny pomocí hydrotermální metody s použitím grafen-oxidu a thiomolybdeanu a thiovolframanu amonného. Strukturní analýza vypovídá o rovnoměrném rozložení sulfidů na povrchu grafenové matrice. Amorfni sulfidy molybdenu na grafenu vykazují podstatně vyšší katalytickou aktivitu díky jejich nižší náchylnosti k oxidaci. Výsledky ukazují, že lze tyto materiály použít k efektivnímu vývoji vodíku a navíc je možné je snadno připravovat ve velkém měřítku.

## Metody a materiály

Grafen-oxid byl připraven z grafitu metodou podle Hoffmana popsanou v literatuře. Thiomolybdean a thiovolframan amonný byly připraveny z molybdeanu a wolframanu amonného zaváděním sirovodíku. Kompozit byly připraveny smícháním grafen-oxidu a thiomolybdeanu a thiovolframanu amonného s dietylglykolem. Homogenizace byla provedena dispergací v ultrazvuku po dobu alespoň 30 minut. Připravené materiály zfiltrvány podtlakovou filtrací a promyty vodou a etanolem.

XRD analýza byla provedena na zařízení Bruker D8 Discoverer  $\theta$ - $\theta$  využívající CuK $\alpha$  záření. Charakterizace morfologie byla provedena na kombinovaném elektronovém mikroskopu Tescan Lyra s FEG zdrojem. Urychlovací napětí bylo 15 keV. Detektor prošlých elektronů byl použit k analýze pomocí transmisní elektronové mikroskopie. Fotoelektronová spektroskopie byla provedena na zařízení ESCAProbeP, který využívá monochromatický zdroj rentgenového záření. Nejprve byly získány přehledová spektra a následně byla změřena detailní spektra s vysokým rozlišením C 1s, Mo 3d, W 4f a S 2p. InVia Raman microscope pracující s geometrií zpětného odrazu byl použit k získání Ramanova spekter připravených materiálů. Jako kalibrace byl použit křemíkový substrát. Elektrochemické měření byla provedena na přístroji Autolab PGSTAT 204. Ag/AgCl elektroda a platinová elektroda byly použity jako referenční a pomocná elektroda. Elektroda ze skelného uhlíku byla použita jako pracovní elektroda. Materiály byly připraveny ve formě suspenze o koncentraci 1 mg/ml, která byla následně nanášena na elektrodu ze skelného uhlíku (2  $\mu$ l). Pro charakterizaci vývoje vodíku byl jako základní elektrolyt použit roztok kyseliny sírové (0.5M). Rychlost skenu byla 2 mV/s.

## Poděkování

Financováno z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č.20/2016) a grantové agentury české republiky (GAČR č. 16-05167S).

## Literatura

- 1 T. Stephenson, Z. Li, B. Olsen, D. Mitlin, *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 209-231.
- 2 G. Kucinskis, G. Bajars, J. Kleperis, J. Power Sources 2013, 240, 66-79.
- 3 S. Wu, Z. Zeng, Q. He, Z. Wang, S. J. Wang, Y. Du, Z. Yin, X. Sun, W. Chen, H. Zhang, *Small* 2012, 8, 2264-2270.
- 4 L. Cao, S. Yang, W. Gao, Z. Liu, Y. Gong, L. Ma, G. Shi, S. Lei, Y. Zhang, S. Zhang, *Small* 2013, 9, 2905-2910.
- 5 C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu, B. Z. Jang, *Nano lett.* 2010, 10, 4863-4868.
- 6 Y. Li, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, G. Hong, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 7296-7299.
- 7 A. Y. S. Eng, A. Ambrosi, Z. k. Sofer, P. Šimek, M. Pumera, *ACS nano* 2014, 8, 12185-12198.
- 8 X. Chia, A. Ambrosi, Z. Sofer, J. Luxa, M. Pumera, *ACS nano* 2015; d) W. Fan, Q. Lai, Q. Zhang, Y. Wang, *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 10694-10701.
- 9 Y. Ito, W. Cong, T. Fujita, Z. Tang, M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 2131-2136.
- 10 H. Jiang, Y. Zhu, Y. Su, Y. Yao, Y. Liu, X. Yang, C. Li, *J. Mater. Chem. A* 2015.
- 11 B. R. Sathe, X. Zou, T. Asefa, *Catal. Sci. Tech.* 2014, 4, 2023-2030.
- 12 C. S. Lim, Z. Sofer, R. J. Toh, A. Y. S. Eng, J. Luxa, M. Pumera, *ChemPhysChem* 2015.
- 13 X. Zou, Y. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 5148-5180
- 14 K. Liang, S. Cramer, D. Johnston, C. Chang, A. Jacobson, R. Chianelli, *J. Non-Cryst. Solids* 1980, 42, 345-356.
- 15 P. Tonndorf, R. Schmidt, P. Böttger, X. Zhang, J. Börner, A. Liebig, M. Albrecht, C. Kloc, O. Gordan, D. R. Zahn, *Opt. Express* 2013, 21, 4908-4916;
- 16 T. Weber, J. Muijsers, J. Niemantsverdriet, *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 9194-9200