

## **Формирование тонких каталитических слоев $WSe_x$ на графитовом электроде для активирования выделения водорода из кислотного раствора**

**С. Н. Григорьев, В. Ю. Фоминский, В. Н. Неволин,  
Р. И. Романов, М. А. Волосова, А. В. Иржак**

Исследована возможность получения новых относительно дешевых электродных материалов, обеспечивающих повышенную эффективность выделения водорода при катодной поляризации в водном растворе кислоты. Для этого поверхностные свойства катодов, изготовленных из микрокристаллического графита, модифицировали путем импульсного лазерного осаждения (ИЛО) тонких пленок  $WSe_x$ . Структурное состояние, морфологию и химический состав тонкопленочных покрытий варьировали за счет изменения режимов осаждения и последующей термической обработки. Сплошные, плотные по структуре пленки в аморфном и кристаллическом состоянии не оказывали заметного положительного влияния на характер катодного процесса, который исследовали в 0,5 М растворе  $H_2SO_4$  при комнатной температуре. Нанесение тонких слоев, состоящих из нанокристаллических “лепестков”  $WSe_2$ , вызывало увеличение катодного тока более чем в 6 раз (при напряжении  $-150$  мВ), а наклон тафельской зависимости напряжения от тока уменьшался на  $\sim 80$  мВ. Определены условия формирования, позволяющие получать на поверхности графитового катода высокую плотность новых каталитически активных центров, которые могли возникать на контактирующих с раствором краях молекулярных плоскостей, формирующих характерную слоистую структуру нанокристаллов  $WSe_2$ .

**Ключевые слова:** халькогениды переходных металлов, водород, импульсное лазерное осаждение, наноструктура, катализатор, электрохимия.

### **Введение**

Применение новых наноструктурированных материалов и покрытий для создания электродов позволяет существенно повысить эффективность электрохимической реакции получения водорода из растворов кислот или щелочей. Такие наноматериалы имеют относительно низкую стоимость, но способны конкурировать с дорогостоящими материалами платиновой группы, которые в настоящее время доминируют в технологии электрохимического получения водорода из электролитов из-за своих экстремально высоких каталитических свойств. При использовании нанокатализаторов желаемый эффект достигается как за счет значительного увеличения реальной площади поверхности (шероховатости) при контакте электролита с наночастицами [1, 2], так и за счет создания принципиально новых каталитически

активных центров, обусловленных особенностью локальной атомной или молекулярной структуры на поверхности наночастиц [3, 4].

Влияние структурной организации на каталитические свойства наноматериалов имеет особое значение при получении электрокатализаторов на основе дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ:  $Mo/W/S_2/Se_2$ ). Интерес к этим материалам, как эффективным электрокатализаторам выделения водорода из кислотных растворов, появился в самое последнее время, что было обусловлено выявлением каталитически активных участков (состояний) на краях молекулярных плоскостей из которых формируется слоистая структура материалов ДПМ [3, 4]. В этой структуре каждый слой состоит из сэндвича, содержащего чередующиеся атомные плоскости халькоген – металл – халькоген. Слои (базисные плоскости) удалены друг от друга на относительно

большое расстояние ( $\sim 0,6$  нм) и удерживаются слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Согласно расчетам [5], для катода из дисульфида молибдена каталитически активными в реакции выделения водорода оказываются места вблизи атомов металла, локализованных на краях (“торцевых” участках) базисных плоскостей. Свободная энергия адсорбции водорода в этих местах оказалась примерно равной энергии адсорбции водорода на платине.

Анализ информационных источников показывает, что для создания эффективных ДПМ-катализаторов реакции выделения водорода из растворов актуальными являются как проблемы поиска оптимального структурного и химического состояния ДПМ-слоя, так и проблемы разработки эффективных методов получения таких слоев. С точки зрения требований к структуре, пока нет полной ясности в вопросе о качестве (дефектности, степень кристалличности), размерах и характере упаковки ДПМ-нанокристаллов на поверхности электрода. Улучшенные каталитические свойства обнаружены как у монослойных пленок с качественной атомной упаковкой плоскостей S–Mo–S [3], так и более толстых ( $\sim 100$  нм) пленок  $\text{MoS}_3$ , обладающих аморфной структурой [6].

Для получения ДПМ-катализаторов необходимо развивать технологически простые методы, обеспечивающие конформное осаждение ДПМ-слоев на электроды с развитым рельефом и позволяющие гибко регулировать химический состав и структурное состояние этих слоев. Конформное осаждение, при котором достигается относительно однородное модифицирование всех локальных участков рельефной поверхности независимо от их ориентации относительно падающего потока частиц, позволяет получать электроды с большой реальной площадью поверхности, контактирующей с электролитом. В [7] продемонстрированы возможности метода импульсного лазерного осаждения в получении ДПМ-содержащих пленок с разной морфологией, топографией, структурой и химическим составом. Однако электрохимические свойства полученных пленок не были исследованы.

Цель работы — исследование каталитической активности тонких пленок диселенида вольфрама, типичного представителя группы слоистых ДПМ материалов, которые наносили методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО) на электроды из микрокристаллического графита, и определение структурных характеристик  $\text{WSe}_x$  пленок, обеспечивающих наилучшие каталитические свойства в электрохимической реакции выделения водорода из кислотного раствора.

## Методика эксперимента

Для получения тонкопленочных  $\text{WSe}_x$  покрытий методом ИЛО проведено лазерное облучение  $\text{WSe}_2$  мишени импульсами наносекундной длительности с длиной волны  $1,06$  мкм с энергией  $30$  мДж. Плотность энергии облучения мишени составляла  $\sim 8$  Дж/см<sup>2</sup>. Лазерно-инициированный факел направляли на подложку, установленную на расстоянии  $5$  см от мишени. Камеру для осаждения откачивали до давления  $\sim 10^{-4}$  Па. Для подавления процессов преимущественного распыления селена, протекающих на подложке при осаждении лазерного факела, в камеру напускали буферный газ (аргон) до давления  $5$  Па. После прохождения через газ энергетика осаждаемых атомов W и Se снижалась до определенной величины, что обеспечивало формирование пленок с химическим составом близким к стехиометрическому ( $x \sim 2$ ) [8]. При этом размывалась выраженная направленность движения атомов по нормали к поверхности, а рассеянный атомарный поток более пригоден для реализации конформного осаждения тонкой пленки на поверхность с развитым микрорельефом.

Осаждение  $\text{WSe}_x$  пленок проводили на подложки при комнатной температуре или нагретые до  $300$  °С. Толщина пленок не превышала  $100$  нм. Пленки, осажденные при комнатной температуре, подвергали отжигу в атмосфере аргона при  $500$  °С. В качестве подложек использовали микрокристаллический графит, который предварительно механически полировали. Полученные тонкопленочные покрытия исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС), и спектроскопией комбинационного рассеяния света (КРС). СЭМ и ЭРС измерения проводили на электронном микроскопе Tescan Luga. Для КРС исследований использовали прибор NTEGRA Spectra. Длина волны лазерного излучения при КРС исследованиях составляла  $488$  нм, мощность излучения —  $10$  мВт, диаметр анализирующего лазерного пучка —  $\sim 1$  мкм.

Каталитическую активность тонкопленочных  $\text{WSe}_x$  покрытий в реакции выделения водорода исследовали электрохимическим методом в  $0,5$  М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при комнатной температуре с использованием традиционной трехэлектродной электрохимической ячейки. Катодные поляризационные кривые измеряли при медленном изменении напряжения ( $1,5$  мВ/с). Потенциал измеряли относительно стандартного водородного электрода. Каталитическую активность  $\text{WSe}_x$  пленок сравнивали с активностью тонкопленочного платинового (Pt) покрытия, полученного методом импульсного лазерного осаж-

дения на микрокристаллический графит. Толщина Pt пленки на углеродном электроде составляла  $\sim 50$  нм.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1а – г представлены результаты СЭМ исследования поверхности исходного графитового электрода и графитового электрода с нанесенными тонкопленочными покрытиями  $WSe_x$ . Чистый графит состоит из пластинчатых микрокристаллов (рис. 1а), которые формировали относительно неплотную упаковку матрицы и обеспечивали развитую поверхность электрода (значительную шероховатость поверхности). Осаждение лазерно-иницированного потока при ИЛО в аргоне при комнатной температуре обеспечивало “обволакивание” микрокристаллов графита достаточно плотной пленкой  $WSe_x$ , которая состояла из наночастиц округлой формы (рис. 1б). Размер наночастиц составлял 50 – 100 нм. Осаждаемый поток атомов W и Se проникал глубоко в поры, обеспечивая достаточно конформное покрытие пленкой  $WSe_x$  отдельных микрокристаллов графита со всех открытых к контакту со средой сторон. Пленки

$WSe_x$  имели сложную морфологию, поскольку угловое распределение атомов W и Se, падающих на микрокристаллы графита, могло иметь сложный характер. Рассеяние осаждаемого лазерно-иницированного потока на молекулах аргона вызывало “начальное” уширение углового распределения. Также надо учесть произвольную ориентацию падающего потока к поверхности различных микрокристаллов, а также участие в осаждении (переосаждении) тех атомов W и Se, которые расплылись/отражались с поверхности соседних микрокристаллов графита.

Осаждение покрытия  $WSe_x$  на нагретую до 300 °С подложку приводило к заметному изменению морфологии формируемого катализатора (рис. 1в). Вместо округлых наночастиц, поверхность микрокристаллов графита покрывалась слоем, состоящим из плотноупакованных пластинок нанометровых размеров. ИЛО на нагретые микрокристаллы графита сопровождался кристаллизацией покрытия  $WSe_x$ . Пластиночки-кристаллиты  $WSe_x$  были ориентированы преимущественно перпендикулярно поверхности кристалла графита, их толщина не превышала 10 нм, а их размеры составляли  $\sim 100$  нм. Пластиночатое

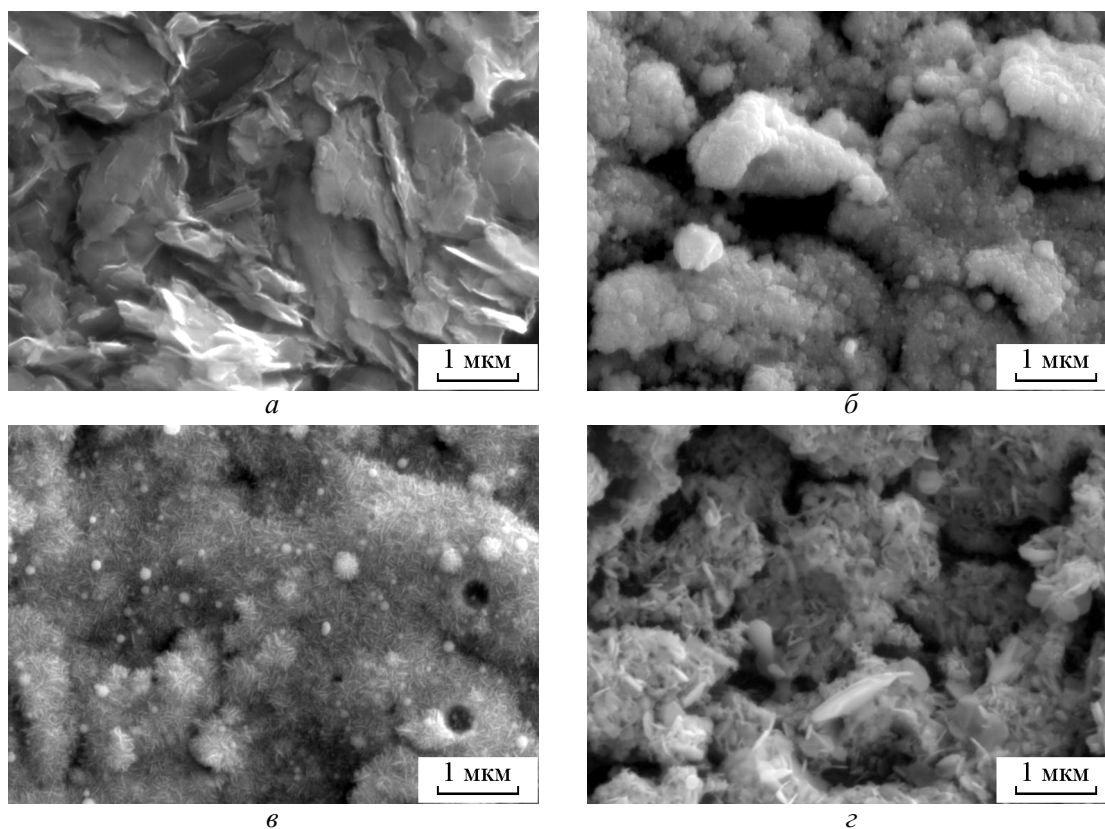


Рис. 1. СЭМ изображения поверхности исходного графитового электрода (а) и этого электрода с покрытием  $WSe_x$ , осажденным при комнатной температуре (б), при 300 °С (в) и подвергнутого отжигу при 500 °С (з).

тонкопленочное покрытие  $WSe_x$  также конформно обволакивало все микрокристаллы графита, выходящие на поверхность электрода.

Согласно СЭМ данным (рис. 1з) термообработка покрытия  $WSe_x$ , полученного осаждением при комнатной температуре, также вызывала его кристаллизацию. Однако формируемая после отжига структура заметно отличалась от структуры покрытия, полученного осаждением на нагретый графит. Отжиг вызвал рост отдельных тонких лепестков-кристаллитов  $WSe_x$ , максимальный размер которых не превышал 1 мкм, а толщина составляла несколько нанометров. Лепестки объединялись в форму цветка, в которой отдельные лепестки-кристаллиты были разно ориентированы друг относительно друга, но при этом пластинки лепестков “вырастали” преимущественно перпендикулярно поверхности матрицы.

Нанесение тонкопленочных покрытий  $WSe_x$  вызвало заметные изменения КРС спектров (рис. 2), в которых появились дополнительные линии в диапазоне волновых чисел 200 – 900  $cm^{-1}$ , что характерно для селеносодержащих соединений [7]. При этом G-пик (~ 1580  $cm^{-1}$ ) и D-пик (~ 1360  $cm^{-1}$ ) от микрокристаллического графита либо исчезали совсем, либо заметно уменьшались их интенсивности (рис. 2, спектр 1). Следует отметить, что КРС спектр полированного графитового электрода содержал уширенные полосы в диапазоне волновых чисел 700 – 1100  $cm^{-1}$ . Анализ данных [9] и результаты исследования поверхности скола электрода (без механической обработки) показали, что эти полосы обусловлены примененной механической обработкой поверхности графита.

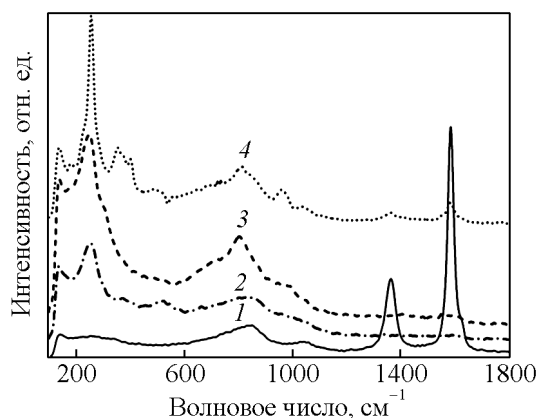


Рис. 2. КРС спектры, измеренные для полированного графитового электрода (1) и этого электрода с покрытием  $WSe_x$ , осажденным при комнатной температуре (2), при 300 °С (3) и подвергнутого отжигу при 500 °С (4).

При анализе КРС спектров осажденных покрытий учитывали, что для кристаллического соединения  $2H-WSe_2$  (монокристаллический образец) характерны узкие пики на 176 и 250,6  $cm^{-1}$  с заметным доминированием по интенсивности второго пика [10]. Для аморфного чистого Se характерны отражения вблизи 250 и 300  $cm^{-1}$ , а для кристаллического Se — вблизи 233  $cm^{-1}$  [11]. В КРС спектре покрытия  $WSe_x$ , нанесенного при комнатной температуре, преобладал уширенный пик на 254  $cm^{-1}$ , который вероятно соответствовал композиции аморфных наночастиц  $WSe_2$  и Se (рис. 2, спектр 2). Осаждение на нагретый графит вызывало увеличение относительной интенсивности этого пика (рис. 2, спектр 3) и слабое смещение в сторону меньших волновых чисел (до 249,5  $cm^{-1}$ ). Это указывало на повышение качества атомной упаковки (кристаллизации) в наночастицах  $WSe_2$  и Se.

После отжига покрытия  $WSe_x$  в КРС спектре происходило сужение основного пика и его смещение до 257  $cm^{-1}$ , а также появились дополнительные пики вблизи 350, 400, 814 и 960  $cm^{-1}$  (рис. 2, спектр 4). Положение основного пика вблизи 250  $cm^{-1}$  на КРС спектре принято связывать с ориентацией молекулярных плоскостей в нанокристаллах  $WSe_2$  относительно поверхности подложки [12, 13]. В КРС спектре кристаллического диселенида вольфрама моды  $A_{1g}$  и  $E_{2g}^1$  имеют близкие по значению частоты колебаний — 253 и 250  $cm^{-1}$ , соответственно. Поэтому смещение пика в область больших волновых чисел может указывать на доминирование моды  $A_{1g}$ . В этом случае молекулярные плоскости нанокристаллов-лепестков  $WSe_2$  формируются перпендикулярно поверхности подложки, то есть микрокристаллам графита.

Линии в диапазоне 300 – 400  $cm^{-1}$  могут соответствовать отражениям второго порядка от наночастицы  $WSe_2$ , а линии вблизи 800 и 960  $cm^{-1}$  вероятно возникали вследствие формирования включений  $WO_3$ . Окисление поверхности покрытия могло протекать как на стадии отжига, так и при транспортировке образца. Для триоксида вольфрама с моноклинной решеткой также характерно отражение вблизи 270  $cm^{-1}$ . В КРС спектре композитного покрытия, содержащего  $WSe_2$  и небольшое количество  $WO_3$ , эта линия могла оказать влияние на форму и положение пика вблизи 250  $cm^{-1}$ , вызвав его уширение и смещение в область больших волновых чисел. Вероятно, это и послужило причиной локализации основного пика вблизи 257  $cm^{-1}$ , а не вблизи 253  $cm^{-1}$  (положение моды  $A_{1g}$ ). Возникновение пика на 960  $cm^{-1}$  указывает на то, что окисление вызвало формирование включений  $WO_3$  нанометровых размеров, в которых рассеяние в приповерхностных

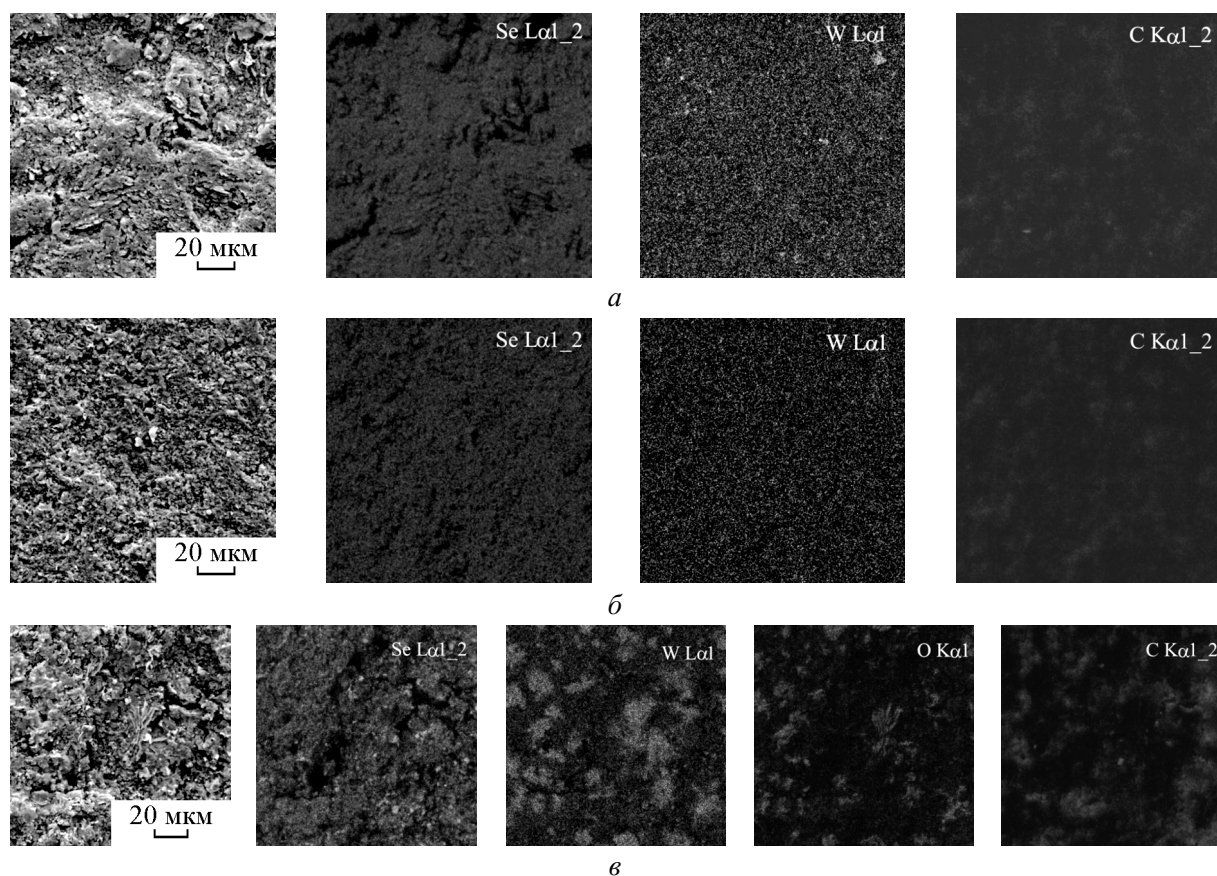


Рис. 3. СЭМ изображение и ЭРС картирование элементов в покрытиях  $WSe_x$ , осажденных при комнатной температуре (а), при 300 °С (б) и подвергнутого отжигу при 500 °С (в).

слоях оксида оказывало заметный вклад в общий КРС спектр. В [15] установлено, что эта линия соответствует растягивающей моде конечных поверхностных связей  $W=O$ .

Исследования химического состава полученных покрытий и распределения элементов по поверхности электрода показали, что в случае осаждения при комнатной температуре отношение атомных концентраций  $x = Se/W$  составляло  $\sim 2,2$ . Элементы покрытия Se и W однородно распределялись по поверхности, практически исключая появление графитовой подложки (рис. 3а) на большей части поверхности. Осаждаемый плазменный факел проникал в глубокие поры графита недостаточно эффективно. Нагрев графитовой подложки при нанесении покрытия до 300 °С приводил к уменьшению концентрации селена из-за его термо-активированной десорбции ( $x \sim 1$ ). Это вызывало также некоторое уменьшение толщины покрытия и, как следствие, более выраженное проявление графитовой подложки на картине ЭРС (рис. 3б).

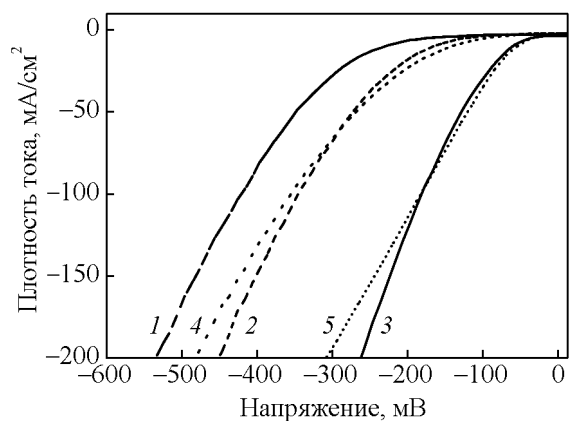


Рис. 4. Катодные ветви вольтамперометрических характеристик, измеренные в 0,5 М  $H_2SO_4$  растворе для графитового электрода с покрытиями  $WSe_x$ , осажденными при комнатной температуре (1), при 300 °С (2) и подвергнутого отжигу при 500 °С (3). Для сравнения приведены характеристики чистого графита (4) и графита с тонкопленочным Pt покрытием (5).

Результаты ЭРС исследования покрытия  $WSe_x$ , подвергнутого отжигу при  $500^\circ C$ , представлены на рис. 3в. Видно, что распределение элементов по поверхности графитовой подложки стало неоднородным, так как появлялись локальные участки с повышенной концентрацией вольфрама и кислорода. Также появляются локальные области с очень тонким покрытием, что вызывало усиление сигнала от графитовой подложки. Измерения химического состава показали, что соотношение  $x$  изменялось от 1,2 в участках с низким содержанием кислорода до 0,3 в сильно окисленных участках покрытия. Сопоставление результатов СЭМ, ЭРС и КРС исследований позволяет предположить, что высокотемпературный отжиг тонкопленочного покрытия с составом  $WSe_{2,2}$  в атмосфере аргона вызвал формирование многофазной структуры, состоящей из пластинчатых нанокристаллов  $WSe_2$  и  $WO_3$ . Окисление осажденного покрытия было обусловлено присутствием остаточного газа, содержащего кислород и пары воды, в камере отжига.

Использование Ar-содержащей атмосферы при отжиге не исключило частичного испарения селена из исходного покрытия. Избыточный вольфрам подвергался окислению, а также мог выделяться в виде металлических нановключений или встраивался в структуру нанокристаллов  $WSe_2$ . Нельзя исключить, что эффекты формирования повышенной концентрации вакансий селена или интеркалирование решетки  $2H-WSe_2$  избыточными атомами вольфрама могли оказывать положительное влияние на каталитические свойства этого соединения. В [16] методом компьютерного моделирования показано, что локальный участок поверхности монослойной ДПМ-пленки (базисная плоскость), содержащий вакансию атома халькогена, может оказаться более каталитически активным, чем совершенная по структуре поверхность.

Нанокристаллы оксида вольфрама также могли оказать положительное влияние на каталитические свойства осажденного покрытия. В [17] установлено, что наностержни триоксида вольфрама с моноклинной решеткой обладали улучшенными электрокаталитическими свойствами в реакции выделения водорода из кислотного раствора по сравнению с массивным образцом  $WO_3$ .

Результаты измерения катодных ветвей вольт-амперных зависимостей для различных покрытий  $WSe_x$ , чистого графитового электрода и электрода с платиновым тонкопленочным покрытием представлены на рис. 4. Видно, что в зависимости от способа получения покрытия  $WSe_x$ , а, следовательно, его структурного и химического состояния, каталитические свойства поверхности электродов изменялись

разнонаправленно. Покрытие с аморфной структурой существенно понижало токовые характеристики, покрытие с плотной нанокристаллической структурой оказывало слабое влияние, а покрытие с лепестковой нанокристаллической структурой обеспечивало существенное увеличение катодного тока, обусловленного реакцией выделения водорода. Токвые характеристики этого покрытия приближались к характеристикам платинового покрытия. Формирование лепестковой наноструктуры обеспечивало увеличение плотности тока в 5–6 раз в диапазоне напряжений от 0 до  $-200$  мВ.

Полученные вольтамперметрические характеристики обрабатывали по традиционной методике для определения углового тафелевого коэффициента в зависимости типа катодного перенапряжения  $\eta = f(\lg i)$ , где  $i$  — плотность тока. В диапазоне напряжений от  $\sim 3$  до 30 мВ эти зависимости имели линейный характер, а тафелевский коэффициент составлял примерно 150, 70 и 50 мВ для чистого электрода, электрода с лепестковым наноструктурированным покрытием  $WSe_x$ , и платиновым покрытием, соответственно. Таким образом, оптимизация структуры тонкопленочного покрытия  $WSe_x$  позволяла приблизить его каталитическую активность к наилучшим характеристикам, которые свойственны дорогостоящим материалам платиновой группы.

Сравнительный анализ электрокатализаторов реакции выделения водорода из кислотных растворов, сформированных из различных наноструктурированных материалов (халькогенидов, карбидов, нитридов и фосфидов металлов), проведенный в [2] показал, что наилучшие значения перенапряжения водорода при 10 мВ составляли 109–240 мВ, а тафелевский наклон — 41–118 мВ. Для полученных в данной работе лепестковых покрытий  $WSe_x$  перенапряжение водорода составляло  $\sim 63$  мВ, а тафелевский наклон —  $\sim 70$  мВ. По значению перенапряжения полученные лепестковые покрытия  $WSe_x$  превосходят известные наноматериалы, а по тафелевскому наклону не уступают им.

## Выводы

Нанесение тонкопленочных слоев  $WSe_x$  с определенными характеристиками на графитовые электроды способствовало существенному повышению эффективности электрохимического процесса выделения водорода в растворе кислоты. Активирующее действие тонких пленок  $WSe_x$  во многом зависело от их структурного состояния, которое регулировали режимом осаждения и температурой отжига.

Проведение импульсного лазерного осаждения в буферном газе при комнатной температуре обеспечивало конформное покрытие кристаллов графита пленкой  $WSe_x$ , которая состояла из округлых плотноупакованных наночастиц с аморфной структурой. При осаждении на нагретый до 300 °С электрод происходило обволакивание графитовых кристаллов плотным тонким слоем нанокристаллического  $WSe_2$ , в котором молекулярные слои ориентировались перпендикулярно поверхности кристаллитов. Отжиг покрытий при 500 °С вызывал транспортные процессы на поверхности электродов, обуславливающие формирование локальных участков с высокой поверхностной плотностью одинарных пластинчатых нанокристаллов  $WSe_2$ , развернутых на разные углы к поверхности. Также сформировались нановключения  $WO_3$ .

Покрyтия  $WSe_x$  с плотной структурой в аморфном или кристаллическом состоянии не обеспечивали улучшения каталитических свойств электродов. При формировании покрытий с развитой поверхностью, состоящих из нанолепестков с кристаллической слоистой структурой, на поверхности электрода возникала высокая плотность новых каталитически активных участков и, как следствие, происходило заметное увеличение катодного тока в 0,5 М  $H_2SO_4$  растворе при комнатной температуре. Наименьшее значение перенапряжения водорода для тока 10 мА/см<sup>2</sup> составляло ~63 мВ, тафелевский наклон не превышал 70 мВ.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке со стороны Министерства науки и образования РФ в рамках базовой части государственного задания на НИР и обеспечения организации проведения научных исследований.*

## Литература

1. Popczyk M., Losiewicz B., Budniok A. Effect of molybdenum powder granulation on electrochemical properties of Ni+Mo composite coatings. *Solid State Phenomena*, 2015, v.228, p.288 – 292.
2. Morales-Guio C. G., Stern L.-A., Hu X. Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, v. 43, p. 6555 – 6569.
3. Jaramillo T. F., Jørgensen K. P., Bonde J., Nielsen J. H., Hørch S., Chorkendorff I. Identification of active edge sites for electrochemical  $H_2$  evolution from  $MoS_2$  nanocatalysts. *Science*, 2007, v. 317, p. 100 – 102.
4. Le D., Rawal T.B., Rahman T.S. Single-layer  $MoS_2$  with sulfur vacancies: structure and catalytic application. *J. Phys. Chem. C*, 2014, v.118, p. 5346 – 5351.
5. Hinnemann B., Moses P. G., Bonde J., Jørgensen K. P., Nielsen J.H., Hørch S., Chorkendorff I., Nørskov J.K. Biomimetic hydrogen evolution:  $MoS_2$  nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, v. 127, p. 5308 – 5309.
6. Merki D., Fierro S., Vrabel H., Hu X. Amorphous molybdenum sulfide films as catalysts for electrochemical hydrogen production in water. *Chem. Sci.*, 2011, v. 2, p. 1262 – 1267.
7. Григорьев С.Н., Фоминский В.Ю., Неволин В.Н., Романов Р.И., Волосова М.А. Регулирование структурного состояния  $WSe_x/C$  нанопокрyтий, формируемых методом импульсного лазерного осаждения. *Перспективные материалы*, 2014, № 8, с. 31 – 41.
8. Grigoriev S.N., Fominski V.Yu., Gnedovets A.G., Romanov R.I. Experimental and numerical study of the chemical composition of  $WSe_x$  thin films obtained by pulsed laser deposition in vacuum and in a buffer gas atmosphere. *Appl. Surf. Sci.*, 2012, v. 258, p. 7000 – 7007.
9. Eapen J., Krishna R., Burchell T. D., Murty K. L. Early damage mechanisms in nuclear grade graphite under irradiation. *Mater. Res. Lett.*, 2014, v. 2, no. 1, p. 43 – 50.
10. Grigoriev S.N., Fominski V.Yu., Romanov R.I., Gnedovets A.G., Volosova M.A. Shadow masked pulsed laser deposition of  $WSe_x$  films: Experiment and modeling. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, v. 282, p. 607 – 614.
11. Pan S.W., Chen S.Y., Li C., Huang W., Lai H.K. Formation and optical properties of nanocrystalline selenium on Si substrate. *Thin Solid Films*, 2011, v. 519, p. 6102 – 6105.
12. Wang H., Kong D., Johannes P., Cha J.J., Zheng G., Yan K., Liu N., Cui Y.  $MoSe_2$  and  $WSe_2$  nanofilms with vertically aligned molecular layers on curved and rough surfaces. *Nano Lett.*, 2013, v.13, p. 3426 – 3433.
13. Zhang M., Wu J., Zhu Y., Dumcenco D.O., Hong J., Mao N., Deng S., Chen Y., Yang Y., Jin C., Chaki S.H., Huang Y.-S., Zhang J., Xie L. Two-Dimensional molybdenum tungsten diselenide alloys: photoluminescence, Raman scattering, and electrical transport. *ACS Nano*, 2014, v. 8, no. 7, p. 7130 – 7137.
14. Фоминский В.Ю., Романов Р.И., Неволин В.Н., Гнедовец А.Г. Особенности формирования тонкопленочных слоев металлооксида в газо-сенсорной структуре  $Pt/WO_x/SiC$  методом импульсного лазерного осаждения. *Перспективные материалы*, 2011, № 2, с. 5 – 12.
15. Mwakikunga B. W., Forbes A., Sideras-Haddad E., Scriba M., Manikandan E. Self assembly and properties of  $C:WO_3$  nano-platelets and  $C:VO_2/V_2O_5$  triangular capsules produced by laser solution photolysis. *Nanoscale Res. Lett.*, 2010, v. 5, p. 389 – 397.
16. Le D., Rawal T.B., Rahman T.S. Single-layer  $MoS_2$  with sulfur vacancies: structure and catalytic application. *J. Phys. Chem. C*, 2014, v.118, p. 5346 – 5351.
17. Rajeswari J., Kishore P.S., Viswanathan B., Varadarajan T.K. Facile hydrogen evolution reaction on  $WO_3$  nanorods. *Nanoscale Res. Lett.*, 2007, v.2, p. 496 – 503.

## References

1. Popczyk M., Losiewicz B., Budniok A. Effect of molybdenum powder granulation on electrochemical properties of Ni+Mo composite coatings. *Solid State Phenomena*, 2015, vol. 228, pp. 288 – 292.
2. Morales-Guio C. G., Stern L.-A., Hu X. Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, vol. 43, pp. 6555 – 6569.
3. Jaramillo T. F., Jørgensen K. P., Bonde J., Nielsen J. H., Horch S., Chorkendorff I. Identification of active edge sites for electrochemical H<sub>2</sub> evolution from MoS<sub>2</sub> nanocatalysts. *Science*, 2007, vol. 317, pp. 100 – 102.
4. Le D., Rawal T.B., Rahman T.S. Single-layer MoS<sub>2</sub> with sulfur vacancies: structure and catalytic application. *J. Phys. Chem. C*, 2014, vol. 18, pp. 46 – 5351.
5. Hinnemann B., Moses P. G., Bonde J., Jørgensen K. P., J. H. Nielsen, Horch S., Chorkendorff I., Nørskov J. K. Biomimetic hydrogen evolution: MoS<sub>2</sub> nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, vol. 27, pp. 5308 – 5309.
6. Merki D., Fierro S., Vrabel H., Hu X. Amorphous molybdenum sulfide films as catalysts for electrochemical hydrogen production in water. *Chem. Sci.*, 2011, vol. 2, pp. 1262 – 1267.
7. Grigoriev S.N., Fominski V.Yu., Nevolin V.N., Romanov R.I., Volosova M.A., Control of structure of WSe<sub>x</sub>/C nano-coatings synthesized via pulsed laser deposition. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2015, vol. 6, no. 2, pp. 143 – 150.
8. Grigoriev S.N., Fominski V.Yu., Gnedovets A.G., Romanov R.I. Experimental and numerical study of the chemical composition of WSe<sub>x</sub> thin films obtained by pulsed laser deposition in vacuum and in a buffer gas atmosphere. *Appl. Surf. Sci.*, 2012, vol. 258, pp. 7000 – 7007.
9. Eapen J., Krishna R., Burchell T. D., Murty K. L. Early damage mechanisms in nuclear grade graphite under irradiation. *Mater. Res. Lett.*, 2014, vol. 2, no. 1, pp. 43 – 50.
10. Grigoriev S.N., Fominski V.Yu., Romanov R.I., Gnedovets A.G., Volosova M.A. Shadow masked pulsed laser deposition of WSe<sub>x</sub> films: Experiment and modeling. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, vol. 282, pp. 607 – 614.
11. Pan S.W., Chen S.Y., Li C., Huang W., Lai H.K. Formation and optical properties of nanocrystalline selenium on Si substrate. *Thin Solid Films*, 2011, vol. 519, pp. 6102 – 6105.
12. Wang H., Kong D., Johanes P., Cha J.J., Zheng G., Yan K., Liu N., Cui Y. MoSe<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> nanofilms with vertically aligned molecular layers on curved and rough surfaces. *Nano Lett.*, 2013, vol. 13, pp. 3426 – 3433.
13. Zhang M., Wu J., Zhu Y., Dumcenco D.O., Hong J., Mao N., Deng S., Chen Y., Yang Y., Jin C., Chaki S.H., Huang Y.-S., Zhang J., Xie L. Two-Dimensional molybdenum tungsten diselenide alloys: photoluminescence, Raman scattering, and electrical transport. *ACS Nano*, 2014, vol. 8, no. 7, pp. 7130 – 7137.
14. Fominskii V.Yu., Romanov R.I., Nevolin V.N., Gnedovets A.G. Features of formation of metal oxide thin film layers in a gas-sensor structure Pt/WO<sub>x</sub>/SiC by means of pulsed laser deposition. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2011, vol. 2, no. 5, pp. 395 – 404.
15. Mwakikunga B. W., Forbes A., Sideras-Haddad E., Scriba M., Manikandan E. Self assembly and properties of C:WO<sub>3</sub> nano-platelets and C:VO<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> triangular capsules produced by laser solution photolysis. *Nanoscale Res. Lett.*, 2010, vol. 5, pp. 389 – 397.
16. Le D., Rawal T.B., Rahman T.S. Single-layer MoS<sub>2</sub> with sulfur vacancies: structure and catalytic application. *J. Phys. Chem. C*, 2014, vol. 118, pp. 5346 – 5351.
17. Rajeswari J., Kishore P.S., Viswanathan B., Varadarajan T.K. Facile hydrogen evolution reaction on WO<sub>3</sub> nanorods. *Nanoscale Res. Lett.*, 2007, vol. 2, pp. 496 – 503.

*Статья поступила в редакцию 17.02.2015 г.*

**Григорьев Сергей Николаевич** — Московский государственный технологический университет “Станкин” (г. Москва, 127005 Вадковский пер., 3а), доктор технических наук, профессор, ректор, заведующий кафедрой, Специалист в области разработки и создания высокотехнологических процессов нанесения покрытий различного функционального назначения. E-mail: sgrigor@stankin.ru.

**Фоминский Вячеслав Юрьевич** — Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ” (г. Москва, 115409, Каширское ш., 31), доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, специалист в области физики тонких пленок, наноструктур и пучковых технологий модифицирования поверхности. E-mail: vyfominskij@mephi.ru.



**Неволин Владимир Николаевич** — Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук (г. Москва, 119991 ГСП-1 Ленинский проспект, 53), доктор физико-математических наук, профессор, заместитель директора, специалист в области физики тонких пленок и наноструктур. E-mail: nevolin@sci.lebedev.ru.

**Романов Роман Иванович** — Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ” (г. Москва, 115409 Каширское ш., 31), кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, специалист в области импульсного лазерного осаждения тонкопленочных структур различного функционального назначения. E-mail: limro2003@mail.ru.

**Волосова Марина Александровна** — Московский государственный технологический университет “Станкин” (г. Москва, 127005 Вадковский пер., 3а), кандидат технических наук, проректор по научной работе, специалист в области разработки высокоэффективных методов получения и всестороннего исследования многофункциональных покрытий. E-mail: mvolosova@stankin.ru.

**Иржак Артемий Вадимович** — Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук (Московская обл., г. Черноголовка 142432 ул. Академика Осипьяна, 6), кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, специалист в области спектроскопии комбинационного рассеяния света. E-mail: airzhak@iptm.ru.

---

## Formation of thin catalytic $WSe_x$ layer on graphite electrodes for activation of hydrogen evolution reaction in aqueous acid

S. N. Grigoriev, V. Yu. Fominski, V. N. Nevolin, R. I. Romanov,  
M. A. Volosova, A. V. Irzhak

The possibility of obtaining new relatively inexpensive electrode materials to provide enhanced efficiency of hydrogen evolution reaction (HER) in an aqueous acid solution was investigated. For this purpose, the surface properties of cathodes made of microcrystalline graphite were modified by pulsed laser deposition of thin films  $WSe_x$ . Structure, morphology and chemical composition of the thin film coatings were varied by changing the deposition conditions and subsequent heat treatment. Compact and dense structure of the film in an amorphous and crystalline state did not result in marked positive impact on the character of the HER process, which was investigated in 0.5 M  $H_2SO_4$  solution at room temperature. Formation of thin layers consisting of nanocrystalline “petals”  $WSe_2$  caused an increase in cathodic current more than 6 times (at a voltage of  $-150$  mV), and the Tafel slope of the voltage vs. current curve was reduced by about 80 mV/dec. The conditions were determined to produce on surface of the graphite cathode high density of new catalytically active sites that formed on edges of molecular planes forming a layered structure characteristic of nanocrystals  $WSe_2$ . The conditions were determined to produce on the surface of graphite cathode the high density of new catalytically active sites which formed on edges of molecular planes forming a layered structure characteristic of nanocrystals  $WSe_2$ .

**Keywords:** transition metal chalcogenides, hydrogen, pulsed laser deposition, nanostructure, catalyst, electrochemistry.

---

**Grigoriev Sergey** — Moscow State University of Technology “STANKIN” (Vadkovskii per., 3a, Moscow 127005, Russia), DrSci, professor, rector, head of department, specialist in the design and creation of high-tech processes for deposition of coatings used for various applications. E-mail: sgrigor@stankin.ru.

**Fominski Vyacheslav** — National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute) (Kashirskoe sh., 31, Moscow 115409, Russia), Dr Sci, professor, chief researcher, specialist in the physics of thin films, nanostructures and beam surface modification technologies. E-mail: vyfominskij@mephi.ru.

**Nevolin Vladimir** — Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences (Leninskij Prospekt, 53, Moscow 119991, Russia), DrSci (PhysMath), professor, deputy director, specialist in the physics of thin films and nanostructures. E-mail: nevolin@sci.lebedev.ru.

**Romanov Roman** — National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute) (Kashirskoe sh., 31, Moscow 115409, Russia), PhD, researcher, specialists in the field of pulsed laser deposition of thin-film structures for various applications. E-mail: limpo2003@mail.ru.

**Volosova Marina** — Moscow State University of Technology “STANKIN” (Vadkovskii per., 3a, Moscow 127005, Russia), PhD, vice-rector, specialist in the field of efficient methods for obtaining and comprehensive study of multifunctional coatings. E-mail: mvolosova@stankin.ru.

**Irzhak Artemiy** — Institute of microelectronics technology and high purity materials of Russian academy of sciences (Academician Ossipyan str., Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russia), PhD, scientist, specialist in the field of Raman spectroscopy. E-mail: airzhak@iptm.ru.