

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 Mo<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>N 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 Mo<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>N та N,P-допованого відновленого оксиду графену (rGO) – V-Mo<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>N/N,P-rGO – шляхом високотемпературної обробки в інертній атмосфері композита-попередника на основі полі-5-аміноіндолу, H<sub>4</sub>PV/Mo<sub>11</sub>O<sub>40</sub> та rGO. З'ясовано, що одночасна присутність у катализаторі фаз Mo<sub>2</sub>C і Mo<sub>2</sub>N зумовлює підвищення активності V-Mo<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>N/N,P-rGO у РВВ в електролітах з різним рН порівняно з аналогом, який містить лише фазу Mo<sub>2</sub>C (V-Mo<sub>2</sub>C/N,P-rGO), що виявляється у зменшенні перенапруги виділення водню за густини струму 10 мА/см<sup>2</sup> (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, Mo<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>N, 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 реакції 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 (Mo<sub>2</sub>C, MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, MoP, Mo<sub>2</sub>N 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 безметалевих 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  $\text{Mo}_2\text{C}$  та N,P-допованого відновленого оксиду графену (rGO) – V- $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N,P-rGO}$ , з використанням як попередника нанокмпозита 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 V- $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N,P-rGO}$  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  $\text{Mo}_2\text{C}$  і  $\text{Mo}_2\text{N}$  в гібридному матеріалі отриманому піролізом попередника на основі ПАІн,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{PMo}_{12}$ ) та rGO. Враховуючи викладене, з'ясовано можливість одержання аналога V- $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N,P-rGO}$  – електрокаталізатора, який містить у своєму складі фази  $\text{Mo}_2\text{C}$  та  $\text{Mo}_2\text{N}$  одночасно (надалі позначений як V- $\text{Mo}_2\text{C},\text{Mo}_2\text{N}/\text{N,P-rGO}$ ), 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та  $\text{NaOH}$  були виготовлені з відповідних фіксаналів. Ванадійвмісну гетерополікислоту Кетгіна  $\text{PVMo}_{11}$  отримували відповідно до [22], а водну дисперсію оксиду графену (GO) – рідинно-фазовою ексфолюацією оксиду графіту, синтезованого за модифікованим методом Хаммерса [23].

Отримання нанокмпозита V- $\text{Mo}_2\text{C},\text{Mo}_2\text{N}/\text{N,P-rGO}$ . До розчину 1,26 г  $\text{PVMo}_{11}$  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 (2мг/мл) та піддавали диспергуванню (10 хв) в ультразвуковій ванні. До отриманої гомогенної дисперсії під час перемішування поступово додавали розчин 1,26 г  $\text{PVMo}_{11}$  в 10 мл дистильованої води. Спостерігалась зміна кольору вихідного слабо забарвленого розчину на чорний внаслідок полімеризації 5-аміноіндолу й утворення композита-попередника (ПАІн/ $\text{PVMo}_{11}/\text{rGO}$ ). Реакційну суміш перемішували 10 год за температури 80 °С, після чого композит-попередник виділяли на фільтрі, промивали водою та висушували 24 год за 90 °С. Надалі композит-попередник піддавали піролізу в атмосфері аргону за 900 °С (3 год) з наступною обробкою продукту карбонізації 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 год; 80 °С) для видалення з його складу можливих нестійких у кислоті фаз, що є необхідною умовою для проведення подальших електрохімічних досліджень. Отриманий V- $\text{Mo}_2\text{C},\text{Mo}_2\text{N}/\text{N,P-rGO}$  висушували у сушильній шафі за 90 °С.

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 напосовували 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 –  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  в  $3$  M NaCl). Значення потенціалів наведені стосовно оборотного водневого електрода (RHE),  $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} + 0,059\text{pH} + E^\circ_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ,  $E^\circ_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 198$  мВ. Швидкість сканування потенціалу становила  $5$  мВ/с. Перед модифікуванням GC-електрод полірували суспензіями алмазних частинок ( $1,0$  мкм) і наночастинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $0,05$  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  $\sim 1,14$   $\text{mg}/\text{cm}^2$ .

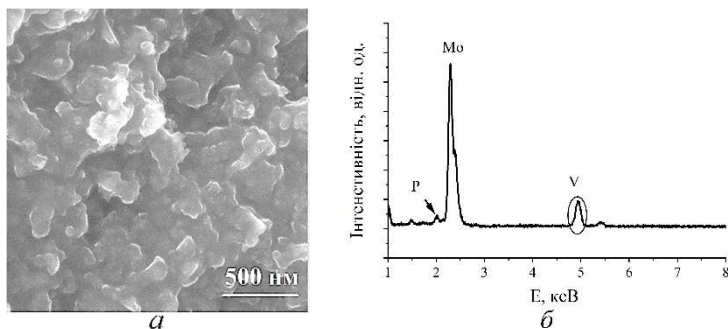
Густину струму визначали з урахуванням геометричної площі поверхні електрода. Тафелівський нахил ( $b$ ) розраховували з прямолінійних ділянок поляризаційних кривих у тафелівських координатах відповідно до рівняння

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

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

### Результати та обговорення

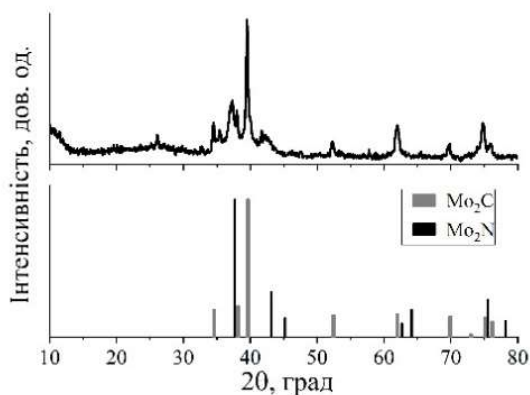
Для отримання V-Mo<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>N/N, P-rGO ми використали композит-попередник PAIn/PVMO<sub>11</sub>/rGO. Враховуючи високу окисну здатність PVMO<sub>11</sub>, яка є набагато більшою порівняно з незаміщеною PMO<sub>12</sub> [24], можна припустити, що формування попередника відбувалось внаслідок окисної полімеризації 5-аміноіндолу під дією окисника (PVMO<sub>11</sub>), 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-Mo<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>N/N, P-rGO методом СЕМ (рис. 1, а) було виявлено, що нанокompозит характеризується шаруватою морфологією, зумовленою використанням для його отримання попередника на основі rGO [20, 21]. Присутність ванадію та фосфору в композиті V-Mo<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>N/N, P-rGO була підтверджена методом EDX (рис. 1, б), що свідчить на користь здатності PVMO<sub>11</sub> 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 (*a*) та фрагмент спектра EDX (*б*) нанокompозита V-Mo<sub>2</sub>C,Mo<sub>2</sub>N/N,P-rGO.

**Fig. 1.** Typical SEM image (*a*) and fragment of the EDX spectrum (*b*) of V-Mo<sub>2</sub>C,Mo<sub>2</sub>N/N,P-rGO nanocomposite.

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



**Рис. 2.** Дифрактограми V-Mo<sub>2</sub>C,Mo<sub>2</sub>N/N,P-rGO, Mo<sub>2</sub>C (PDF 011188) та Mo<sub>2</sub>N (PDF 251368).

**Fig. 2.** Diffraction patterns of V-Mo<sub>2</sub>C,Mo<sub>2</sub>N/N,P-rGO, Mo<sub>2</sub>C (PDF 011188) and Mo<sub>2</sub>N (PDF 251368).

Очевидно, через термічну обробку композита-попередника спочатку утворюються частинки  $\text{MoO}_2$ , які надалі трансформуються у  $\text{Mo}_2\text{N}$ , внаслідок взаємодії з аміаком – продуктом деструкції азотовмісного ПАІн та у  $\text{Mo}_2\text{C}$  – на підставі карбо-термічного відновлення у взаємодії з джерелом вуглецю (враховуючи  $\text{CO}$  або  $\text{CO}_2$ ) [21]. Можливе також перетворення частини нітриду в карбід внаслідок реакції навуглицювання [26]. Можна припустити, що за використаних умов піролізу та складу попередника поряд з утворенням частинок  $\text{Mo}_2\text{C}$  і  $\text{Mo}_2\text{N}$  під час формування композита відбувається їхнє допування ванадієм *in situ*, а також допування вуглецевої матриці азотом і фосфором.

Враховуючи виявлені суттєві відмінності у фазовому складі V- $\text{Mo}_2\text{C}$ , $\text{Mo}_2\text{N}/\text{N}$ ,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 РВВ. На підставі досліджень, проведених методом вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу, було з'ясовано, що у 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для V- $\text{Mo}_2\text{C}$ , $\text{Mo}_2\text{N}/\text{N}$ ,P-rGO, порівняно з V- $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N}$ ,P-rGO, відбувається зниження величини перенапруги виділення водню у 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$  ( $\eta_{10}$ ) на ~15 мВ, зміщення в бік позитивних потенціалів потенціалу початку РВВ ( $E_{\text{onset}}$ ) на ~11 мВ та збільшення у понад 2,6 разів струмів обміну ( $j_0$ ) (рис. 3, а, б, табл.). У 1,0 М  $\text{NaOH}$  перевага V- $\text{Mo}_2\text{C}$ , $\text{Mo}_2\text{N}/\text{N}$ ,P-rGO над з V- $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N}$ ,P-rGO, як каталізатора РВВ, 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  $\eta_{10}$ .

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

Таблиця

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

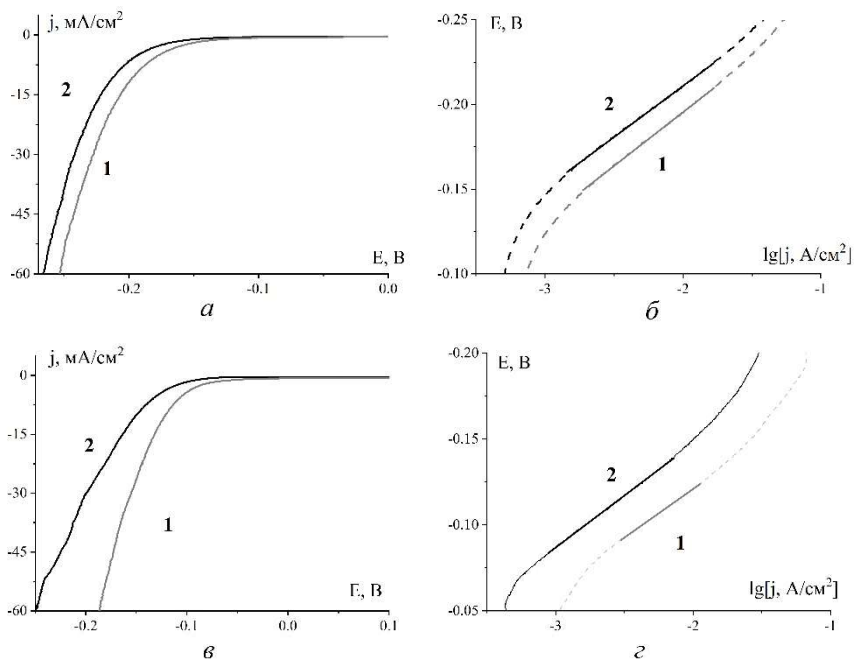
Table

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

Каталізатор	$b$ , мВ/порядок	$j_0$ , $\text{A}/\text{cm}^2$	$E_{\text{onset}}$ , мВ	$\eta_{10}$ , мВ
0,5 М $\text{H}_2\text{SO}_4$				
V- $\text{Mo}_2\text{C}$ , $\text{Mo}_2\text{N}/\text{N}$ ,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 $\text{NaOH}$				
V- $\text{Mo}_2\text{C}$ , $\text{Mo}_2\text{N}/\text{N}$ ,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- $\text{Mo}_2\text{C}$ , $\text{Mo}_2\text{N}/\text{N}$ ,P-rGO, припускаючи одночасну присутність атомів азоту та вуглецю поблизу металевого центру внаслідок тісного контакту  $\text{Mo}_2\text{N}$  з  $\text{Mo}_2\text{C}$ , що зумовлено особливостями формування такого композита. Зокрема, зазначені частинки утворюються у разі використання єдиного джерела  $\text{Mo}$ ,  $\text{N}$  і  $\text{C}$ , а також з одного проміжного продукту ( $\text{MoO}_2$ ). Електронна взаємодія між  $\text{Mo}_2\text{C}$  та  $\text{Mo}_2\text{N}$  може призвести до синергічного ефекту, що дає змогу підвищити каталітичну дію у РВВ [27, 28]. Інша причина

різної активності у РВВ розглянутих каталізаторів може бути пов'язана, на наш погляд, з різним ступенем допування ванадієм Мо-вмісних частинок в їхньому складі, оскільки допування атомами ванадію  $\text{Mo}_2\text{C}$  та  $\text{Mo}_2\text{N}$  може призводити до зміни їх електронних властивостей, які сприятливі для перебігу РВВ.



**Рис. 3.** Поляризаційні криві (а, в) і поляризаційні криві в тафельських координатах (б, д), що одержані для GC-електродів, модифікованих V-Mo<sub>2</sub>C,Mo<sub>2</sub>N/N,P-rGO – 1 та V-Mo<sub>2</sub>C/N,P-rGO [20] – 2 у 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (а, б) та 1,0 M NaOH (в, д) 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<sub>2</sub>C,Mo<sub>2</sub>N/N,P-rGO – 1 and -Mo<sub>2</sub>C/N,P-rGO [20] – 2 in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (a, b) and 1.0 M NaOH (c, d) taking into account iR correction.

Отже, шляхом піролізу композита-попередника на основі ПАІн, PVMo<sub>11</sub> та rGO одержано новий гібридний електрокаталізатор РВВ, що є N,P-допованим відновленим GO з допованими ванадієм частинками Mo<sub>2</sub>C та Mo<sub>2</sub>N (V-Mo<sub>2</sub>C,Mo<sub>2</sub>N/N,P-rGO). З'ясовано, що наявність у складі каталізатора одночасно фази Mo<sub>2</sub>C та Mo<sub>2</sub>N, які формуються у гібридному матеріалі завдяки використанню попередника на основі ПАІн, сприяє зростанню активності V-Mo<sub>2</sub>C,Mo<sub>2</sub>N/N,P-rGO в процесі виділення водню з води в електролітах з різним рН, порівняно з аналогом, що містить лише фазу Mo<sub>2</sub>C, яка виявляється у зменшенні перенапруги виділення водню за густини струму 10 mA/cm<sup>2</sup> (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  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C 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., Chakhranont 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/MoSe<sub>2</sub> 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 MoS<sub>2</sub>/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 Ni<sub>2</sub>P 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 WS<sub>2</sub> 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 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 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, Mo<sub>2</sub>C, and Mo<sub>2</sub>N 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 Mo<sub>2</sub>C/Mo<sub>2</sub>N 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 Mo<sub>2</sub>N–Mo<sub>2</sub>C 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 Mo<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>N 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 (Mo<sub>2</sub>C, MoS<sub>2</sub>, MoP, Mo<sub>2</sub>N, 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 Mo<sub>2</sub>C and N,P-doped reduced graphene oxide (rGO) using precursor based on polypyrrole, H<sub>3</sub>PVMO<sub>11</sub>O<sub>40</sub> (PVMo<sub>11</sub>) and rGO – V-Mo<sub>2</sub>C/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 Mo<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>N and N,P-doped rGO (V-Mo<sub>2</sub>C,Mo<sub>2</sub>N/N,P-rGO) by pyrolysis of composite-precursor based on poly-5-aminoindole, PVMo<sub>11</sub> and rGO. It was found that the simultaneous presence of Mo<sub>2</sub>C and Mo<sub>2</sub>N phases in the catalyst causes an increase in the activity of V-Mo<sub>2</sub>C,Mo<sub>2</sub>N/N,P-rGO in HER compared to the analogue containing only Mo<sub>2</sub>C phase (V-Mo<sub>2</sub>C/N,P-rGO), which is manifested in reduction in hydrogen evolution overpotential at a current density of 10 mA/cm<sup>2</sup> (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, Mo<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>N, vanadium doping.

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