

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.329>

<https://orcid.org/0000-0002-4950-5718>

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Arnas Naujokaitis

Molibdeno disulfido (MoS_2) ir jo heterostrukūrų sintezė bei taikymas vandens skaldymui

DAKTARO DISERTACIJA

Technologijos mokslai,
Medžiagų inžinerija (T 008)

VILNIUS 2022

Disertacija rengta 2010 – 2017 metais studijuojant doktorantūroje Vilniaus universitete ir ginama eksternu.

Mokslinis konsultantas – Dr. Arūnas Jagminas (Fizinių ir technologijos mokslų centras, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008).

Gynimo taryba:

Pirmininkė – Prof. Habil. Dr. Nerija Žurauskienė (Fizinių ir technologijos mokslų centras, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008).

Nariai:

Dr. Kristijonas Genevičius (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008).

Habil. Dr. Zenonas Jusys (Ulmo universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003).

Prof. Habil. Dr. Aivaras Kareiva (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003).

Dr. Algirdas Mekys (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008).

Disertacija ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2022 m. birželio mėn. 30 d. 13 val. Fizinių ir technologijos mokslų centro D401 auditorijoje. Adresas: Saulėtekio al. 3, Vilnius, Lietuva tel. +370852649211; el. paštas: office@ftmc.lt.

Disertaciją galima peržiūrėti Fizinių ir technologijos mokslų centro, Vilniaus universiteto bibliotekose ir VU interneto svetainėje adresu: <https://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.329>

<https://orcid.org/0000-0002-4950-5718>

VILNIUS UNIVERSITY

CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Arnas Naujokaitis

Hydrothermal synthesis of
Molybdenum disulfide (MoS₂)
heterostructures for the hydrogen
evolution from water

DOCTORAL DISSERTATION

Technology sciences,
Materials Engineering (T 008)

VILNIUS 2022

This dissertation was prepared between 2010 and 2017 while studying for PhD in Vilnius University.

Academic consultant – Dr. Arūnas Jagminas (Center for Physical Sciences and Technology, Technology sciences, Materials Engineering, T 008).

This doctoral dissertation will be defended in a public meeting of the Dissertation Defence Panel:

Chairman – Prof. Habil. Dr. Nerija Žurauskienė (Center for Physical Sciences and Technology, Technology sciences, Materials Engineering, T 008).

Members:

Dr. Kristijonas Genevičius (Vilnius University Technology sciences, Materials Engineering, T 008).

Habil. Dr. Zenonas Jusys (Ulm University, Natural Sciences, Chemistry, N 003).

Prof. Habil. Dr. Aivaras Kareiva (Vilnius University, Natural Sciences, Chemistry, N 003).

Dr. Algirdas Mekys (Vilnius University Technology sciences, Materials Engineering, T 008).

The dissertation shall be defended at a public meeting of the Dissertation Defence Panel at 1p.m. on 30th June 2022 in meeting room D401 of the Center for Physical Sciences and Technology. Address: Saulėtekio av. 3, Vilnius, Lithuania Tel. + 37052649211; e-mail: office@ftmc.lt

The text of this dissertation can be accessed at the libraries of Center for Physical Sciences and Technology and Vilnius University, as well as on the website of Vilnius University: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius

TURINYS

TURINYS.....	5
TRUMPINIŲ SĄRAŠAS.....	7
ĮŽANGA.....	8
Darbo tikslas ir uždaviniai.....	9
Mokslinis naujumas.....	9
Ginamieji teiginiai.....	10
Publikacijos disertacijos tema.....	11
Kitos mokslinės publikacijos.....	11
Pranešimai konferencijose disertacijos tema.....	14
Autoriaus indėlis.....	14
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	15
1.1. Elektrokatalizatoriai vandens skaldymui.....	15
1.2. MoS ₂ katalizatorius.....	19
1.3. MoS ₂ sintezės būdai.....	27
1.3.1. Mechaninis sluoksnių atplėšimas.....	27
1.3.2. Sluoksnių atplėšimas tirpale.....	27
1.3.3. Cheminis nusodinimas iš garų fazės (CVD).....	28
1.3.4. Hidroterminis metodas.....	29
1.4. MoS ₂ kristalinė struktūra.....	30
1.5. Elektrocheminio vandens skaldymo mechanizmai.....	32
1.6. Parametrai katalizatoriaus kokybei nusakyti.....	33
2. KATALIZATORIAUS CHARAKTERIZAVIMO METODIKOS.....	35
3. TYRIMŲ REZULTATAI.....	36
3.1. Pagrindo įtaka MoS ₂ formavimui hidrotermine sinteze.....	36
3.2 MoS ₂ /Pt hibridinių elektrodų sintezė ir charakterizavimas.....	46
3.3 Hibridnių MoS ₂ /glicinas elektrokatalizatorių sintezė ir charakterizavimas.....	53

3.4 Hibridinio elektrokatalizatoriaus $\text{Sr}_2\text{Mo}_4/\text{MoS}_2$ sintezė ir charakterizavimas	62
IŠVADOS.....	70
LITERATŪRA	71
SUMMARY	90

TRUMPINIŲ SĄRAŠAS

CO₂ – anglies dioksidas
MoS₂ – molibdeno disulfidas
H⁺ – protonai
H* – adsorbuotas vandenilio atomas
2D-TMD – dvidimensinis pereinamųjų metalų dichalkogenidas
pH – tirpalo rūgščių/šarmų pusiausvira
e⁻ – elektronas
ΔG_H – laisvoji vandenilio adsorbcijos energija
DFT – tankio funkcijos teorija
η – viršįtampis
η_a – vidinis aktyvacijos procesas ant anodo
η_c – vidinis aktyvacijos procesas ant katodo
E_{op} – darbinis potencialas vandens skaldymui
j₀ – pusiausvirinis srovės tankis
MoO₃ – molibdeno oksidas
CVD – cheminis nusodinimas iš garų fazės
Na₂MoO₄ – molibdeno druska
SEM – skenuojantis elektronų mikroskopas
TEM – peršvietimo elektronų mikroskopas
XPS – elektronų spektroskopija
XRD – Rentgeno spindulių difrakcija
UPS – ultravioletinių bangų fotoelektronų spektroskopija
E¹_{2g} – Ramano spektro moda, nusakanti sieros atomų judėjimą į priešingą pusę nei molibdeno atomai
A_{1g} – Ramano spektro moda, nusakanti sieros atomų judėjimą priešingomis kryptimis vienas kito atžvilgiu už plokštumos ribų
RGO – redukuotas grafeno oksidas

IŽANGA

Priklausomybė nuo iškastinio kuro pasaulio ekonomikoje pasireiškia kainų šuoliais, o perteklinis šio kuro naudojimas skatina oro užterštumą. Todėl, vis didėjant iškastinio kuro suvartojimui ir globaliniam atšilimui, iškyla švarios atsinaujinančios energijos poreikis. Tarp alternatyvių energijos šaltinių, vandenilio išgavimo ir panaudojimo infrastruktūros sukūrimas būtų didelis žingsnis į švarios energijos ateitį. Tad efektyvi vandenilio gamyba ir saugojimas yra pagrindiniai žingsniai siekiant sėkmingos vandenilio ekonomikos.

Natūraliai vandenilio dujos gamtoje neegzistuoja – jas reikia išskirti iš gamtinių dujų arba pasigaminti. Šiai dienai pasaulyje yra išgaunama daugiau nei 500 milijardų kubinių metrų (arba apie 45 milijonai tonų) vandenilio kasmet [1]. Tačiau net 96% vandenilio išgaunama iš angliavandenilinių šaltinių, tokių kaip natūralios dujos, nafta ar anglis. Taigi pagrindinis vandenilio gavimo būdas iki šiol yra stipriai priklausomas nuo iškastinio kuro ir visiškai nesprendžia klimato kaitos problemos, kadangi vandenilio dujų gavybos metu į aplinką yra išmetamos CO₂ dujos.

Vandens elektrolizė yra dar vienas, turintis ilgą istoriją ir besitęsiantį technologijų tobulinimą, vandenilio gavimo būdas. Jo privalumai prieš anksčiau minėtus yra gausus ir pigus atsinaujinantis šaltinis bei gamybos procesas be atliekų. Be to vandenilio degimo metu nesusidaro jokių aplinkos teršalų. Tačiau vandenilio jonų redukcija iš vandeninių tirpalų vyksta tik ant katalizatoriaus paviršiaus. Žinia, kad platina (Pt) ir platinos grupės metalai bei jų dariniai yra efektyviausi vandenilio išskyrimo iš vandens elektrokatalizatoriai nes vandenilio jonų adsorbcijos (Gibso) energija ant šių metalų yra artima nuliui. Tačiau praktinis brangiųjų metalų elektrodų panaudojimas yra apribotas didelės jų kainos. Norint sumažinti gamybos kaštus, tenka ieškoti alternatyvių medžiagų, sudarytų iš žemėje randamų gausių ir ne brangių elementų[2, 3].

Pastarajame dešimtmetyje šiuo tikslu intensyviai tiriami ir tobulinami anglies[4], pereinamųjų metalų karbidų, nitridų, fosfidų, sulfidų ir selenidų[5-9] pagrindu sukurti elektrokatalizatoriai, gebantys skaldyti vandens molekules. Viena tokių medžiagų, yra tradicinis dvidimensinis pereinamųjų metalų dichalkogenidas (2D-TMD) molibdeno disulfidas (MoS₂)[10, 11]. Jis sulaukė dėmesio ne tik todėl, kad geba katalizinti vandenį bei turi didžiausią potencialą pakeisti Pt, bet ir todėl, kad yra chemiškai stabilus, valdomos elektroninės struktūros, nesunkiai susintetinamas ir pigus, lyginant su Pt grįštais katalizatoriais[12-14]. Pereinamieji metalai turi žemas M-H ryšio energijas ir aukštą vandenilio disociacijos greitį, o tai yra geras

pagrindas vandenilio išsiskyrimo reakcijai (HER)[15]. Žinome, kad MoS₂ efektyvumas skaldyti vandens molekules pasireiškia per aktyvius jo sluoksniu kraštus, todėl norint turėti kuo daugiau aktyvių taškų svarbu parinkti tinkamą padėklą ir auginimo sąlygas. Be to, norint padidinti katalizinį aktyvumą, galima sukurti MoS₂ gardelėje defektinius taškus (laisvas jungtis, netvarkingai išdėstytus atomus, vakansijas) ir užpildyti juos kito metalo, deguonies ar azoto atomais[16, 17]. Taigi ieškojimas būdų, kaip pagerinti MoS₂ efektyvumą skaldant vandenį yra pagrindinis tikslas.

Darbo tikslas ir uždaviniai

Tyrimų tikslas buvo sukurti ir ištirti perspektyvius ir stabiliai dirbančius elektrokatalizatorius nanostruktūrizuotų molibdeno disulfido heterostruktūrų pagrindu vandenilio dujų gamybai iš vandens. Tuo tikslu buvo sprendžiami šie uždaviniai:

1. Ištirti įvairių pagrindų įtaką nanostruktūrizuotų molibdeno disulfido darinių formavimui hidroterminės sintezės keliu ir parinkti tinkamiausią stabiliam vandens skaldymui.
2. Optimizuoti nanolapelių MoS₂ sluoksnių formavimą ant laidžių paviršių hidroterminės sintezės metodu.
3. Ištirti MoS₂ nanolapelių struktūrų elektrocheminio dekoravimo Pt nanodalelėmis galimybes, savybes ir katalizinį aktyvumą.
4. Susintetinti hibridinius MoS₂ nanolapelinis sluoksnius įterpiančiam amino rūgštis ar jų fragmentus šių elektrokatalizatorių darbo stabilumo ir aktyvumo pagerinimui.

Mokslinis naujumas

Pasiūlytas unikalus (mūsų žiniomis pirmą kartą) molibdeno disulfido nanolapelių struktūrų, suformuotų hidroterminėje sintezėje ant laidaus padėklo, elektrocheminio dekoravimo platinos būdas. Tuo tikslu buvo panaudotas rūgštus elektrolitas, turintis šiek tiek chlorido ir platinos jonų, patenkančių į 0,5 M H₂SO₄ tirpalą iš Ag/AgCl, KCl, sot. palyginamojo ir Pt pagalbinio elektrodų potencialo ciklinimo metu. Šiuo būdu, Pt nanodalelės, esančios elektrolite, nusodinamos tik ant elektrochemiškai aktyvių vietų, dominuojančių MoS₂ lapelių briaunose bei defektiniuose taškuose. Pasiūlytas būdas leidžia lengvai kontroliuoti nusodinamos platinos kristalitų masę ir dydį

nanometrinėje skalėje kadangi priklauso nuo pratekėjusios krūvio kiekio. Kad pasiekti vandenilio jonų elektroredukcijos reakcijos (HER) greitį, prilygstantį reakcijai ant Pt elektrodo, pakanka nusodinti 6 mg/m² platinos.

Ištyrus įvairių pagrindų įtaką MoS₂ nanodarinių katalizatoriaus HER rūgščiame tirpale aktyvumui bei darbo stabilumui išskiriant H₂ dujas, nustatyta, kad anoduoto titano su korine anatazo-TiO₂ struktūra paviršius garantuoja puikų MoS₂ dangos nanolapelių sankabumą bei laidumą ir apsaugo nuo „nudulkėjimo“.

Siekiant sukurti ženkliai aktyvesnius ir stabiliai dirbančius HER katalizatorius be jokių tauriųjų metalų bei jų junginių, iširta įvairių priedų įtaka MoS₂ dangų, formuojamų hidroterminė sinteze iš amonio heptamolibdato ir tiurėjos tirpalų, struktūrai, sudėčiai ir kataliziniam HER reakcijos aktyvumui. Nustatyta, kad glicino amino rūgšties priedas sintezės tirpale pagerina MoS₂ nanolapelinės struktūros darbo stabilumą HER procese. Amino rūgšties vaidmuo nėra pilnai išsiaiškintas. Glicinas pakeičia produkto sudėtį – formuojasi hibridinės sudėties nanolapelinės dangos, sudarytos iš 1T-MoS₂/2H-MoS₂ fazių bei MoO₃ ir MoO₂. Tai sąlygoja defektinių struktūrų su padidintu laidumu ir aktyvių taškų kiekiu susidarymą. Daroma prielaida, kad glicino skilimo produktai stabilizuoja laidžios metalinės 1T-MoS₂ fazės perėjimą į termodinamiškai stabilesnę 2H-MoS₂ fazę.

Ginamieji teiginiai

1. MoS₂ nanolapelinės struktūros, susintetintos hidroterminiu keliu ant anoduoto titano (TiNT) padėklo, padidina tokio kompozito sankabumą, aktyvių centrų kiekį ir elektrinį laidumą, kas sąlygoja efektyvesnę elektrodo katalizinį aktyvumą.
2. Parinkus Pt nanodalelių elektro nusodinimo sąlygas ant aktyvių MoS₂ nanolapelių centrų, pakanka ~6 mg/m² Pt kad pasiekti tokio hibridinio elektrokatalizatoriaus aktyvumą artimą Pt elektrodui.
3. Glicino priedas MoS₂ hidroterminės sintezės tirpaluose įtakoja nanolapelinės struktūros sudėtį. Juose suformuotos hibridinės 1T/2H-MoS₂/MoO_x dangos yra efektyvesni ir stabilesni elektrokatalizatoriai vandenilio išskyrimui iš rūgščių vandeninių tirpalų.
4. MoS₂ hidroterminės sintezės metu amonio heptamolibdato ir tiurėjos tirpaluose su stroncio jonų priedu suformuojami hierarchinės struktūros Sr

molibdato ir Mo disulfido hibridai yra efektyvesni ir stabiliau dirbantys vandenilio jonų elektroredukcijos katalizatoriai.

Publikacijos disertacijos tema

1. Kovger J, **Naujokaitis A**, Niaura G, Juodkazyte J, Valušis G, Jagminas A. Research on Hydrothermal Decoration of TiO₂ Nanotube Films with Nanoplatelet MoS₂ Species. *Nanomaterials and Nanotechnology*. 2016;6:37.
2. Jagminas A, **Naujokaitis A**, Žalnėravičius R, Jasulaitiene V, Valušis G. Tuning the activity of nanoplatelet MoS₂-based catalyst for efficient hydrogen evolution via electrochemical decoration with Pt nanoparticles. *Applied Surface Science*. 2016;385:56-62.
3. **Naujokaitis A**, Žalnėravičius R, Arlauskas K, Pakštas V, Jagminas A. MoS₂ Nanoplatelet Arrays as a Support for Decoration with Pt Nanoparticles and its Effect on Electrochemical Water Splitting. *J Nanomater Mol Nanotechnol* 6: 1. of. 2017;8:2.
4. **Naujokaitis A**, Gaigalas P, Bittencourt C, Mickevičius S, Jagminas A. 1T/2H MoS₂/MoO₃ hybrid assemblies with glycine as highly efficient and stable electrocatalyst for water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(44):24237-45. IF 5,8; Q1.
5. Jagminas A, **Naujokaitis A**, Gaigalas P, Ramanavičius S, Kurtinaitienė M, Trusovas R. Substrate Impact on the Structure and Electrocatalyst Properties of Molybdenum Disulfide for HER from Water. *Metals*. 2020;10(9):1251.
6. Ramanavičius, S., Bittencourt, C., **Naujokaitis, A.**, Pakštas, V., Jagminas, A. Interfacing perovskite strontium molybdate to molybdenum disulfide nanoplatelets for boosting HER from water. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021, 46(27), pp. 14359–14368.

Kitos mokslinės publikacijos

1. Milda Petruleviciene, Maliha Parvin, Irena Savickaja, Gintare Gece, **Arnas Naujokaitis**, Vidas Pakstas, Jurgis Pilipavicius, Audrius Gegeckas, Gediminas Gaigalas, Jurga Juodkazyte. WO₃ coatings for photoelectrochemical synthesis of persulfate: efficiency, stability and

- applicability. *J Solid State Electrochem* (2022).
2. Remigijus Juškėnas, Saulius Balakauskas, Zenius Mockus, Stasė Kanapeckaitė, Putinas Kalinauskas, Giedrius Stalnionis, **Arnas Naujokaitis**, Algirdas Selskis, Arūnas Šetkus, Gediminas Niaura. Impact of sulfurization procedure parameters on photoelectrochemical, compositional and structural features of kesterite. *Materials Science and Engineering: B Volume 274*, December 2021, 115483.
 3. Loreta Tamasauskaite-Tamasiunaite, Yezdi Dordi, Eugenijus Norkus, Ina Stankeviciene, Aldona Jagminiene, **Arnas Naujokaitis**, Liudas Tumonis, Vytenis Buzas and Laurynas Maciulis. Electroless platinum deposition using $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ redox couple as a reducing agent. *Materials*, 2021, 14(8), 1893.
 4. A.V.Stanchik, M.S.Tivanov, I.I.Tyukhov, R.Juskenas, O.V.Korolik, V.F.Gremenok, A.M.Saad, **A.Naujokaitis**. Temperature dependence of Raman scattering in the $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films on a Ta foil substrate. *Solar Energy*. 2020;201:480-8.
 5. Tadas Paulauskas, Vaidas Pačebutas, Andrejus Geižutis, Sandra Stanionytė, Evelina Dudutienė, Martynas Skapas, **Arnas Naujokaitis**, Viktorija Strazdienė, Bronislovas Čechavičius, Mária Čaplovíčová, Viliam Vretenár, Rafał Jakieła & Arūnas Krotkus GaAs 1-x Bi x growth on Ge: anti-phase domains, ordering, and exciton localization. *Scientific reports*. 2020;10(1):1-12.
 6. Paulauskas T, Pačebutas V, Butkutė R, Čechavičius B, **Naujokaitis A**, Kamarauskas M, et al. Atomic-Resolution EDX, HAADF, and EELS Study of GaAs 1-x Bi x Alloys. *Nanoscale Research Letters*. 2020;15:1-12.
 7. Liashenko TG, Pushkarev AP, **Naujokaitis A**, Pakštas V, Franckevičius M, Zakhidov AA, et al. Suppression of Electric Field-Induced Segregation in Sky-Blue Perovskite Light-Emitting Electrochemical Cells. *Nanomaterials*. 2020;10(10):1937.
 8. Jurga Juodkazytė, Milda Petrulevičienė, Maliha Parvin, Benjaminas Šebeka, Irena Savickaja, Vidas Pakštas, **Arnas Naujokaitis**, Jonas Virkutis, Audrius Gegeckas. Activity of sol-gel derived nanocrystalline WO_3 films in photoelectrochemical generation of reactive chlorine species. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2020:114277.
 9. Drabavičius A, **Naujokaitis A**, Stalnionis G, Giraitis R, Mockus Z, Kanapeckaitė S, et al. Photoelectrochemical, Raman spectroscopy, XRD and photoluminescence study of disorder in electrochemically deposited kesterite thin film. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;824:153853.
 10. A. Balčiūnaitė, Z. Sukackienė, K. Antanavičiūtė, J. Vaičiūnienė, **A.**

- Naujokaitis, L.** Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, E. Norkus. Investigation of hydrogen generation from sodium borohydride using different cobalt catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020.
11. Liashenko TG, Cherotchenko ED, Pushkarev AP, Pakštas V, **Naujokaitis A**, Khubezhov SA, et al. Electronic structure of CsPbBr_{3-x}Cl_x perovskites: synthesis, experimental characterization, and DFT simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019;21(35):18930-8.
 12. Pushkarev AP, Korolev VI, Markina DI, Komissarenko FE, **Naujokaitis A**, Drabavičius A, et al. A few-minute synthesis of CsPbBr₃ nanolasers with a high quality factor by spraying at ambient conditions. *ACS applied materials & interfaces*. 2018;11(1):1040-8.
 13. Juodkazytė J, Šebeka B, Savickaja I, Pakštas V, **Naujokaitis A**, Grigucevičienė A. Study on charge transfer processes in thin-film heterojunction between cuprous oxide and hematite. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2018;80:56-62.
 14. G. Grincienė, M. Franckevičius, R. Kondrotas, R. Giraitis, R. Juškėnas, G. Niaura, **A. Naujokaitis**, J. Juodkazytė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė and V. Pakštas. Spray pyrolysis approach to CZTSSe thin films. Influence of solvents on film characteristics. *Semiconductor Science and Technology*. 2018;33(9):095013.
 15. Sukackienė Z, Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė L, Jasulaitienė V, Balčiūnaitė A, **Naujokaitis A**, Norkus E. Electroless deposition of CoBW coatings using morpholine borane as a reducing agent. *Thin Solid Films*. 2017;636:425-30.
 16. Grigaitis T, **Naujokaitis A**, Sabonis V, Arlauskas K. Electroluminescence from SiN_x layers doped with Ce³⁺ ions. *Thin Solid Films*. 2017;622:142-7.
 17. D. M. F. Santos, A. Balčiūnaitė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Zabielaitytė, A. Jagminienė, I. Stankevičienė, **A. Naujokaitis** and E. Norkus. AuCo/TiO₂-NTs anode catalysts for direct borohydride fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*. 2016;163(14):F1553.
 18. Juškėnas R, Niaura G, Mockus Z, Kanapeckaitė S, Giraitis R, Kondrotas R, **Naujokaitis A**, Stalnionis G, Pakštas V, Karpavičienė V. XRD studies of an electrochemically co-deposited Cu–Zn–Sn precursor and formation of a Cu₂ZnSnSe₄ absorber for thin-film solar cells. *Journal of alloys and compounds*. 2016;655:281-9.
 19. Sabonis V, **Naujokaitis A**, Arlauskas K. Wetting Properties Modification of TiO₂ Layer by Femtosecond UV Pulses. *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*. 2015;10(1).

20. Kondrotas R, Juškėnas R, **Naujokaitis A**, Selskis A, Giraitis R, Mockus Z, et al. Characterization of Cu₂ZnSnSe₄ solar cells prepared from electrochemically co-deposited Cu–Zn–Sn alloy. Solar energy materials and solar cells. 2015;132:21-8.
21. Kondrotas R, Juškėnas R, **Naujokaitis A**, Niaura G, Mockus Z, Kanapeckaitė S, et al. Investigation of selenization process of electrodeposited Cu–Zn–Sn precursor for Cu₂ZnSnSe₄ thin-film solar cells. Thin solid films. 2015;589:165-72.
22. Grigaitis T, **Naujokaitis A**, Juška G, Arlauskas K. Influence of sublayer thickness on electroluminescence from a-Si: H/SiN_x superlattice structures. Thin Solid Films. 2015;585:20-3.

Pranešimai konferencijose disertacijos tema

1. 21st International Conference on Materials and Technology. Slovenia 2013. Electrical and structural properties of solution assisted MoS₂ layers. **Arnas Naujokaitis**, Rokas Kondrotas, Kęstutis Arlauskas.
2. 11th International conference on Advanced materials & Processing. Scotland 2017. Electrochemical decoration of MoS₂ nanoplatelet arrays with Pt quantum dots for high efficient water splitting. **Arnas Naujokaitis**, Kęstutis Arlauskas, Rokas Žalneravičius, Arūnas Jagminas.

Autoriaus indėlis

Hidroterminės sintezės eksperimentus autorius atliko Fizinių ir technologijos mokslų centro Nanostruktūrų laboratorijoje. Čia sintetino ir ruošė produktų mėginius struktūros, sudėties ir katalizinių savybių tyrimams. Pats atliko visus sukurtų sluoksnių struktūros tyrimus skenuojančia elektronų mikroskopija. Kartu su kitais laboratorijos bendradarbiais atliko dangų elektrokatalizinių savybių ir stabilumo tyrimus. Apibendrino ir aprašė SEM vaizdus ir savybes. Daug laiko skyrė literatūros rinkimui ir aprašymui. Autorius pats parašė disertaciją ir santrauką.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Elektrokatalizatoriai vandens skaldymui

Elektrokatalizatorius vandens skaldymui, atsižvelgiant į fizikines ir chemines savybes, grubiai galima suskirstyti į tris grupes: a – taurusis metalas platina (Pt) – nenuginčijamas atskaitos ženklas visų kitų elektrokatalizatorių kokybei, taip pat rutenis, paladis ir jų lydiniai; b – pereinamieji metalai: geležis (Fe), kobaltas (Co), nikelis (Ni), varis (Cu), molibdenas (Mo), volframas (W) ir jų junginiai; c – nemetalai: boras (B), anglis (C), azotas (N), fosforas (P), siera (S), selenas (Se) ir jų turinčios medžiagos. Iki šių dienų dauguma jų yra susintetinti ir išbandyti vandens skaldymui.

Vandenilio išskyrimo iš vandens katalizatorius bandyta sukonstruoti geležies ir nikelio pagrindu. Šioje kryptyje Giovanni su komanda studijavo FeS nanodaleles ir jų panaudojimą elektrochemiškai suskaldyti neutralų (pH 7) vandenį[18]. Nors šios medžiagos buvo sąlyginai žemo katalizinio aktyvumo, tačiau jų aktyvumas ir struktūra išlikdavo tokia pati ir po 6 dienų. Kita mokslininkų grupė ištyrė ir nustatė, jog FeS₂ ir NiS₂ yra kataliziškai aktyvūs ir rūgštiniame tirpale[19] konstatuojant, kad FeS₂ yra geresnis katalizatorius tiek už NiS₂ rūgštiniame tirpale, tiek už FeS neutraliame vandenyje. Kitame darbe NiS₂ nanolakšteliai buvo užauginti ant anglinės plėvelės, siekiant geresnio kontakto[20]. Gauta unikali nanolapelinė struktūra, pasižyminti žemu HER viršįtampiu (243mV), ką, autorių nuomone, lėmė didelis plotas ir gebėjimas katalizinti HER reakciją. Tačiau nežiūrint kas buvo pasiekta su Fe/Ni susintetintais sulfidais, jie turi vis dar žymiai mažesnę katalizinę aktyvumą lyginant su šių dienų MoS₂ katalizatoriai. Kiti tyrimai parodė, kad CoS₂ yra pranašesnis katalizatorius skaldant vandenį tiek iš rūgštaus tiek iš neutralaus tirpalo, negu prieš tai aptarti Fe/Ni pagrindu pagaminti katalizatoriai [21]. Jin'o grupės mokslininkai susintetino trijų skirtingų morfologijų (plėvelių, nanovielučių ir mikrovielučiu) katalizatorius [22]. Sistemiskai tyrinėdami jų struktūras, aktyvumą ir stabilumą jie padarė dvi išvadas. Pirma, kad CoS₂ morfologija vaidina pagrindinę rolę ir nulemia katalizinę jo aktyvumą. Antra, kad elektrokatalizatoriaus nano struktūra skatina susidariusių dujų burbulų pasišalinimą nuo paviršiaus, kas sąlygoja elektrodo stabilumą. Vienas geriausių katalizatorių buvo gautas CoS₂ nanolakštelius užauginus ant grafeno ir juos sukombonavus su anglies nanovamzdeliais [23]. Toks hibridinis katalizatorius pasižymėjo dideliu paviršiaus plotu ir aukštu elektriniu laidumu. Pastebėta, kad amorfinis CoS₂

taip pat yra neblogas HER katalizatorius neutraliame vandenyje [24], tačiau rūginiame yra nestabilus, o šarminiame - visai neaktyvus.

Siera ir selenas yra IV A grupės elementai, todėl panašūs savo elektronine struktūra: abu turi po 6 elektronus išoriniame sluoksnyje ir panašius oksidacijos laipsnius, kas dažnai lemia medžiagų, sudarytų iš šių atomų, chemines savybes. Tai leidžia manyti, kad metalų selenidai taipogi bus panašūs katalizatoriai vandens skaldymo reakcijai, kaip ir metalų sulfidai. Tačiau yra ir skirtumų: metalinės savybės Se yra stipresnės negu S, o tai lemia geresnį elektrinį laidumą. Be to Se atomo radiusas yra didesnis ir jonizacijos energija mažesnė. MoSe_2 ir WSe_2 kristalinė struktūra labai panaši į MoS_2 . Jų monosluoksniai, veikiami Van der Valso jėgų, išsidėsto plokštumose taip, kad lieka tik maža dalis aktyvių kraštų vandens skaldymui. Norint gauti kuo daugiau aktyvių kraštų, Cui's grupės mokslininkai sugalvojo ant silicio ir ant anglies pluošto padėklų užauginti statmenai orientuotus MoSe_2 ir WSe_2 nanosluoksnius [25, 26], kas sąlygojo žymiai didesnę jų katalizinę aktyvumą. Kita grupė CVD metodu nusodino WSe_2 ant volframo folijos, taip pat orientuodami juos statmenai paviršiui [27] ir gavo geresnį katalizinę aktyvumą nei neorientuoto elektrodo atveju. Be to toks elektrodas pasižymėjo didesniu stabilumu. Neblogi rezultatai gauti ir su hibridiniais, S legiruotais Mo ar W selenidų sluoksniais [28, 29]. Pastebėta, kad sieros įsiterpimas į MoSe_2 sukuria daugiau defektų ir netvarkingą struktūrą kristalo plokštumose, kas lemia didesnius sluoksnių išlinkimus ir tarp sluoksnių atstumus, o tai sąlygoja didesnę aktyvių kraštų kiekį. Taigi dar kartą buvo įrodyta, kad didžiausią įtaką vandens skaldymui turi aktyvių kraštų kiekis katalizatoriaus sluoksnyje, ką patvirtino ir teoriniai skaičiavimai [30]. NiSe_2 , FeS_2 , CoSe_2 turi kubinę piritito tipo arba ortorombinę makarsito tipo struktūrą. Jose metalų atomai yra oktaedriškai susijungę su Se atomais. Geriausią katalizinę aktyvumą turi ir daugiausia yra tyrinėjamas CoSe_2 . Manoma, kad gerą jo katalizinę aktyvumą lemia dalinai užpildyta draustinė juosta. Skelbiama, kad suformuotos CoSe_2 nanodalelės pasižymi dar geresniu kataliziniu aktyvumu [31], o generuojama katodinė srovė siekia 100 mAcm^{-2} prie 180 mV viršįtampio. Amorfiniai CoSe sluoksniai taipogi buvo tyrinėti ir išbandyti kataliziniame vandens skaldymui. Nustatyta, kad jų katodinės srovės visa eile nusileidžia kristaliniams sluoksniams [32].

Be tauriųjų metalų, ar jais hibridizuotų HER elektrokatalizatorių, praėjusiam dešimtmetyje daug tyrinėti ir pereinamųjų metalų (Ni, V, Mo, Fe, Cr ir W) karbidai. Dar 1973 metais buvo nustatyta jog metalų elektronų d orbitalės hibridizuojasi su anglies elektronų s ir p

orbitalėmis, kas sukelia d orbitalės metale išsiplėtimą ir taip suteikia panašias į Pt charakteristikas [33-35]. Daugiausia dėmesio tarp minėtų metalų karbidų susilaukė W_2C ir Mo_2C junginiai [36, 37]. Tačiau tiek ant pastarųjų, tiek ant prieš tai minėtų metalų vandenilio ryšio energija (ΔGH^*) yra tokia maža, kad vandenilio desorbcija yra labai ribota [35, 38]. Kitais žodžiais tariant, metalo elektroninė struktūra, susijungus su karbidu, turi būti optimizuota; tą patvirtina ir DFT skaičiavimai, tačiau universalus metodo, kaip tą realizuoti praktikoje, kol kas nėra. Kita problema - karbidai dažniausiai sintetinami anglies praturtintoje aplinkoje. To pasėkoje ant elektrodo paviršiaus susiformuoja nereikalingi anglies atomai, kurie blokuoja tiesioginį kontaktą su kataliziškai aktyviais taškais [39, 40]. Vienas iš anglies atomų pašalinimo būdų yra paviršinės anglies sudeginimas deguonies plazma [41].

Metalų nitridai, kaip ir metalų karbidai, turi hibridizuotą metalo elektronų d orbitale, kas leidžia jiems savo elektronine struktūra būti panašioms į tauriuosius metalus (Pd ar Pt) [42]. Be to, dėl mažo azoto atomo radiuso tokiuose junginiuose metalo atomai susipakuoja arčiau vienas kito, kas sąlygoja geresnę elektrinę laidumą [43]. Iki šiol yra išbandyta daugybė pereinamųjų metalų junginių su azotu. Tiek vieno metalo pagrindu (Ni_3N , Co_xN , Fe_xN , MoN , WN ..[44-48]); tiek dviejų ($NiCoN$, Ni_3FeN , $CoFeN$, $CoMoN$, $NiMoN$..[49-53]). Kai kurie iš jų pasižymėjo katalizinėmis savybėmis artimomis platinai. Pavyzdžiui, Song'o grupė paskelbė sukūrę hibridinius Ni_3N/Ni katalizatorius ant Ni korėtos struktūros. Jų katalizinės savybės prilygo platinai: neutraliame tirpale (pH=7) užteko tik 19 mV viršįtampio, o šarminiame tirpale (pH=14) - tik 12 mV, kad pasiektų 10 mAcm^{-2} srovės tankį [54]. Kita mokslininkų grupė susintetino $NiMoN$ junginį ir su 22 mV viršįtampiu pasiekė 10 mAcm^{-2} HER reakcijos greitį [55]. Taigi pereinamųjų metalų nitridai atrodo yra viena daugiausiai žadančių, be tauriųjų metalų ateities elektrokatalizatorių vandens skaldymui. Tačiau sintetinimo procedūros daugelio tokių junginių yra gana sudėtingos, turi keletą pakopų ir užima daug laiko. Analogų sintezės technologijos, matyt, bus sekančio dešimtmečio aktualija.

Pereinamųjų metalų fosfidai turi panašias fizines savybes, kaip ir šių metalų karbidai, nitridai, boridai ir silicidai. Jie pasižymi puikiomis mechaninėmis savybėmis, cheminiu atsparumu ir geru elektriniu laidumu. Skirtingai nuo karbidų ir nitridų su pakankamai paprastomis struktūromis (centruota kubinė, heksagoninė..), fosfidų struktūra yra sudaryta iš didelių fosforo atomų trikampių prizmių. Tokia prizmių blokų sistema yra artima sulfidų klasei, tačiau skirtingai nei sulfidai, jie turi labiau izotropinę kristalinę

struktūrą[56]. Labiausiai tyrinėjami yra Ni, Fe, Co, Mo ir W fosfidai [57-59]. Lyginant su jau išvardintų metalų atomais, fosforo atomai turi didesnę elektroneigiamumą, kas reiškia, jog jie pasiima elektronus iš metalo atomų. Dėl to teigiami protonai kaupiasi aplink fosforo atomą, kas palanku vandens skaldymo reakcijai [60, 61]. Rašoma, kad per didelis fosforo kiekis gali sąlygoti elektronų delokalizaciją aplink atomus ir taip sumažinti katalizatoriaus laidumą, apribojant krūvio pernašą vandenilio atskyrimo reakcijoje [62, 63]. Todėl tinkamas metalų ir fosforo santykio pasirinkimas yra labai svarbus.

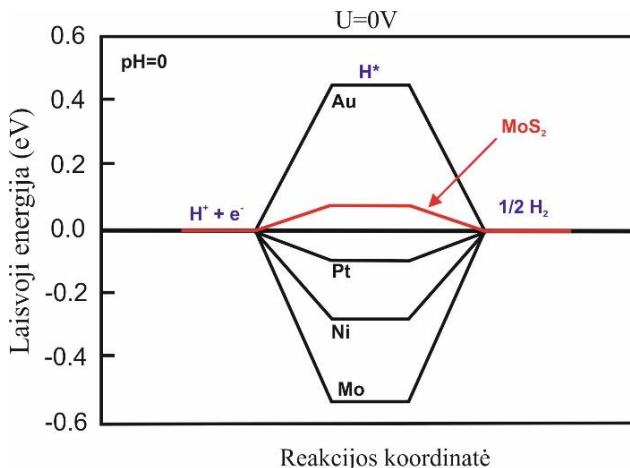
WS₂ dėl kristalinės struktūros panašumo į MoS₂ taipogi susilaukia nemažai dėmesio. Atlikta nemažai sėkmingų darbų, kad įsitikinti, jog WS₂ yra tinkamas elektrokatalizatorius vandens skaldymui [64-66]. Dauguma šių darbų atlikta fokusuojantis į kontroliuojamą WS₂ morfologiją: nanosluoksniai [66], nanolakšteliai [67], nanojuostelės [68]. Vienas iš jų, monosluoksnių atplėšimas tirpale, įterpiant Li jonus. Taip atplėšti monosluoksniai pasižymi didele koncentracija metaline 1T faze, kuri, kaip įrodyta, yra svarbus faktorius didinant WS₂ nanosluoksnių katalizinį aktyvumą. Be to, įtempimų sąlygotas gardelės iškraipymas, manoma, taipogi įtakoja vandenilio atskyrimą iš vandens molekulės. Taipogi atlikta daug bandymų formuojant hibridinius metalinės fazės WS₂ ir grafeno oksido (GO) sluoksnius [69]. Nors tokia hibridizacija ir padidina katalizinį aktyvumą, bet iki šiol niekas neištyrė koks mechanizmas tai lemia. Manoma, jog tai galėtų būti susiję su oksidacijos laipsnio kitimu katalizinėje medžiagoje.

Nors elektrokatalizatorių įvairovė yra didelė, tačiau didžiausias dėmesys pastarąjį dešimtmetį buvo skirtas pereinamųjų metalų dichalkogenidais grįstoms struktūroms, kurios katalizina vandenilio jonų redukciją rūgščiuose vandens tirpaluose[70-72]. Tyrimai šį efektą sieja su sparčia elektronų pernaša nuo katodo iki protono per susidarančias hibridines jungtis tarp metalo ir adsorbuoto vandenilio[73]. Nustatyta, kad pereinamųjų metalų Fe, Ni, Co, Cu, Mo kompleksai su organiniais Se ar S ligandais gali sudaryti metalinį ryšį su protonais ir sėkmingai katalizinti HER reakciją[74-77]. Tačiau 2016m. Grapperhaus su bendraautoriais parodė, kad HER reakcija gali vykti ir tradiciniu metalo-hidrido jungties susidarymo keliu[78, 79]. 2017 metų medžiagų duomenų bazėje identifikuota per 1000 MoS₂ ir MoSe₂ nanolapelių struktūrų[80]. Tyrimų gausą lėmė ypač greitas krūvininkų transportas šių puslaidininkių monosluoksnių plokštumose[81] bei katalizinės lapelių briaunų savybės efektyviam vandenilio išskyrimui iš vandens[64, 82, 83]. Nustatyta, kad prijungiant prie S ar Se atomų įvairias funkcines grupes

nanolapelinėse Mo dichalkogenidų struktūrose galima pakeisti jų heksagoninę 2H struktūrą į oktaedrinę 1T ir taip užtikrinti efektyvesnę HER reakciją [84, 85]. Kalatizinis 1T-MoS₂ ir 1T-MoSe₂ aktyvumas yra kelis šimtus kartų didesni negu heksagoninės simetrijos dariniuose [86, 87]. Literatūros analizė leidžia daryti išvadą, kad gausūs tyrimai funkcionalizuojant MoS₂ ir MoSe₂ nanostruktūras jų defektiniuose taškuose organiniais ligandais, kitų metalų atomais ar anglies dariniais išlieka aktualūs ir šiuo metu. [88-92]. Mūsų darbe daug dėmesio buvo skirta MoS₂ hibridinių 2D struktūrų hidroterminai sintezei ir tokių elektrodų struktūrų bei katalizinių savybių tyrimams. Pagrindinis tikslas – sukurti efektyvius ir stabiliai dirbančius vandenilio jonų katalizatorius.

1.2. MoS₂ katalizatorius.

Molibdeno disulfidą, kaip katalizatorių vandens skaldymui mėginta tyrinėti jau 1970 metais [93]. Rezultatas buvo neigiamas tad ilgam laikui šios idėjos buvo atsisakyta. Tačiau 2005 metais Hinnemann'as su grupe atrado, jog MoS₂ sluoksnyje yra aktyvūs būtent Mo kraštai ir jie nulemia elektrodo katalizinį aktyvumą [94]. Mokslininkų skaičiavimai parodė, jog vandenilio atomų laisva ryšio energija ant MoS₂ kraštų labai artima Pt (1 pav.), o tai leidžia daryti prielaidą, kad MoS₂ gali būti geras katalizatorius vandens skaldymui. Tas eksperimentiškai buvo įrodyta paruošus skirtingo dydžio MoS₂ nanodalelių su dominuojančiais Mo kraštais elektrodus [95]. Nepaisant to, pagrindinis MoS₂ trūkumas yra aktyvių taškų trūkumas, kuris labai sumažina HER efektyvumą [96]. Matavimai parodė, jog nano-MoS₂ darinių katalizinį aktyvumą labiau lemia aktyvių kraštų skaičius, nei aktyvių taškų bendras plotas. Tad be katalizatoriaus elektrodo medžiagos parinkimo, labai svarbus ir aktyvių taškų kiekis, ant kurių vyksta vandenilio išsiskyrimas. Einant tuo keliu buvo apskaičiuota laisvoji vandenilio ryšio energija MoS₂ aktyviems taškams ($\Delta G_{H^+} \sim 0,1 eV$), o vėliau patvirtinta ir eksperimentais [94, 97]. Nuo tada labai pagausėjo tyrimų, siekiančių padidinti MoS₂ nanosluoksnių aktyvių taškų skaičių kombinuojant tiek teorinius skaičiavimus, tiek eksperimentinius rezultatus [98, 99].



1 pav. Paskaičiuota vandenilio jonų laisvosios ryšio energijos diagrama įvairiems metalams, ir MoS₂ [94]

Supratus, kad MoS₂ yra tinkamas elektrokatalizatorius vandens skaldymui, buvo pradėta ieškoti, kaip priversti MoS₂ pagrindu pagamintus elektrodus dirbti efektyviau ir užtikrinti jų stabilumą. Tokius tyrimus galima išskaidyti į tris grupes:

- 1) siekiamybė padidinti aktyvių taškų skaičių, bei pagerinti jų kontaktą su vandenilio jonais atkaitinimo, mechaninės deformacijos, legiravimo ar cheminės desulfurizacijos keliu;
- 2) savaiminio elektrinio laidumo padidinimas, siekiant įterpti kitų medžiagų atomus arba sujungti MoS₂ sluoksnius su laidžiomis struktūromis, tokiomis kaip anglies nanovamzdeliai, grafenas, ar metalų putas, bei parenkant laidžius padėklus;
- 3) aktyvavimas bazinės MoS₂ plokštumos chemiškai arba plazminiu būdu išdininant sluoksnio paviršių, kitas kelias yra prekursoriaus sudėties parinkimas.

Apskritai manoma, kad 2H-MoS₂ nanolapelių paviršius, yra inertiškas vandenilio jonų elektroredukcijos procese. Tai įrodyta tiek eksperimentais, tiek skaičiavimais. Kartu nustatyta, jog egzistuoja įvairūs defektai ir didelis sieros vakansijų tankis tiek mechaniškai atplėštuose tiek chemiškai susintetintuose 2H-MoS₂ sluoksniuose [100-102]. Nors didžioji dauguma darbų paskelbta apie aktyvių MoS₂ kraštų skaičiaus padidinimą ir optimizavimą, tačiau yra darbų, skirtų molibdeno disulfido nanopapelių struktūrų paviršiaus katalizinio aktyvumo tyrimams ir iniciavimui. Pirmą, Lin ir Kuo grupė skaičiavimais įrodė, kad MoX₂ (X=O, S, Se) medžiagų

defektiniai taškai absorbuoja vandenilio atomus ir turi tinkamas adsorbcijos energijas vandenilio atskirymui iš vandens [103]. Antra, nustatyta, kad aktyvuoti MoS₂ monosluoksnių paviršių galima sukuriant sieros vakansijas ir sudarant įtempimus [104]. Tiek teoriniai, tiek praktiniai rezultatai parodė, kad vandenilio atomas per sieros vakansiją yra tiesiogiai surišamas su atsivėrusiais Mo atomais. Manipuliuojat sieros vakansijų kiekiu ir įtempimais, atsiranda galimybė reguliuoti laisvąją vandenilio adsorbcijos energiją ir katalizinį aktyvumą [105]. Pavyzdžiui, 250 mV potencialą, sukeltantį 10 mA/cm⁻² srovės tankį galima sumažinti iki 170 mV sukuriant sluoksniuose sieros vakansijas bei įtempimus. To rezultate Tafelio polinkiai sumažėja nuo 82 mVdec⁻¹ iki 60 mVdec⁻¹. Įtempimai ir gardelės deformacija atsiranda dėl MoS₂ elastingumo kintančio kintant nano sluoksnių skaičiui. Susidarę lokalizuoti paviršiaus iškreipimai aktyvuoja iš prigimties inertinį 2H-MoS₂ paviršių ir įgalina adsorbuotis bei redukuotis vandenilio jonams. Pavyzdžiui, buvo užaugintas MoS₂ monosluoksnis ant porėto Au ir tai leido susiformuoti įtempimams, kurie sąlygojo ženkliai geresnę HER reakcijos viršįtampį ir Tafelio polinkį, atitinkamai 118 mV ir 46 mV/dec, lyginant su įprastai užauginto MoS₂ HER vertėmis [106]. Norint padidinti S vakansijų kiekį, siūloma MoS₂ sluoksnį palaikyti Ar ar H plazmos aplinkoje, o norint dalinai sumažinti S vakansijų ir defektų skaičių - atkaitinti MoS₂ sieros garų atmosferoje [107, 108].

Plazminis ėsdinimas yra plačiai paplitęs metodas sukurti S vakansijas MoS₂ bazinėje plokštumoje, o pagrindiniais plazmos šaltiniais naudojami deguonis[13, 109], argonas[104, 110] ir vandenilis[111]. Taip labai kontroliuotai galima keisti tiek MoS₂ struktūros elektronines savybes, tiek defektinius taškus, o parinkus ėsdinimo laiką galime kontroliuoti ir S vakansijų kiekį. Ilgėjant ėsdinimui, didėja S vakansijų skaičius, tačiau pasiekus S vakansijoms 12% deficitą nuo pradinio kiekio ženkliai krenta katalizinis aktyvumas[112]. Kitas plazminio ėsdinimo pritaikymas yra kraštinių defektų tokių kaip įtrūkimai sukūrimas, taip padidinant aktyvių taškų koncentraciją[13]. Tačiau šiuo būdu negalima tiksliai kontroliuoti defektų tipo ar išlaikyti MoS₂ homogenišką kristalinę struktūrą. Be to naudojant deguonies plazmą gali vykti legiravimas deguonies atomais ar susidaryti šalutiniai produktai tokie kaip MoO₂ ar MoO₃, kas vėliau apsunkina analizuojant įtaką vienos ar kitos fazės. Nors plazmos poveikis yra labai efektyvus būdas sukurti S vakansijas, tačiau ši technologija reikalauja didelių išlaidų (brangi įrangą), aukšto vakuomo, o tai limituoja gamybos apimtis.

Kitas metodas suformuoti S vakansijoms arba defektams eliminuojant S atomus iš bazinės 2H-MoS₂ plokštumos yra cheminis ėsdinimas naudojant tirpalus H₂O₂ ir NaClO[113, 114]. H₂O₂ dažniausiai naudojamas dėl savo stiprių oksidacinių savybių, o NaClO išgryninti molibdenitui, kurio pagrindinis komponentas yra MoS₂. S vakansijų kiekis kontroliuojamas keičiant ėsdinimo laiką, temperatūrą ir tirpalo koncentraciją. Mažos koncentracijos NaClO ėsdina tik MoS₂ kristalo bazinės plokštumos kraštus jei tik nėra taškinių defektų. Bet jeigu jau yra susiformavę ar suformuoti taškiniai defektai, tada ėsdinimas prasideda defektų vietose taip suformuodamas trikampio formos duobes[114]. Todėl tirpalo koncentracijos ir ėsdinamo sluoksnio pasirinkimas yra labai svarbūs faktoriai lemiantys HER aktyvumą MoS₂ pagrindu pagamintuose katalizatoriuose.

Dar vienas būdas S vakansijoms sukurti MoS₂ paviršiuje yra elektrocheminė jo desulfurizacija [115]. Keičiant desulfurizacijos potencialą, galima lengvai modifikuoti S vakancijų koncentraciją ir taip pagerinti katalizinį aktyvumą. Hidrogenizuoti S atomai iš bazinės 2H-MoS₂ plokštumos yra pašalinami kartu su H₂ dujomis taip sukuriant S vakansijas[107, 116]. Skaičiavimai ir eksperimentiniai rezultatai parodė, kad optimalią vandenilio jonų adsorbcijos energiją atitinkanti S vakansijų koncentracija yra 12-15%, kuri, beje, praktiškai sutampa su plamzninio ėsdinimo būdu gauta optimalia S vakansijų koncentracija. Tačiau desulfurizuoti MoS₂ sluoksniai dar turi būti optimizuoti efektyviai HER reakcijai, kadangi jų katalizinis aktyvumas yra ganėtinai ribotas lyginant su Pt ar Pt/C elektrodais.

Neseniai S vakansijos MoS₂ bazinėje plokštumoje buvo sukurtos taikant lazerinę abliaciją tirpale. Zhou's grupė, šiuo metodu, kelių mono sluoksnių MoS₂ kristale sukūrė 8% S vakansijų, kurios pasitarnavo kaip papildomi aktyvūs taškai efektyviai optimizuojant ΔGH^* [117].

Kitas, pastaruoju metu labai paplitęs, būdas aktyvuoti MoS₂ paviršių yra katijonų ar anionų įterpimas. Pavyzdžiui, įterpus metalų kationus dėl skirtingų jungčių ilgių ir kampų tarp Mo – S ir S – X (X = Pd, Ni, Ru, Pt) atsiranda suardyta MoS₂ struktūra ir susiformuoja naujos elektroninės būsenos padidinančios sluoksnio savaiminį laidumą, bei įtakoja vandenilio adsorbciją, o tuo pačiu ir katalizines savybes[118, 119]. Nors taurieji metalai pasižymi didžiausia įtaka kataliziniam aktyvumui, tačiau jų didelio ploto elektrodai būtų per brangūs vandenilio dujų gamybai pramoniniu lygiu. Atsižvelgiant į tai bandoma įterpti Na, Ca, Co, Ni metalų jonus į 1T-MoS₂ sluoksnius. Šiuo keliu pasisekė pasiekti 60 mV mažesnę HER viršįtampį, lyginant su viršįtampiu ant šviežiai susintetinto 1T-MoS₂ [120]. Tankio funkcijos teorijos

(DFT) skaičiavimai parodė, kad įterpiančios katijonus sumažinama vandenilio adsorbcijos laisvoji energija, o tai padidina elektrodo katalizinį efektyvumą. Kada sieros atomus pakeičia anijonai (pvz: O, P, Se) MoS₂ gardelė deformuojama, o deformuota MoS₂ kristalinė struktūra dėl elektroninės struktūros persitvarkymo ir aktyvių zonų padidėjimo gali ženkliai pagerinti katalizines savybes [121]. Pavyzdžiui, viena mokslininkų grupė įterpė Se atomus iškaitindami MoS₂ sluoksnį 800°C temperatūroje Se aplinkoje ir pasiekė 140 mV HER viršįtampį, sukuriantį 10mA/cm⁻² srovės tankį, kai tuo tarpu HER ant ne heterostruktūrizuoto MoS₂ elektrokatalizatoriaus prasidėdavo pasiekus tik 280 mV [122]. Atitinkamai nustatytos Tafelio polinkių vertės buvo 55 mV/dec ir 82 mV/dec. Vandenilio išskyrimo reakcijos pagerėjimą autoriai aiškina aktyvių kraštų zonų pagausėjimu ir sluoksnio elektrinio laidumo pagerėjimu. Visai neseniai Zhou su grupe pranešė, jog elektrocheminiu anodiniu aktyvavimo procesu jie legiravo MoS₂ sluoksnį deguonimi, kas leido ženkliai padidinti aktyvių zonų skaičių ir sumažinti vandenilio laisvąją adsorbcijos energiją[123].

Savaiminis MoS₂ katalizinis aktyvumas gali būti pagerintas ir modifikuojant tiek MoS₂ elektroninę struktūrą, tiek pačio MoS₂ fazes, kas bus parodyta mūsų viename darbe. Kaip jau minėta anksčiau, MoS₂ gali būti trijų fazių: 3R, 2H ir 1T. 2H-MoS₂ gali būti konvertuotas į 1T-MoS₂ cheminio atplėšimo būdu, panaudojant pavyzdžiui, Li⁺ tirpalą n-butyl tirpiklyje. Imersijos metu litis įsiterpia tarp MoS₂ lakštelių, kurie vėliau atskiriami ir gaunami 1T-MoS₂ mono- bei kelių nanolakštelių lopinėliai. Tokie lakšteliai buvo suformuoti ir ant grafito padėklų [82]. Ant tokio elektrokatalizatoriaus 10 mA/cm⁻² srovės tankis buvo pasiektas prie 187 mV viršįtampio, o HER reakcijos Tafelio polinkis sumažėjo nuo 110 mV/dec ant 2H-MoS₂ iki 43 mV/dec ant 1T-MoS₂. Teigiama, kad pokyčiai sietini su pokyčiais katalizinių reakcijų mechanizmuose. Pasikeitusi elektroninė struktūra MoS₂ sluoksniuose gali įtakoti katalizinį jų aktyvumo padidėjimą labiau negu padidėjęs aktyvių taškų kiekis [124]. Teigiama, jog 1T-MoS₂ nano lakštelių katalizinis aktyvumas nėra priklausomas nuo aktyvių taškų, esančių vien tik ant MoS₂ nanolapelių kraštų (kaip yra 2H-MoS₂ sluoksniuose), bet priklauso ir nuo esančių aktyvių centrų ant lapelių paviršiaus bei tarplapelinėse erdvėse [125]. Pastebėta, kad MoS₂ nanolapeliai, atskirti skirtinguose tirpikliuose pasižymi skirtingu kataliziniu aktyvumu. Pavyzdžiui, naudojant n-butyl-Li⁺ ir tetra-butyl-Li⁺ tirpalus atskirtų MoS₂ nano lakštelių išeiša o taipogi ir katalizinis aktyvumas buvo didesni, nei kad naudojant methyl-Li⁺ tirpalą [126]. Cheminio atskyrimo metodu gaunamų MoS₂ mono sluoksnių fazės ir elektroninės struktūros pakeitimai nėra griežtai apibrėžti; juos galima ir labiau

modifikuoti, siekiant gauti konkurencingą katalizatorių. DFT skaičiavimai buvo pasitelkti tikslu labiau įsigilinti į fazių transformacijas ir katalizinį 1T- bei 2H-MoS₂ sluoksnių aktyvumą. Šiais tyrimais patvirtinta, kad dėl pasikeitimų elektroninėje ir kristalinėje struktūrose, vandenilio jonų laisvoji ryšio energija yra ženkliai mažesnė 1T-MoS₂ sluoksniuose negu 2H-MoS₂, kas ir nulemia didesnę katalizinę 1T-MoS₂ lakštelių aktyvumą [127, 128]. Dauguma skaičiavimų taip pat rodo, jog 1T-MoS₂ lapelių paviršiai yra labiau aktyvūs skaldant vandenį, negu 2H-MoS₂ kraštai. Išsiaiškinta, kad 1T-MoS₂ sluoksniuose vandenilis prisiriša prie sieros ir kad laisvoji ryšio energija priklauso nuo padengimo vandeniliu, o tai reiškia, jog HER reakcija vyksta Volmerio-Heyrovskio mechanizmu [129]. Gao su bendraautorais [130] parodė, kaip galima varijuoti 1H-MoS₂ ir 2H-MoS₂ fazėmis ant redukuoto grafeno oksido (RGO) pagrindo, kuris elgiasi kaip elektronų donoras MoS₂ sluoksniui ir valdo fazių virsmus. Pažymėtina, kad 2H-MoS₂ su 50% 1T-MoS₂ hibridas demonstruoja ženkliai geresnę katalizinę aktyvumą. 10 mA/cm² vandenilio jonų redukcijos reakcijos greitis su 35mV/dec Tafelio polinkiu ant tokio hibridinio katalizatoriaus pasiekiamas kai viršįtampis pasiekia 126 mV. Tuo tarpu ant 2H-MoS₂ elektrodo toks reakcijos greitis pasiekiamas kai viršįtampis yra 350 mV o HER reakcija vyksta su ženkliai didesniu (90 mV/dec) Tafelio polinkiu. Be to, elektroninė struktūra, ištirta UPS ir XANES įranga atskleidė ženklų elektronų tankio padidėjimą prie Fermi lygmens, kas autorių nuomone ir sąlygoja aktyvacijos barjero sumažėjimą katalizinei reakcijai vykti.

Vakansijų ir deformacijų sukūrimas vienokiu ar kitokiu būdu yra pagrindiniai keliai siekiant padidinti MoS₂ kataliziškai aktyvių vietų skaičių ir taip pagerinti elektrodo efektyvumą. Šia kryptimi atlikta daug darbų ir ištirta daug skirtingų MoS₂ morfologijų: fulereno tipo nanodalelės [131], nanovamzdeliai, nanovielos [132, 133] nanoplokštelės ir nanosferos [134-136]. Pastaruoju metu labai aktyviai tyrinėjamos trijų dimensijų (3D) nanostruktūros, ant porėtų elektrodų suformuotos MoS₂ struktūros [137-141] bei hidroterminiu būdu susintetintos gėlyčių pavidalo nanolapelinės dangos [142-144]. Iš tikro, skirtingi MoS₂ sintetinimo metodai, tokie kaip hidroterminis, CVD, mechaninis ar cheminis atplėšimas, sąlygoja skirtingų nanostruktūrų suformavimą ir skirtingus defektų kiekius, kas iš dalies paaiškina ir skirtingą tokių sluoksnių katalizinę aktyvumą. Tačiau, kad ir kiek daug būtų darbų siekiant pagerinti MoS₂ katalizinę aktyvumą, tačiau vis dar nėra optimizuoto proceso, kurio dėka katalizinis aktyvumas išliktų stabilus ir aukštas (artimas Pt). O kitas iššūkis būtų perkelti tokį procesą į didesnę

mastelį. 1 lentelė apibendrina MoS₂ katalizatorių defektų tipus, sukeltus skirtingais metodais, ir jų HER aktyvumą.

Didžioji dauguma darbų yra skirta kristalinio MoS₂ katalizinių savybių pagerinimui, tačiau ir amorfinis molibdeno sulfidas (MoS_x) gali būti tinkamas katalizatorius vandens skaldymui, nors jo efektyvumas ir mažesnis negu kristalo MoS₂ [145, 146]. Dėl struktūros neapibrėžtumo, nėra lengva identifikuoti tokiose struktūrose kataliziškai aktyvius taškus ir išsiaiškinti tikslų katalizės mechanizmą. Tikėtina, jog neįsotinti S atomai amorfiniame MoS_x sluoksnyje yra panašūs ir aktyvūs S atomus kristalinio MoS₂ sluoksniu kraštuose. Tačiau amorfiniame MoS_x nevyrauja jokia kristalinė struktūra, kas leidžia manyti, jog katalizinį jo aktyvumą sukelia defektiniai taškai. Didelis pranašumas amorfinio MoS_x prieš kristalinį MoS₂ yra gamybos paprastumas ir kaina – nereikia aukštų temperatūrų, aukšto vakuumo ar itin švarios darbo vietos. Elektrocheminis [147, 148], cheminis [149] ir hidroterminis [150] metodai yra dažniausiai naudojami gauti amorfinį MoS_x sluoksnį. Hu‘s grupė nustatė ir publikavo [151], kad amorfinio MoS_x sluoksniu kataliziškai aktyvūs taškai yra MoS_{2+x} kilmės. Dar vienas privalumas prieš kristalinį yra tai, kad MoS_x yra kataliziškai aktyvus plačiame pH ruože dėl didelio tankio sieros neuždengtų fragmentų amorfinėje struktūroje [152].

1 lentelė. MoS₂ katalizatorių apdirbimas, defektų tipai ir HER aktyvumas.

Katalizatorius	Defektų sudarymo būdas	Defektų tipas	Elektrolitas	η_0 (mV)	b, mVdec ⁻¹	Stabilumas	Nuoroda
MoS ₂ /grafitas	H ₂ plazma	S vakansijos	0.5M H ₂ SO ₄	180	77	10h	[111]
MoO ₂ /MoS ₂ -P	P legiravimas	kristaliniai defektai	0.5M H ₂ SO ₄	85	50	2000 ciklų	[153]
L-MoS ₂	LAAL	S vakansijos	0.5M H ₂ SO ₄	78	48	10h	[107]
P-MoS ₂	H ₂ O ₂ esdinimas	S vakansijos	0.5M H ₂ SO ₄	131	48	12h	[113]
MoS ₂	O ₂ plazma	įtrūkimai	0.5M H ₂ SO ₄	-	171	10000 ciklų	[13]
MoS ₂	H ₂ annealing	trikampės duobės	0.5M H ₂ SO ₄	300	147	-	[13]
3D Mo ₂ C@MoS ₂	Ar plazma	S vakansijos	0.5M H ₂ SO ₄	67	37	120h	[154]
Zn@MoS ₂	Zn legiravimas	S vakansijos	0.5M H ₂ SO ₄	194	73	6h	[155]
P-MoS ₂ /G	O įterpimas	defektai	0.5M H ₂ SO ₄	200	51	500 ciklų	[156]
Mono-MoS ₂	ultragarsas	S vakansijos	0.5M H ₂ SO ₄	160	55	15h	[157]
MoS ₂ tinklelis	malūnas, ultragarsas	S vakansijos	0.5M H ₂ SO ₄	160	46	1000 ciklų	[158]
MoS ₂ NW	Mo prekursoriaus kontrolė	S vakansijos	0.5M H ₂ SO ₄	95	78	3000 ciklų	[159]

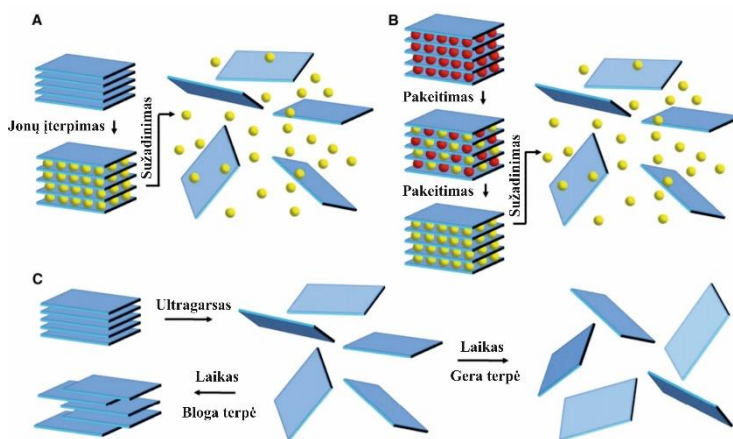
1.3. MoS₂ sintezės būdai.

1.3.1. Mechaninis sluoksnių atplėšimas

Mechaninis sluoksnių atplėšimas nuo gamtinio MoS₂ kristalo iki šiol yra vienas efektyviausių būdų paruošti švarų, kristalinį ir labai ploną vieno ar kelių monosluoksnių bandinį. Nors praktinį metodo panaudojimą apsunkina sluoksnių dydžio kontrolė ir maža išeiga, tačiau fundamentiniams tyrimams jis tinka puikiai [160]. Tuo tikslu ant MoS₂ kristalo pirmiausia yra užklijuojama lipni juosta, kuri po to atplėšiama, o su ja kartu yra atsiplėšiami ir MoS₂ mono/nano sluoksniai. Tada jie pernešami ant padėklo (dažniausiai tai būna Si/SiO₂ padėklas) ir nukrapštomai su pincetu ar tiesiog patrinant tą pačią lipnią juostelę į padėklą. Taip ant padėklo atsiduria 1, 2, ar keli MoS₂ S-Mo-S sluoksniai [161].

1.3.2. Sluoksnių atplėšimas tirpale

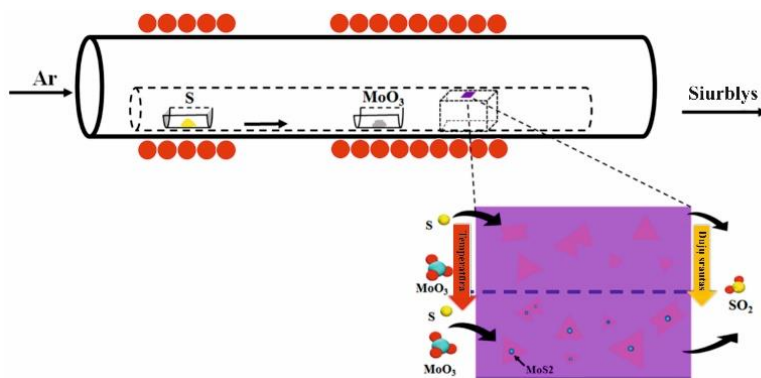
Sluoksnių atplėšimas tirpaluose skirstomas į tris grupes (2 pav.). A – kai atplėšimas pasiekiamas įterpiant kitos medžiagos jonus. Dažniausiai tam būna naudojami Li⁺ jonai. Įsiterpę jonai „išpučia“ visą sluoksnį sumažindami traukos jėgą tarp MoS₂ gretimų sluoksnių. Jei reikia sumažinti sluoksnių skaičių, naudojamas ultragarsas ar terminis šokas [162]. B – kai atplėšimas atliekamas pakeičiant jau esančios medžiagos jonus kitos medžiagos jonais [163]. Tokiu atveju įterpiami didesni jonai, kurie, kaip ir pirmuoju atveju, atskiria MoS₂ sluoksnius. C – kai sluoksniai skaldomi ultragarsu. Naudojant šį metodą reikalingas tirpiklis su tinkama paviršiaus energija, siekiant, kad nevyktų reagracija ir nusėdimas vieno sluoksnio ant kito. Atplėšimas iš skystos fazės apibūdinamas kaip sluoksnių dispersijos metodas ir naudojamas kai norima sumažinti sąveiką tarp gretimų MoS₂ sluoksnių. Tam tikslui pasitelkiami kitų medžiagų jonai, įvairūs tirpikliai, ar paviršiui aktyvios medžiagos kartu siekiant gauti didesnę išeigą ir atskirto sluoksnio kokybę [59, 162, 163].



2 pav. MoS₂ sluoksnių atplėšimo tirpale schema: A – jonų įterpimas tarp MoS₂ sluoksnių.; B – jonų pakeitimas; C – ultragarsinis atskyrimas[164].

1.3.3. Cheminis nusodinimas iš garų fazės (CVD)

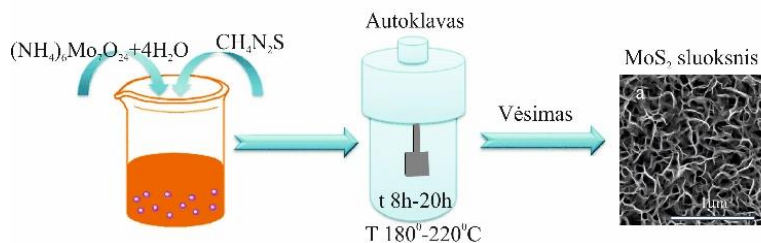
Cheminis nusodinimas iš garų fazės dažniausiai naudojamas gauti aukštos kokybės ir labai plonus (keleto monosluoksnių) MoS₂ lakštelių. Dažniausiai tam naudojami padėklai yra Si ir safyro kristalai; ant jų užgarinamas MoO₃[165] arba Mo[166] sluoksnis, kuris vėliau įsierinamas CVD metodu [165-167]. Proceso metu sierra laikoma temperatūroje, artimoje lydymosi taškui (115°C), o padėklas - gerokai aukštesnėje (450-750°C) temperatūroje(3 pav.).



3 pav. MoS₂ sluoksnio gamybos CVD metodu schema[168].

1.3.4. Hidroterminis metodas

Hidroterminis metodas (4 pav.) yra universaliausias iš visų metodų, naudojamų MoS₂ sintezei. Nors šiuo būdu sunku kontroliuoti MoS₂ sluoksnių skaičių, tačiau jis yra pigus ir nesudėtingas.

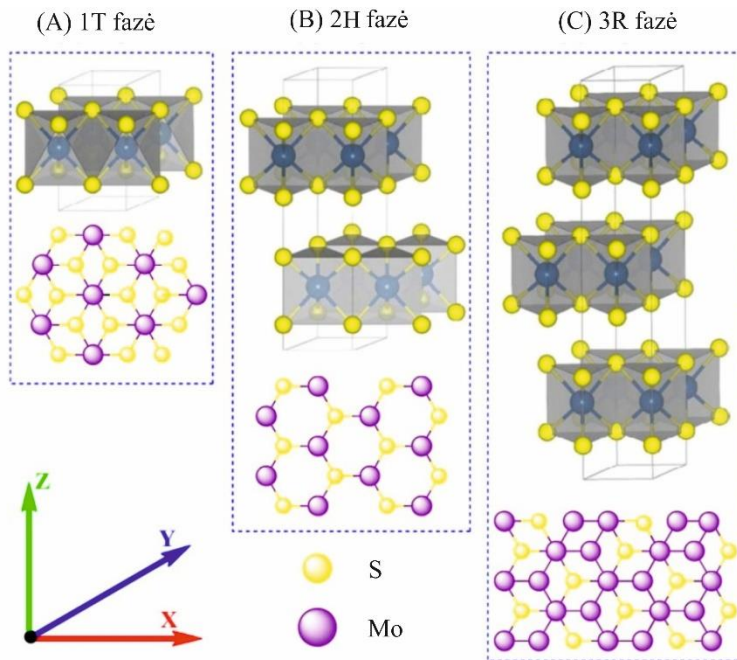


4 pav. Hidroterminio MoS₂ sluoksnio gamybos metodo schema ir jo paviršiaus SEM vaizdas.

Pagrindiniai sieros šaltiniai dažniausiai yra tiurėja ir tioacetamidas[169], o molibdeno – Na₂MoO₄ ar (NH₄)₆Mo₇O₂₄[170, 171]. Atitinkami jų kiekiai įprastai yra ištirpinami dejonizuotame vandenyje, patalpinami į plieno/teflono autoklavą ir kaitinami 180-220°C temperatūroje 5-15 val. Išimti iš autoklavo sintezės produktai yra centrifuguojami, plaunami ir džiovinami 10-12 val 60°C temperatūroje. Į autoklavą įdėjus padėklą, pavyzdžiui Mo, Si arba Ti plokštelę, ant jos jau sintezės metu nusėda MoS₂ sluoksnis, galintis katalizinti HER reakciją rūgšties tirpale[172]. Šiuo būdu ir buvo suformuoti didžioji dauguma mūsų pavyzdžių. Minimali temperatūra vykti reakcijai yra apribota tiurėjos skilimo temperatūros (180°C), o maksimali reakcijos greičio – esant didesnei nei 220°C temperatūrai MoS₂ sluoksniai labai sparčiai formuojasi ir išeina netolygūs (auga į aglomeratus). Sintzei vykstant mažiau nei 5h nesusiformuoja nanolapeliniai MoS₂ sluoksniai – lapelių iš vis nėra, arba tik užuomazgos, o tokie sluoksniai nepasižymi kristališkumu ir kataliziniu aktyvumu. Sintzei vykstant ilgiau nei 10 h sluoksniai tampa stori ir suskilinėja, o tai vėliau tampa priežastimi, kodėl jie taip greitai degraduoja (nudulka) vykstant vandenilio išsiskyrimo reakcijai ant jų paviršiaus.

1.4. MoS₂ kristalinė struktūra

Stechiometrinio kristalinio MoS₂ monosluoksniu struktūra yra sudaryta iš Mo atomų tvarkingai išsidėsčiusių plokštumoje tarp dviejų S sluoksnių 0,62 nm atstumu sujungtų su Mo atomais kovalentiniu ryšiu S-Mo-S. Šiuos atsikartojančius struktūrinius vienetus riša van der Valso (van der Waals) jėgos. Kaip ir daugelis pereinamųjų metalų dichalkogenidų MoS₂ pasižymi polimorfiškumu. Išskiriami trys pagrindiniai struktūrų tipai: 1T[173], 2H ir 3R[174], kur skaičius nurodo mažiausių sluoksnių skaičių, o raidės nusako kristalografinę struktūrą, žymimą T – trigoninė, H – heksagoninė, R – rombinė(5 pav.)

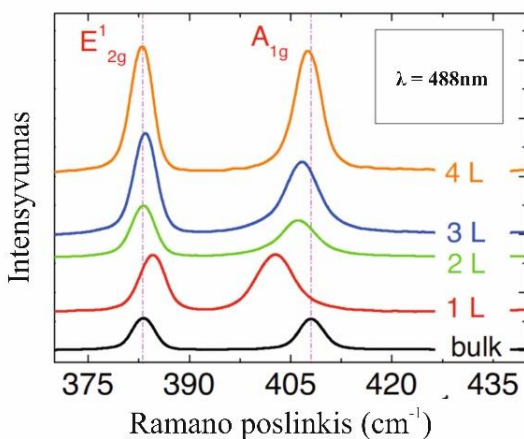


5 pav. MoS₂ kristalinės struktūros [175].

Natūraliai gamtoje MoS₂ egzistuoja 2H fazėje; dar kitaip jis vadinamas molibdenitu. Tai termodinamiškai stabili fazė, kur S-Mo-S struktūrinį vieneta sudaro du MoS₆ trigoninių prizmių sluoksniai išdėstyti heksagonine simetrija. 3R retai sutinkama fazė gamtoje ir turi tris MoS₆ sluoksnius išdėstytus rombine simetrija. 1T fazės struktūrinį vieneta sudaro vienas MoS₆ sluoksnis tik skirtingai nuo 2H ir 3R fazių, jis yra oktaedrinis. Be to, 2H-MoS₂ ar 3R-MoS₂ sluoksniai yra puslaidininkinės kilmės, o 1T-MoS₂ sluoksnis yra metalinės kilmės. 1T ir 3R molibdeno disulfido fazės esant tam tikroms

sąlygoms gali lengvai būti transformuotos į 2H fazę ir atvirkščiai: atkaitinimo, mechaninės deformacijos ar legiravimo keliu [93, 176].

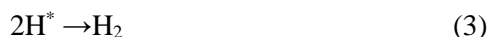
Ramano spektroskopija yra labai populiarus ir tikslus metodas nusakyti susintetintų MoS₂ sluoksnių kristalinę kokybę ir sluoksnių skaičių [177, 178]. MoS₂ turi keturias aktyvias Ramano modas: E_{1g}, E_{2g}, E_{12g}, ir A_{1g}, tačiau charakterizuoti sluoksnių užtenka pastarųjų dviejų pagrindinių (6 pav.). E_{12g} plokštuminė moda (S-Mo-S atomai yra vienoje plokštumoje), ir nusako sieros atomų judėjimą į priešingą pusę nei molibdeno atomas. A_{1g} moda atsakinga tik už sieros atomų vibracijas priešingomis kryptimis už plokštumos ribų. Esant tūrinei struktūrai E_{12g} yra ~383cm⁻¹, o A_{1g} yra ~408cm⁻¹ [179, 180]. Pereinant nuo vieno monosluoksnio iki tūrinės struktūros Van der Valso jėgos nuslopina atomų vibracijas, todėl turėtume stebėti abiejų modų pasislinkimą į trumpesnių bangų sritį (mėlynasis poslinkis). A_{1g} elgiasi, kaip ir turėtų, tačiau E_{12g} pasislenka į ilgesnių bangų sritį (raudonasis poslinkis), o tai galėtų reikšti jog tarp sluoksnių Van der Valso jėgos vaidina mažą rolę kada didėja sluoksnių skaičius. Manoma, jog tada atomų vibracijas sukelia Kolumbo sąveikos jėga tarp daugelio MoS₂ monosluoksnių [181].



6 pav. Ramano spektrai žadinant lazeriu kai $\lambda=488\text{nm}$ [179] esant vienam monosluoksniui, keliems monosluoksniams ir tūriniai struktūrai.

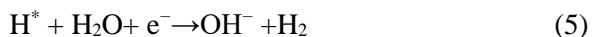
1.5. Elektrocheminio vandens skaldymo mechanizmai

Rūgščiuose vandeniniuose tirpaluose vandenio (H₂) molekulė yra generuojama redukuojant vandenilio jonus. Visuotinai sutarta, kad ant katalizatorių paviršiaus rūgštaus vandens terpėje vyksta du procesai[164, 182]. Pirmiausia protonai (H⁺), o tiksliau hidronio (H₃O⁺) jonai, adsorbuojasi ant katalizatoriaus paviršiaus ir taip suformuojami adsorbuoti vandenilio atomai (H*), kur žvaigždutė reiškia, jog vandenilio atomas yra ant aktyvaus paviršiaus taško. Šis procesas vadinamas Volmerio (Volmer) arba krūvio netekimo procesu ir apibūdinamas (1) formule. Vėliau, jau adsorbuotas vandenilio atomas (H*) jungiasi su laisvu protonu (H⁺) ir elektronu (e⁻) suformuodami vandenilio molekulę. Šis procesas vadinamas Heyrovskio (Heyrovsky) arba elektrocheminės desorbcijos procesu ir aprašomas (2) formule. Procesas kai susijungia du ant katalizatoriaus paviršiaus greta adsorbuoti protonai (H*) ir susidaro H₂ molekulė yra vadinamas Tafelio (Tafel) procesu ir aprašomas (3) formule.



Pagal Sabatiero (Sabatier)[183] principą, vandenilio jonų redukcijos kinetika stipriai priklauso nuo to, kaip sąveikauja katalizatorius su ant jo paviršiaus adsorbuotais protonais H*. Nepaisant to, koks procesas yra vyraujantis vandenilio išskyrimo metu, adsorbuoti vandenilio atomai H* visada dalyvauja procese. Todėl vandenilio laisvoji adsorbcijos energija (ΔG_{H}) yra dažnai minimas dydis nusakyti vandenilio išskyrimo katalizatoriaus tinkamumui. Šis dydis buvo apskaičiuotas iš eksperimentinių rezultatų daugeliui metalų ir junginių tankio funkcijos teorijos (DFT) pagalba[184]. Nustatyta, kad platinos atveju ΔG_{H} yra artima nuliui (palyginamojo vandenilio elektrodo potencialo RHE atžvilgiu), o Pt yra geriausias katalizatorius išskiriant elektrochemiškai vandenilį iš rūgščių tirpalų. Kai H* adsorbuoti labai stipriai prie katalizatoriaus paviršiaus, ΔG_{H} yra didelė ir teigiama. Tai labai palengvina Volmerio stadijos procesą, tačiau Heyrovskio ir Tafelio procesai yra lėti. Jeigu ΔG_{H} didelė ir neigiama, - H* ryšys su katalizatoriaus paviršiumi yra labai silpnas. Tai reiškia jog pradinis Volmerio procesas sunkiai vyksta ir lemia lėtą tolimesnių reakcijų eigą. Todėl optimalus katalizatorius turėtų turėti vandenilio adsorbcijos energiją artimą nuliui. Šarminiuose tirpaluose

katalizatoriui galioja ta pati taisyklė - vandenilio jonų adsorbcijos ant jo paviršiaus Gibso energija ΔG_H turi būti kuo žemesnė. Tačiau srovės tankio vertės šiuose tirpaluose yra dviem arba net trimis eilėmis mažesnės, nei rūgštiniuose tirpaluose. Viena to priežasčių yra skirtingas vandenilio atomo atsiskyrimo nuo elektrokatalizatoriaus paviršiaus kelias. Dėl įprastai mažos H^+ koncentracijos, procesas šarminiame tirpale prasideda nuo vandens molekulės disociacijos, kad turėti papildomų vandenilio jonų ir tik tada vyksta Volmerio bei Heyrovskio procesai atitinkamai aprašyti (4) ir (5) formulėmis. Tafelio procesas išlieka toks pat kaip ir rūgštiniuose tirpaluose:



1.6. Parametrai katalizatoriaus kokybei nusakyti

Efektyviam elektrodai užtikrinti reikia: 1) kuo mažesnės įtampos reakcijai prasidėti; 2) generuojamos didelės srovės į ploto vienetą, t.y. reakcijos greičio; 3) stabilumo, kad jis galėtų nepertraukiamai vykti HER reakcija. Elektrodo aktyvumui įvertinti įprastai atliekami cikliniai voltamperometriniai matavimai, kuriais galima nustatyti tiek viršįtampį kada prasideda vandens skaldymas, tiek srovės tankį, tiek HER reakcijos stabilumą.

Nepaisant kokioje terpėje vyksta vandens skaldymas, termodinaminis potencialas reikalingas suskaldyti vandens molekulę esant $25^\circ C$ vandens temperatūrai ir 1 bar aplinkos slėgiui, yra 1,23 V (RHE potencialo atžvilgiu). Tačiau realybėje, kad prasidėtų elektrocheminis procesas, reikia papildomos įtampos, dar kitaip vadinamos viršįtampiu (η). Šis perteklinis potencialas yra būtinas įveikti vidinius aktyvacijos barjerus atsirandančius tiek prie katodo η_c , tiek prie anodo aktyvaus paviršiaus η_a , tiek įveikti elektrolito bei kontaktų varžas η_o . Taigi darbinis potencialas (E_{op}) vandens skaldymui gali būti apibrėžtas (6) formule:

$$E_{op} = 1.23 \text{ V} + \eta_c + \eta_a + \eta_o \quad (6)$$

Iš (6) formulės matyti, jog norint turėti efektyvesnį vandens skaldymą, viršįtampio sumažinimas yra pagrindinis uždavinys. η_o gali būti sumažintas optimizuojant elektrolitinės celės sudėtį, o η_c ir η_a – parenkant didelio aktyvumo katalizatorius atitinkamai vandeniliui ir deguoniui išskirti. Siekiant mažesnių gamybos kaštų, reikia jog katalizatoriaus būtų pagamintas iš tvarių

bei žemėje gausių elementų. Be elektrodo elementų pasirinkimo, svarbus faktorius, nulemiantis reakcijos viršįtampį, yra aktyvus elektrodo plotas. Literatūros analizė rodo, kad jį galima optimizuoti elektrodo gamybos procese. Čia galima paminėti burbuliavimo efektą, kada vandens elektrolizės metu daugybė burbuliukų susidaro ant katalizatoriaus paviršiaus tuo pat metu. Kadangi jie neatsiskiria ir nepalieka katalizatoriaus vos tik atsiradę, sumažinamas efektyvus elektrodo plotas ir padidinamas reikalingas reakcijai viršįtampis. Šiai problemai spręsti buvo pasiūlyti įvairūs būdai[185].

Kitas svarbus parametras nusakyti elektrodo tinkamumą vandens skaldymui yra Tafelio polinkis. Jis parodo, kaip lengvai vyksta vandenilio išsiskyrimo reakcija ant katalizatoriaus paviršiaus ir pagal jo vertę galime nusakyti koks procesas yra vyraujantis (Vomerio, Heyrovskio ar Tafelio). Apskritai kalbant, viršįtampis yra logaritmiškai proporcingas srovės tankiui ir linijinė Tafelio grafiko dalis apsiraso Tafelio formule (7), kur b žymi Tafelio polinkį. Šis grafikas parodo srovės tankio priklausomybę nuo viršįtampio vertės.

$$\eta = a + b \log j \quad (7)$$

Iš pastarosios formulės mes galime nustatyti du svarbius parametrus: Tafelio polinkį b ir pusiausvirinį srovės tankį (j_0). Koeficientas b priklauso nuo elektrodo kataliziškumo, o j_0 apibrėžia elektrodui būdingą katalizinį aktyvumą pusiausvirinėmis sąlygomis (kada $\eta = 0$). Apibendrinant, geras katalizatorius turėtų turėti aukštą j_0 ir mažą Tafelio polinkį b .

Kadangi katalizatoriai dirba stipriai redukciniėje aplinkoje viena svarbiausių jų savybių yra stabilumas. Naudojami du metodai charakterizuoti elektrodo stabilumą. Pirmasis: matuojamas srovės kitimas laike, kai srovės tankis didesnis nei 10 mAcm^{-2} , o procesas trunka virš 400 val. Antrasis: vandenilio jonų redukcijos ciklinės voltamperogramos, užrašomos ir analizuojamos kelių tūkstančių ciklų intervale.

2. KATALIZATORIAUS CHARAKTERIZAVIMO METODIKOS

Elektroninė mikroskopija (SEM, TEM). Paviršiaus morfologija ir elementinė analizė buvo daryta su skanuojančiu elektronų mikroskopu (FEI Helios Nanolab 650) kartu su rentgeno spindulių spektrometru (Oxford instruments). Skersiniams pjūviams daryti buvo naudojamas 30 keV galio (Ga) jonų pluoštelis. Tarpplukštuminiais atstumams nanolapeliuose įvertinti buvo naudojamas peršvietimo mikroskopas (FEI Tecnaei F20). Iš SEM paviršiaus ir skerspjuvio nuotraukų mes matydavome, kaip hidroterminės sintezės sąlygos įtakoja MoS₂ nanolapelinės struktūros susidarymą paviršiuje bei MoS₂ sluoksnio storį ant pasirinkto padėklo. TEM nuotraukos padėjo atskleisti, kaip pasikeičia/nepasikeičia MoS₂ struktūros tarpplukštuminiai atstumai įvedant priemaišas.

Gautų MoS₂ ir MoS₂ hibridinių dangų kristališkumui nustatyti atlikome tyrimus su difraktometru SmartLab (Rigaku). Rentgeno difraktogramos užrašytos Bragg-Brentano skenavimo metodu 0,02° (2θ skalėje) žingsniu. Kristalinės fazės identifikuotos naudojant difrakcijos duomenų bazę PDF4+. Tai padėjo įvertinti tiek MoS₂ kristališkumą, tiek hibridiniuose dangose atsiradusias naujas kristalines fazes.

Ramano sklaidos spektroskopija. Spektrai užrašyti Renishaw spektrometru ir sužadinti 442 nm bangos ilgio kieto kūno lazeriu. Kad išvengtų pažeidimų, lazerio galia ant tiriamojo bandinio paviršiaus buvo apribota iki 0,6 mW, o spindulys sufokusuotas į 2 mm². Gauti parametrai buvo nustatyti palyginus gautus parametrus su Gauso-Lorenco (Gaussian-Lorentzian) formos komponentais. Charakterizuojant sluoksnius daugiausia dėmesio skyrėme MoS₂ modų E_{12g}, ir A_{1g} ir dėl priemaišinių atomų atsiradusių smailių analizei iš kurių galėjome įvertinti savo sluoksnių kokybę, bei atsiradusius pakitimus.

XPS. Paviršiaus cheminė sudėtis buvo tiriama naudojant rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopą VERSAPROBE PHI 5000 su monochromatine AlKα spinduliuote (λ=1.5406Å). Matavimų metu ant paviršiaus sukurtam krūviui kompensuoti buvo naudojami elektronų pluoštas (~1eV) ir Ar jonų pluoštas (≤10eV). Visos ryšio energijos sukalibruotos anglies C1s smailės prie 284,3eV atžvilgiu.

Pagrindinis ir visus kitus kokybiškai papildantis metodas buvo ciklinė voltamperimetrija. Elektrokatalizinis MoS₂ nanolapelinų dangų aktyvumas ir stabilumas buvo tiriami trijų, prijungtų prie potenciostato, elektrodų celėje.

Joje $0.5 \text{ molL}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ tirpale buvo patalpinti: darbinis elektrodas (mūsų MoS_2) ant kurio paviršiaus vyksta vandenilio išsiskyrimo reakcija (plotas 1 cm^2), palyginamasis elektrodas (dažniausiai Ag/AgCl), kurio atžvilgiu yra užduodamas potencialas darbiniam elektrodai ir apribotas potenciostato, kad juo netekėtų srovė ir pagalbinis elektrodas (Pt arba C), kuris surinkdamas krūvį uždaro grandinę. Atstumai tarp darbinio ir palyginamojo bei tarp darbinio ir pagalbinio elektrodų atitinkamai buvo 5mm ir 20mm. Eksperimentai atlikti skleidžiant potencialą (vandenilio palyginamojo elektrodo potencialo atžvilgiu) 10 mVs^{-1} greičiu nuo 50 mV iki -350 mV ir atgal nuo -350 mV iki 50mV pasirinktą ciklų skaičių. Stabilumo tyrimui buvo naudojamas pastovus potencialas ir registruojamas srovės stiprio kitimas laike. Naudotas prietaisas ZENNIUM Zahner-Electrik Gmb & Co (KG, Kronach, Germany). Prieš elektrocheminius matavimus elektrolito tirpalas visada buvo valomas H_2 dujomis 1h, kad pašalinti deguonį ir prisotinti tirpalą vandeniliu.

Elektrinė Ti/TiNT ir $\text{Ti}/\text{TiNT}-\text{MoS}_2$ sluoksnių varža buvo matuota dviejų zondų metodu, naudojant volframinis zondus, valdomus manipulatoriaus Summit 11000B-AP. Varžos vertės užrašytos analizatoriumi Keithley 4200 imant vidurkį iš 5 skirtingų vietų.

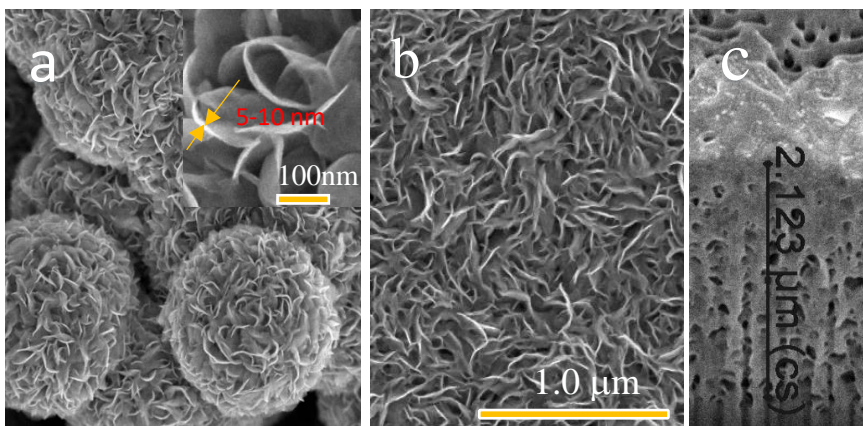
3. TYRIMŲ REZULTATAI

3.1. Pagrindo įtaka MoS_2 formavimui hidrotermine sinteze

Žinoma, kad MoS_2 katalizinis aktyvumas gali priklausyti nuo padėklo ant kurio yra užaugintas. Padėklo įtaka sluoksnių elektroninei struktūrai, kaip ir optinėms savybėms yra didesnė esant itin ploniems sluoksniams (iki keleto monosluoksnių)[186, 187]. Neseniai pastebėta, kad kontaktinė varža tarp MoS_2 ir padėklo vaidina svarbų vaidmenį katalizinam sluoksnių aktyvumui[188]. Tačiau kol kas supratimas, kaip optimizuoti katalizinį aktyvumą parenkant padėklą, yra labiau kokybinis. Manoma, kad padėklas katalizinį aktyvumą gali sąlygoti dviem būdais: a) sukurdamas tuneliavimo barjerą su MoS_2 sluoksniu, kuris sąlygoja krūvio pernašą ir įtakoja mainų srovės tankį; b) pakeičiant cheminę MoS_2 sudėtį prie padėklo paviršiaus legiruojant keletą jo mono sluoksnių difunduojančiais padėklo jonais. Pagal Schottky-Mott modelį metalo ir puslaidininkio kontaktas priklauso nuo metalo darbinės funkcijos (Φ_m) ir puslaidininkio elektroneigiamumo (χ) skirtumo, kuo jis mažesnis, tuo labiau galima tikėtis

ominio kontakto[189], o tai yra svarbu vykstant greitai krūvio pernašos reakcijai užtikrinti iš padėklo į katalizinį sluoksnį. Kadangi MoS_2 $\chi = 4.2\text{eV}$, tai mes pasirinkome metalinius, turinčius artimą darbinę funkciją Mo ($\Phi_m = 4.6\text{eV}$) ir Ti ($\Phi_m = 4.33\text{eV}$). Nelaidūs padėklai tokie kaip AlO, teflonas, Si/SiO₂ buvo pasirinkti siekiant matuoti sluoksnio varžą horizontalia kryptimi krūvininkų transporto vertinimo tikslu. MoS_2 linkęs susipakuoti sluoksniais be stipraus cheminio ryšio su padėklu, ypač savo (001) plokštumomis, kur tarp sluoksnuose vyrauja silpnos Van der Valso jėgos, kurios dažniausiai nepadedą krūvio pernašai tarp sluoksnio ir padėklo[190]. Tačiau modifikuotas padėklo paviršius, turintis daugiau nukleacinių centrų, galėtų priversti MoS_2 sluoksnį augti statmenai padėklui ir taip suformuoti stiprų ryšį. Todėl, užauginome MoS_2 ant anoduoto Ti, kuris turi nanovamzdelinę struktūrą ir suradome, kad tokie sluoksniai išsiskiria geresniu sankabumu ir geresniu elektriniu laidumu lyginant su kitais tirtais padėklais, o tai sąlygoja efektyvesnę elektrodo katalizinę aktyvumą.

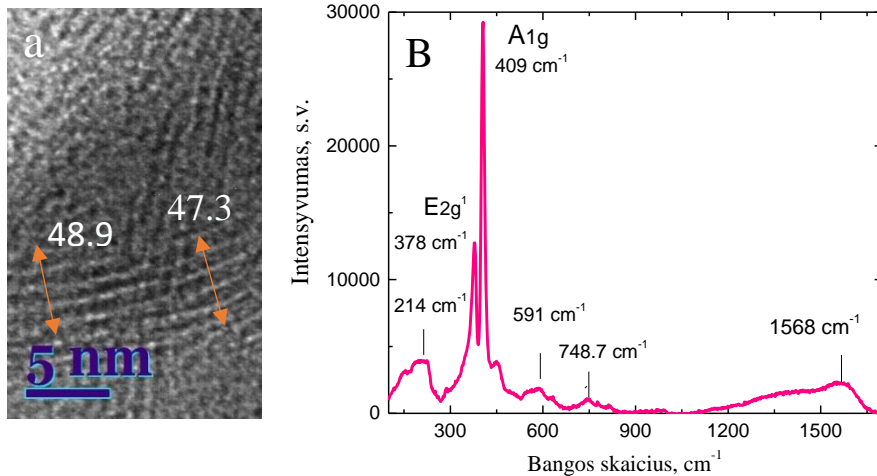
MoS_2 hidroterminėi sintezei ant įvairių padėklų buvo pasirinktas vandeninis tirpalas: $5(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, 90 tiurėjos ir 25 mmol L^{-1} anilino. Sąlygos: 220°C , trukmė - iki 10 val. Anilino teigiamas vaidmuo buvo įvardytas kitų darbuose[191, 192]. Sąlygų parinkimo motyvai aprašyti 1.3.4. skyrelyje. Paruošti elektrodai buvo ciklinami $0.5\text{ H}_2\text{SO}_4$ ir 0.25 mol L^{-1} skruzdžių rūgšties tirpale nuo $+0,05\text{V}$ iki $-0,35\text{V}$ potencialų ruože skleidžiant 10 mV s^{-1} greičiu. Kad išvengtų itin intensyvaus vandenilio skyrimosi ir pagalbinio elektrodo ardymo, potencialas buvo apribotas iki $-0,35\text{ V}$. Nustatyta, kad hidroterminės sintezės būdu suformuoti MoS_2 sluoksniai amonio molibdenito ir tiurėjos tirpaluose pasižymi nanolapeline struktūra ant įvairių padėklų. Lapelių storis vyrauja 3-10 nm intervale, o sluoksnio storis, priklausomai nuo sintezės laiko, svyruoja tarp 700-800 nm esant 5 val. ir 1,7-2,1 μm , esant 15 val. sintezių trukmėms(3.1 pav).



3.1 pav. Molibdeno disulfido, susintetinto hidrotermiškai 220 °C, 10 val. $5(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, 90 tourėjos ir 15 mmol L⁻¹ anilino tirpale (a) ir ant laidaus padėklo (b,c) produktų paviršiaus (a,b) ir lūžio (c) SEM vaizdai.

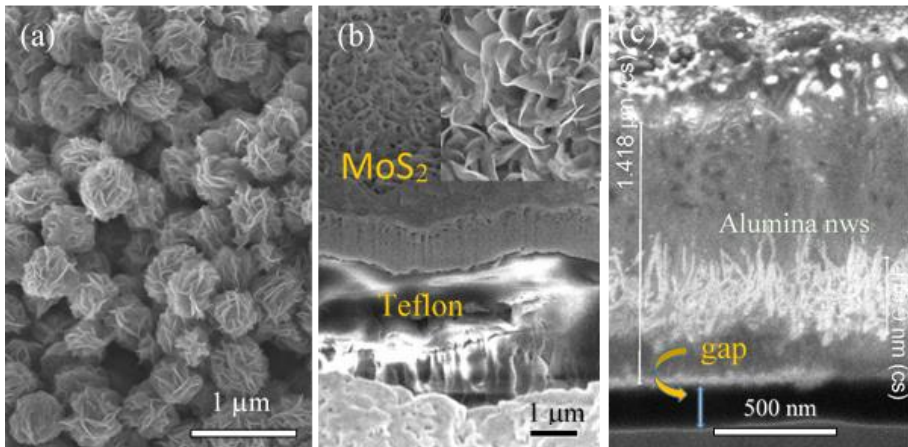
Esant trumpesnei nei 5 val. sintezei, sluoksniai yra amorfiniai, o be to, nanolapeliai pilnai nesusiformuoja (tai įtvirtinama pasinaudojus SEM nuotraukomis ir XRD tyrimais), o vykdant sintezę ilgiau nei 10 val., krenta susintetinto MoS₂ katalizinis stabilumas, dėl susidariusių aglomeratų, kurie lengvai nudulka skiriantis vandeniliui. Sintezės produktų kataliziniui stabilumui pagerinti buvo iširta įvairių priedų įtaka. Nustatyta, kad anilino priedas pagerina susintetintų MoS₂ dangų katalizinį stabilumą rūgščiame vandenyje. TEM atlikti tyrimai rodo (3.2 pav. a), kad tarp sluoksnių atstumai nanolapeliuose S-Mo-S vietoj 0,62 nm, būdingo grynam MoS₂ kristalui[193] ir 0,65 nm būdingo nanolapelinei MoS₂ struktūrai[194], padidėja kai pridedama anilino iki 0,98 nm. Tą galima paaiškinti anilino molekulių įsiterpimu sintezės metu tarp S-Mo-S sluoksnių suardant jų tvarkingą išsidėstymą. Vėliau matysime, jog anilino įsiterpimas padidina MoS₂ katalizinį aktyvumą ir pagerina tokio hibridinio elektrodo stabilumą. Efektyvesnis katalizinis aktyvumas įprastai siejamas su MoS₂ gardelės tvarkos suirimu atsirandant daugiau defektų sandūrose ir siera neprisotintose vietose[192]. Be to, amino grupės įsiterpimai padidina protonų koncentraciją MoS₂ sluoksnyje taip pagreitindami vandenilio išsiskyrimo reakciją[195]. Kad MoS₂ susintetinto su anilinu gardelėje yra gausu defektų galime matyti iš Ramano spektrų (pav. 3.2b), demonstruojančių ne tik pagrindines A_{1g} ir E_{2g}¹ modas atitinkamai ties 409 cm⁻¹ ir 378 cm⁻¹ dažnių, priskirtinas vyraujančiai MoS₂ fazei, bet ir papildomų virpesių 214, 591 ir 748,8 cm⁻¹ dažniuose, priskirtinų MoO₃ ir kitiems MoS₂ polimorfams. Virpesiai, plačiame dažnių

ruože nuo 1200 cm^{-1} iki 1650 cm^{-1} priskirtini įsiterpusioms anilino molekulių vibracijoms[196].

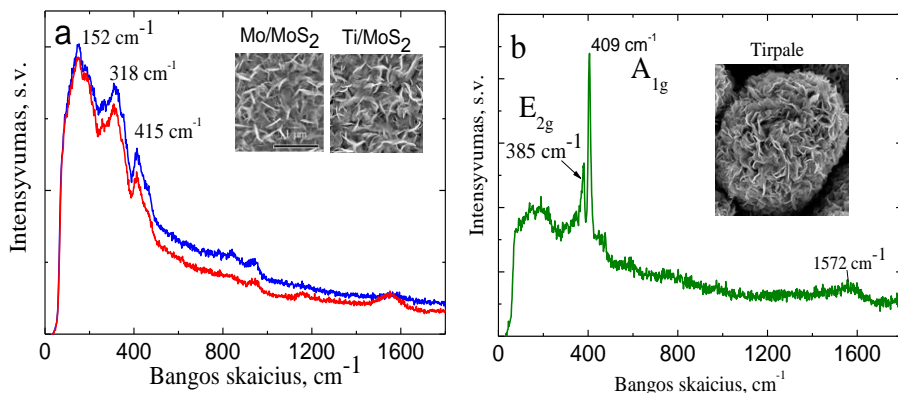


3.2 pav. MoS₂, susintetinto hidrotermiškai $5\text{ (NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, 90 tiourėjos ir 25 mmol L^{-1} anilino tirpale, peršviečiamojo elektroninio mikroskopo vaizdas (A) ir Raman (B) spektras. Sintezės temperatūra $220\text{ }^\circ\text{C}$, trukmė 10 val.

Nustatyta, kad susintetintų tose pačiose sąlygose sluoksnių morfologija yra priklausoma nuo padėklo. Ant Si plokštelės susiformuoja mažų ($<1\mu\text{m}$) MoS₂ kamuoliukų sluoksniai, sudaryti iš persipynusių nanolapelių (3.3 pav. a). Nustatyta, kad vientisa nanolapelinė struktūra, dažniausiai susiformuoja ir ant metalų, jų oksidų ir netgi teflono paviršių (3.3 pav. b). Auginant MoS₂ ant Al padėklo, pastebėtas įdomus reiškinys: AlO/MoS₂ sąlyčio riboje formuojasi Al oksido nanovielučių, statmenų pagrindui, juosta (3.3 pav. c). Ramano spektroskopijos analizė (3.4 pav.) rodo, jog ant metalinių padėklų (Mo, Ti) užauginti MoS₂ sluoksniai turi skirtingą struktūrą, nei gaunami tirpalo tūryje. Pastarieji Raman spektruose turi aiškiai išreikštas vibracines modas 409 cm^{-1} ir 385 cm^{-1} dažniuose, charakteringas grynam molibdenitui. Virpesių dažnių skirtumas tarp šių pagrindinių modų, įprastai siejamas su MoS₂ sluoksnių skaičiumi nanolapelinėje struktūroje. Nustatyta, kad MoS₂ monosluoksniu skirtumas tarp A_{1g} ir E_{2g}¹ modų yra 20 cm^{-1} [197]. Mūsų atveju gaunamo gryno MoS₂ nanolapelinio sluoksniu pagrindinių Ramano spektro modų skirtumas yra 24 cm^{-1} , kas leidžia manyti, jog gauname lapelius, sudarytus iš keleto MoS₂ monosluoksnių. Tačiau ant Ti ir Mo padėklų susintetintų MoS₂ sluoksnių Ramano spektruose matomos vibracinės modos A_{1g} ir E_{2g}¹ yra labai išplitusios ir skirtumas tarp jų yra $>90\text{ cm}^{-1}$, o tai jau yra įrodymas, jog šie sluoksniai nepasizymi aukštos kokybės kristališkumu ir juose gausu defektnių vietų[198].



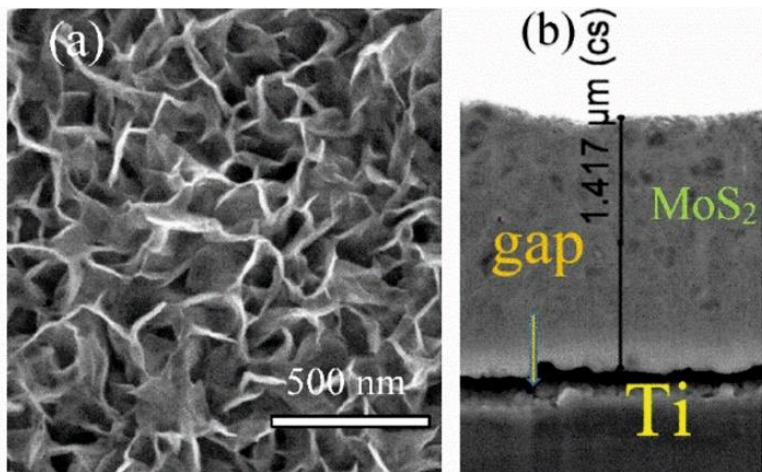
3.3 pav. Produktų, susintetintų ant Si/SiO₂ (a) ir teflono (b) paviršiaus SEM vaizdai ir ant Al paviršiaus MoS₂ dangos pjūvio (c) SEM vaizdas.



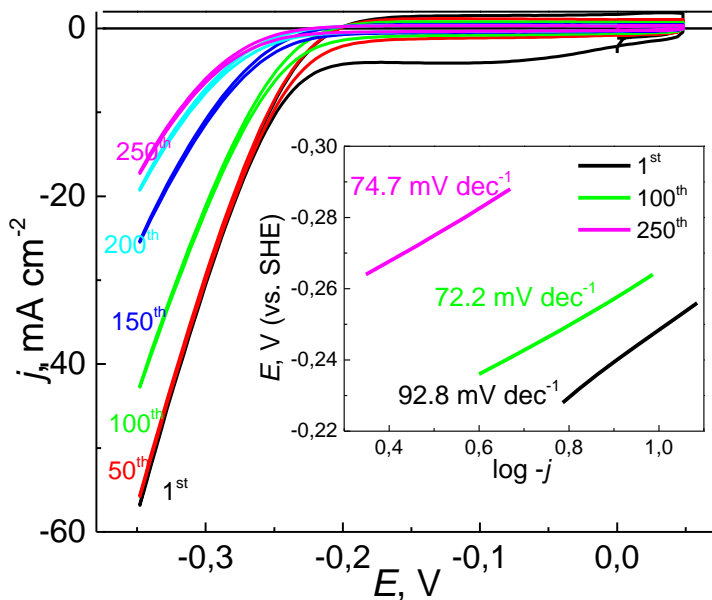
3.4 pav. Produktų, hidrotermiškai susintetintų ant Mo (a mėlynas grafikas), Ti (a raudonas grafikas) ir tirpalo tūryje (b), Raman spektrai bei SEM vaizdai intarpuose. $\lambda_{\text{zad}} = 532 \text{ nm}$.

Ant Ti padėklo auginti MoS₂ sluoksniai pasižymėjo taip pat nanolapeline morfologija (3.5a pav.), tačiau išvengti atsirandančio tarpo tarp padėklo ir sluoksnio nepavyko net ir keičiant sintezės sąlygas. Tai sąlygojo elektrodo katalizinio aktyvumo kritimą HER proceso metu (3.5b pav.), o galų gale ir visišką katalizatoriaus nudulkėjimą nuo padėklo intensyvaus vandenilio išsiskyrimo metu. Tą galime paaiškinti tuo, kad MoS₂ danga vykstant intensyviai H₂ išsiskyrimui pradeda irti dėl silpnos sąveikos su padėklu. Tai liudija MoS₂ dangos spalvos išblukimas, sluoksnio storio mažėjimas, bei tirpale atsirandančios nuosėdos.

Mes manome, kad tarpas tarp dangos ir Ti padėklo atsiranda todėl, kad reakcijos metu Ti paviršiuje susiformuoja plonas $\text{Ti}(\text{OH})_x$ sluoksnelis, kuris lemia blogą adheziją su MoS_2 sluoksniu.



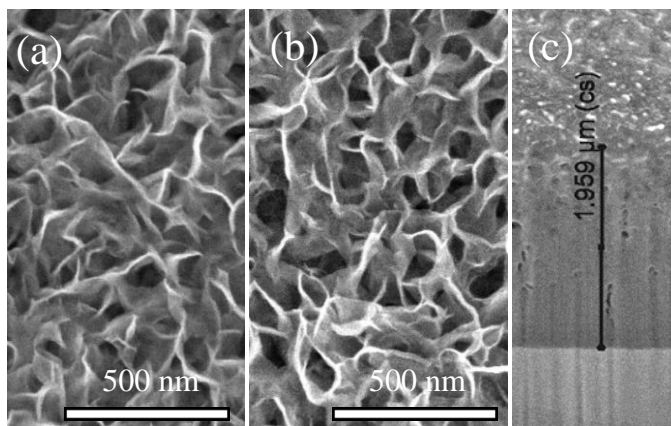
3.5a pav. MoS_2 dangos, hidrotermiškai suformuotos ant Ti pagrindo, paviršiaus (a) ir pjūvio (b) SEM vaizdai.



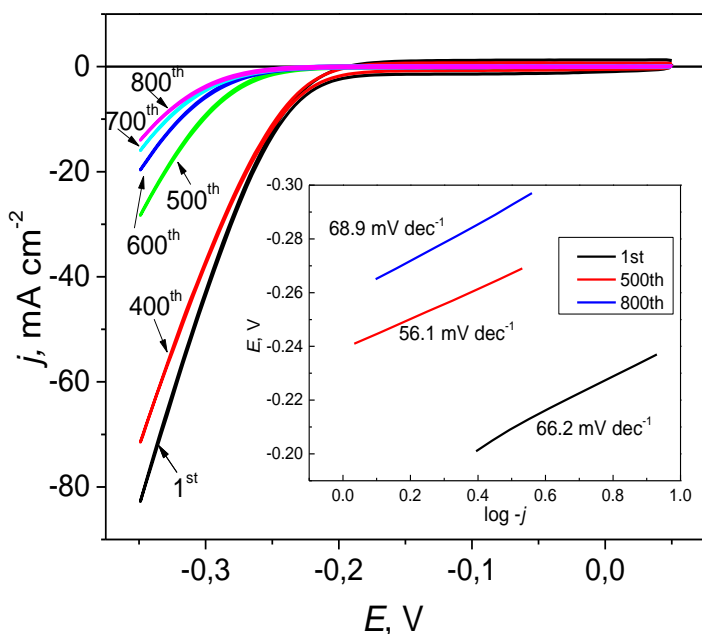
3.5b pav. MoS_2 dangos ant Ti padėklo ciklinės voltamperogramos, užrašytos nurodytam potencialo skleidimo ciklui. Intarpe – Tafelio nuolinkiai nurodytam potencialo skleidimo ciklui.

Tafelio nuolinkio, demonstruojančio vandenilio jonų redukcijos eigą, potencialo ciklinimo intervale sumažėjimą nuo 93 iki 75 mV dec⁻¹ (pav. 3.5b) taip pat galima sieti su dangos plonėjimu ir reakcijos „palengvėjimu“. Tačiau jo vertės rodo, kad vandenilio jonų redukcijos reakcija ant tokio katalizatoriaus vyksta įprastu Heyrovskio-Volmerio keliu[199], kai išsikrovimo reakcija ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- + \text{kat} = \text{kat} - \text{H} + \text{H}_2\text{O}$) greita, o rekombinacijos reakcija ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- + \text{kat} - \text{H} = \text{kat} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$) lemia H_2 išsiskyrimo greitį.

Hidroterminiu būdu sintetinant MoS₂ sluoksnius ant Mo padėklo, gavome identišką struktūrą, kaip ir ant Ti padėklo (3.6 pav.). Tik šį kartą pavyko išvengti tarpo tarp Mo padėklo ir MoS₂ sluoksnio. Vizualiai gerą adheziją galima paaiškinti geru Mo paviršiaus drėkinimu ir nesusidarantiu barjeriniu sluoksniu tarp Mo padėklo ir MoS₂ sluoksnio. Mo/MoS₂ katalizatoriaus kokybei įvertinti buvo atlikti 2000 HER ciklai skleidžiant potencialą nuo +0,05 V iki -0,35 V (3.7 pav.). Iš šių kreivių matyti kad pakankamai geras Mo/MoS₂ elektrodo aktyvumas buvo tik pirmus 500-600 ciklų, vėliau danga nudulkėdavo ir katalizatoriaus katalizinis aktyvumas sumažėjo. Mūsų manymų tą galėjo nulemti silpni sąryšiai tarp pačio MoS₂ sluoksnių ant padėklo.



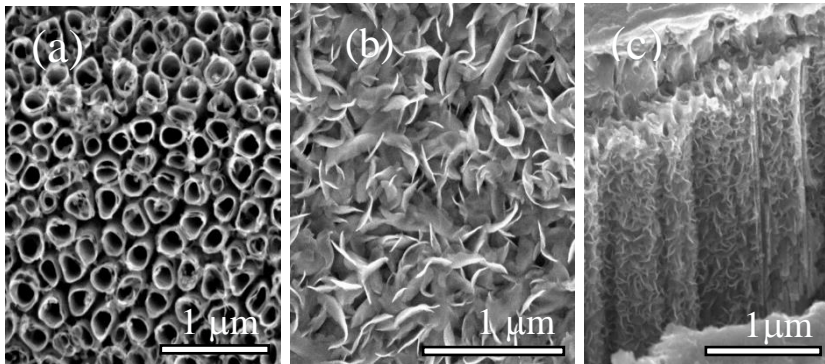
3.6 pav. MoS₂ dangos, suformuotos hidrotermiškai ant Mo elektrodo paviršiaus morfologijos prieš ciklinimą (a) ir po ciklinimo (b), bei dangos pjūvio SEM vaizdai(c).



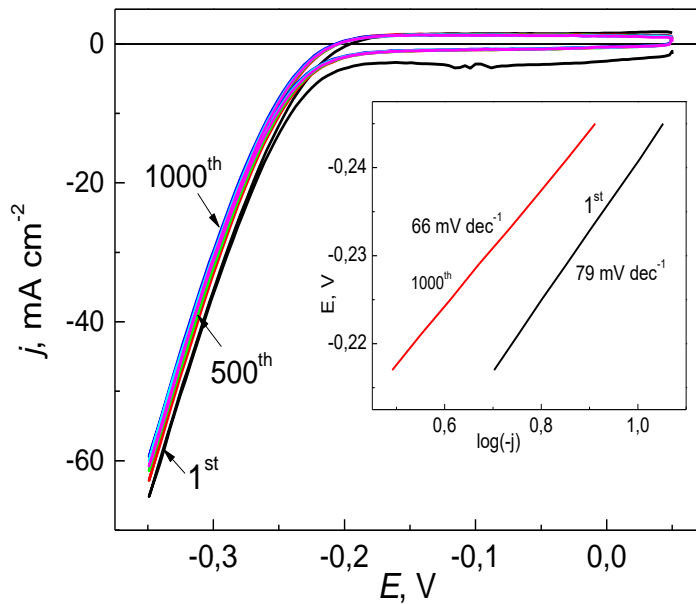
3.7 pav. MoS₂ dangos, suformuotos hidrotermiškai ant Mo elektrodo paviršiaus ciklinės voltamperogramos ir Tafelio nuolinkiai nurodytam potencialo skleidimo ciklui.

Kadangi MoS₂ sluoksnių ant metalinio Ti padėklo katalizinės savybės laikui bėgant ženkliai prastėja dėl mažo kontakto su padėklu bei katalizatoriaus nudulkėjimo, buvo pabandyta užauginti MoS₂ nanolapelinę struktūrą ant anoduoto Ti padėklo. Žinoma, kad MoS₂ su oksiduotu Ti paviršiumi sudaro stiprų cheminį ryšį [190], todėl tikėtasi gauti geresnio sankabumo sluoksnius nei ant metalinio Ti. Tam pasirinktas Ti anodavimo procesas aktyvo oksido suformavimui [200]: 2.0 mol L⁻¹ H₃PO₄ ir 0.2 mol L⁻¹ NH₄F vandeniniame tirpale, prie pastovios 20 V įtampos. Gauto TiO₂ nano vamzdelių sluoksnio morfologija parodyta 3.8 pav. a. Ant jo užauginto MoS₂ sluoksnio paviršiaus ir lūžio SEM vaizdai parodyti 3.8 pav. b ir c skiltyse. Verta paminėti, kad MoS₂ sluoksnis ne tik tankiai ir tolygiai padengia Ti/TiO₂ paviršių, bet ir įlenda į plyšius tarp TiO₂ vamzdelių (3.8 pav. c). Nustatyta, kad toks Ti/TiO₂/MoS₂ elektrodas pasižymi kataliziniu stabilumu ciklinant potencialą nuo +0,05V iki -0,35V (3.9 pav.). Paminėtina, kad teoriniai Tafelio polinkiai vandens išsiskyrimo reakcijai rūgštiniame tirpale yra 120, 40 ir 30 mVdec⁻¹ atitinkamai Vomer'io, Heyrovsky'io ir Tafel'io mechanizmams [199]. Mūsų atveju Tafel'io polinkis 66 mVdec⁻¹ galėtų reikšti, jog vandens išsiskyrimo reakcija vyksta tokiu keliu: H₃O⁺ + e⁻ + kat = kat - H + H₂O ir H₃O⁺ + e⁻ +

kat - H = kat + H₂ + H₂O atitinkančios Volmer'io – Heyrovsky'io mechanizmą.

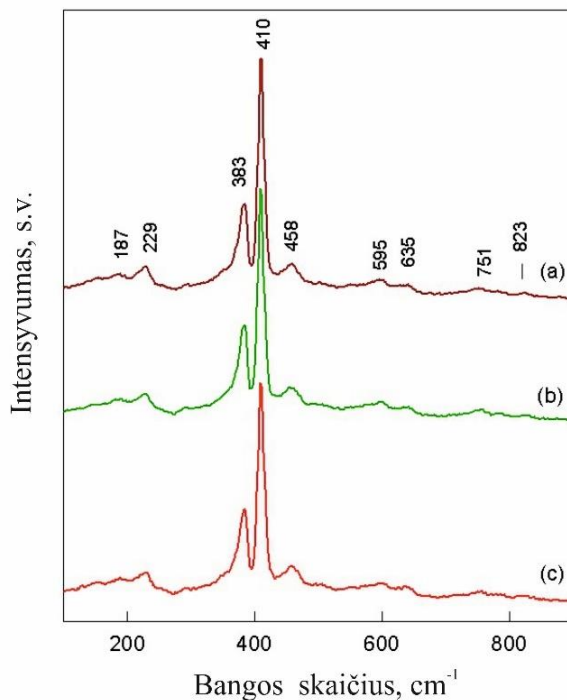


3.8 pav. Anoduoto titano (a) ir MoS₂ nanolapelinės dangos, suformuotos ant Ti/TiO₂, paviršiaus (b) ir dangos lūžio (c) SEM vaizdai.



3.9 pav. Vandenilio jonų elektroredukcijos 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ tirpale ant Ti/TiO₂/MoS₂ elektrodo ciklinės voltamperogramos ir reakcijos Tafelio nuolinkiai nurodytam potencialo sklaidimo ciklui (intarpe).

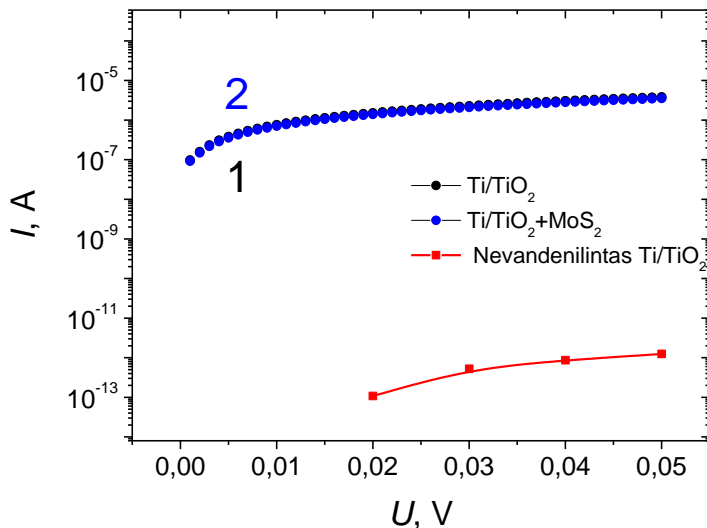
Ramano spektroskopijos metodu buvo nustatyta, jog pagrindinės MoS₂ vibracinės modos A_{1g} (410 cm⁻¹) ir E_{2g}¹ (383 cm⁻¹) nepakinta ir po 1000 potencialo skleidimo ciklą, kas leidžia manyti, kad MoS₂ struktūra išlieka stabili vykstant HER (3.10 pav.).



3.10 pav. MoS₂ dangos Raman spektrai po pirmo (a), 500-to (b) ir 1000-ojo (c) potencialo skleidimo ciklo, atliktų redukuojant vandenilio jonus ant Ti/TiO₂/MoS₂ elektrodo.

Geras elektrodo stabilumas ir katalizinis aktyvumas gali būti aiškinami ne tik Ti/TiO₂ nanovamzdelių geru cheminiu ryšiu su MoS₂, kaip kad jau minėta literatūroje[201], bet ir padidėjusiu laidumu tarp Ti ir TiO₂ (angl. spilt-over effect)[202]. Žinia, kad metalų (M) sugeriančių vandenilį, sandūros su oksidu, MO_x, elektrinis laidumas gali padidėti tūkstančiais kartų. Titanas, kaip ir brangieji metalai (Pt, Pd, Rh) sugeria taip pat didelius vandenilio kiekius, tad vandenilio aplinkoje Ti/TiO₂ laidumas, tikėtina, gali padidėti. Ti/TiO₂ ir molibdeno disulfidu dengto Ti/TiO₂ padėklo laidumų skirtumą rodo mūsų atliktas eksperimentas. Varža buvo matuota kambario aplinkos sąlygomis. Neįvandenilinto Ti/TiO₂ elektrodo varža yra 10⁹ Ω eilės (3.11 pav. raudona

kreivė). Tuo tarpu įvandenilinus H_2 aplinkoje Ti/TiO_2 ir $Ti/TiO_2/MoS_2$ elektrodus varža, sumažėja nuo $38\ G\Omega$ iki $\approx 14\ k\Omega$ (3.11 pav. atitinkamai juoda ir mėlyna kreivės). Mūsų atveju tai ir yra viena iš gero $Ti/TiO_2/MoS_2$ katalizinio aktyvumo priežasčių, o efektas - naudingas kitų HER elektrokatalizatorių sintezei.



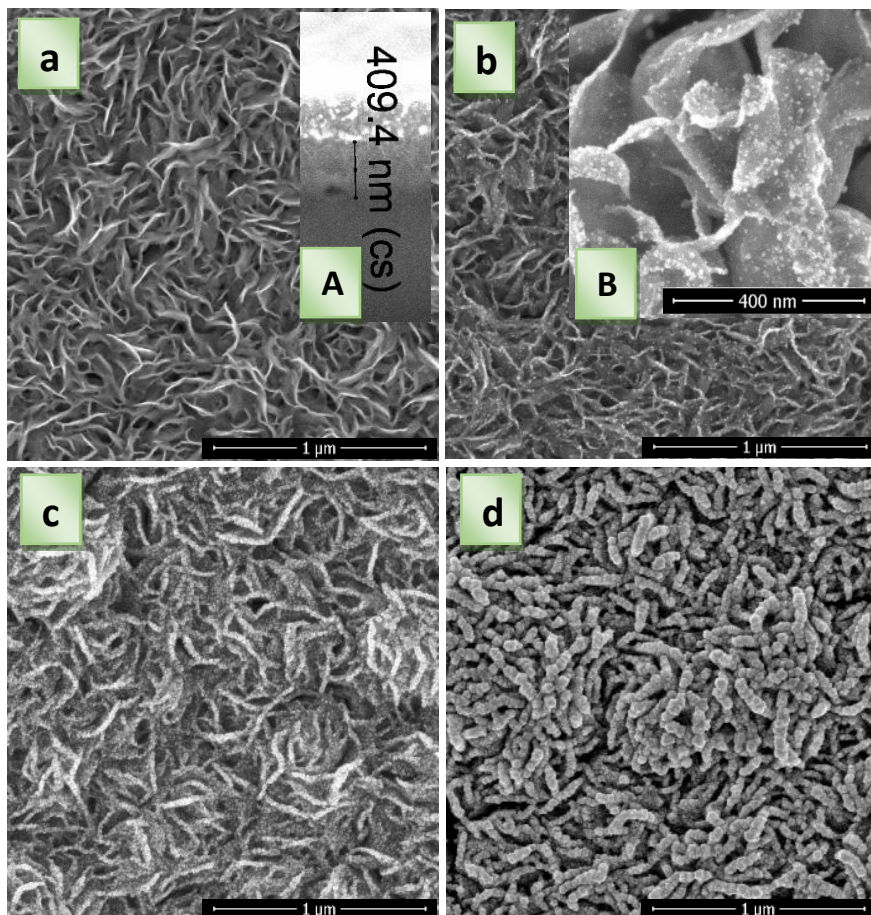
3.11 pav. Neįvandenilinto Ti/TiO_2 (3) bei įvandenilintų Ti/TiO_2 (1) ir $Ti/TiO_2/MoS_2$ (2) elektrodų elektrinis laidumas.

Apibendrinant šį skyrių, galima teigti, jog rastas paprastas, vieno žingsnio, hidroterminės sintezės būdas, įgalinantis formuoti aktyvius MoS_2 nanolapelinės struktūros elektrokatalizatorius vandenilio jonų redukavimui rūgščiuose tirpaluose. MoS_2 katalizatoriaus efektyvumui ir stabilumui padidinti panaudota amino rūgštis anilinas. Po daugybės matavimų, nustatyta, jog Ti/TiO_2 padėklas yra tinkamiausias iš tirtų paruošti geros adhezijos, efektyvius ir stabiliai (tirta iki 1000 ciklų, t.y. 22,2h) veikiančius MoS_2 katalizatorius.

3.2 MoS_2/Pt hibridinių elektrodų sintezė ir charakterizavimas

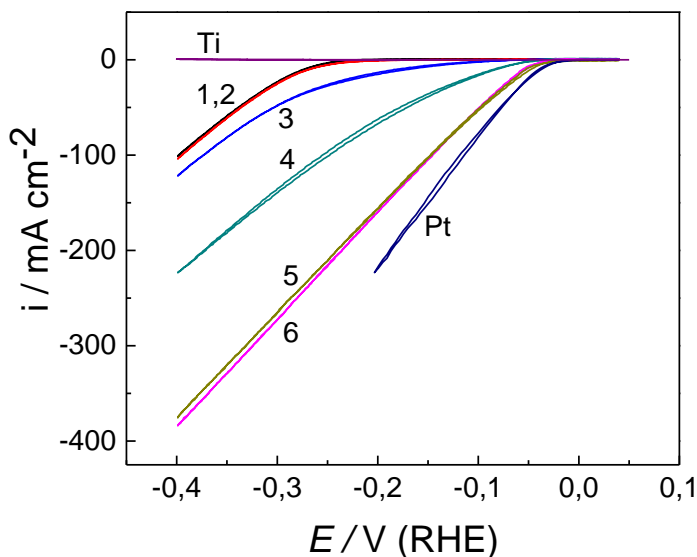
Kaip jau minėta, Pt turi didžiausią katalizinę aktyvumą elektrochemiškai skaldyti rūgštų vandenį, kadangi jos ΔG_H artimas nuliui, tačiau dėl didelių tokių elektrodų kaštų, jų panaudojimas nėra ekonomiškai

naudingas. Pradėta ieškoti pigesnių ir efektyvių, alternatyvų elektrokatalizatorių paviršius dekoruojant arba legiruoiant Pt[203]. Kadangi MoS₂ vandenilio laisvoji adsorbcijos energija yra ~0,1 eV, todėl tai galėtų būti geras pagrindas naujų hibridinių katalizatorių sukūrimui[204]. Tad šiame darbe mes hidrotermiškai susintetinome MoS₂ nanolapelines dangas ant Ti/TiO₂ padėklo ir ištyrėme galimybę jas dekoruoti elektrochemiškai Pt nanodalelėmis. Buvo tikimasi, kad pasirinktas dekoravimo kelias leis nusodinti Pt aktyviuose MoS₂ taškuose. Kaip žinoma iš literatūros dėl sąryšio tarp Pt ir kitų metalų atsiradusi sąveika gali modifikuoti Pt elektronų d orbitalę ir tokiu būdu sumažinti H disociacijos energiją ant katalizatoriaus paviršiaus[205, 206].



3.21 pav. Nanolapelinės dangos SEM vaizdai prieš (a) ir po vandenilio jonų redukcijos 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ tirpale po 100 (b), 250 (c) ir 500 (d) potencialo skleidimo ciklų. Intarpe: MoS₂ lapelių struktūros fragmentas.

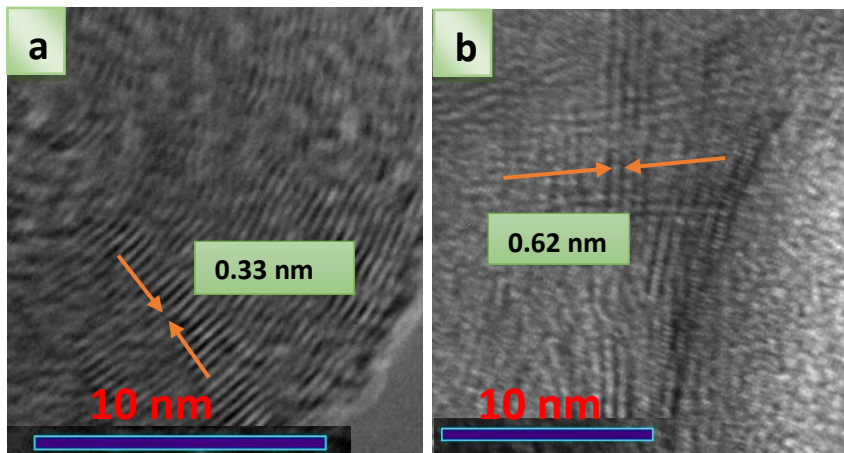
Nanolapelinės MoS₂ dangos buvo taip pat suformuojamos hidrotermine sinteze amonio heptamolibdato (5.0 mol L⁻¹ ir tiourėjos (90 mmol L⁻¹) tirpale ant Ti paviršiaus (geometrinis plotas 1cm²) prie 220 °C per 5 val ir ciklinamos 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ tirpale nuo 0,05 iki -0,4V Ag/AgCl/KCl_{sat} potencialo atžvilgiu. Švaraus ir ciklintų elektrodų paviršiaus SEM vaizdai pavaizduoti 3.21 pav. Iš jų matyti, kad ciklinimo laikui ilgėjant, ant MoS₂ elektrodo susiformuoja vis daugiau Pt nanodalelių, kurios, mūsų manymu, tampa ypač aktyviais HER taškais. EDX ir XPS tyrimais nustatyta, kad didėjant nusėdusiam Pt kiekiui mažėja sieros kiekis elektrodo paviršiuje, - gali būti, kad Pt išstumia S nuo MoS₂ lapelio briaunų. Nustatyta, kad Pt jonų atsiradimo tirpale priežastis yra Pt pagalbinio elektrodo tirpimas dėl palyginamojo Ag/AgCl/KCl_{sat} elektrodo naudojimo. Pt jonai redukuojasi ant MoS₂ lapelių briaunų ir paviršiaus aktyviuose taškuose, formuojasi ir auga Pt nanodalelės, sukurdamos vis daugiau aktyvių taškų ant elektrodo pagerindamos tokios Mo_xS_y/Pt hibridinės struktūros katalizinį aktyvumą. Po pirmų 500 potencialo skleidimo ciklų katodinė srovė prie -0,4 V išauga nuo ~100 mA cm⁻² iki 400 mA cm⁻², o vandenilio jonų redukcijos pradinis potencialas nuo -200 mV pasislenka link -50 mV (pav. 3.22).



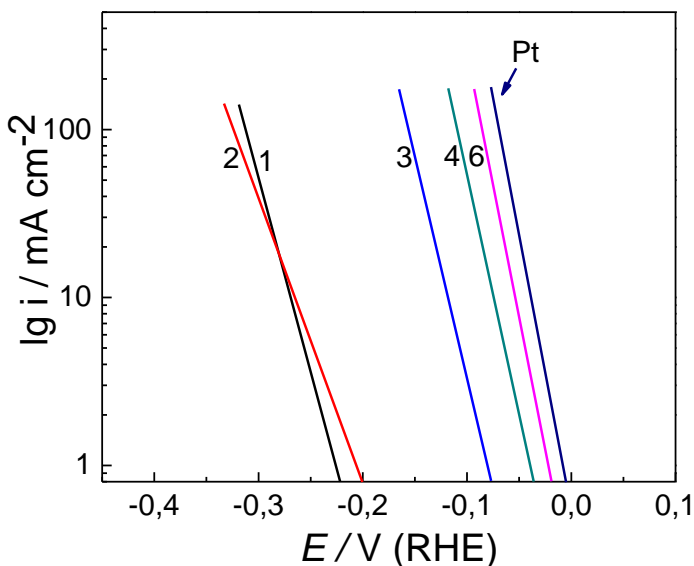
3.22 pav. Ti, Pt ir Ti/TiO₂/MoS₂ elektrodų ciklinės voltamogramos po 1-o, 50-to (2), 100-tojo (3), 150-to (4), 250-to (5) ir 500-to (6) potencialo skleidimo ciklo ($\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$).

Aukštos skyros mikroskopu daryti tyrimai atskleidė, jog hibridinėje struktūroje dominuojantys tarpplokštuminiai atstumai yra 0,62 ir 0,33 nm dydžio. Jie charakteringi atininkamai (002) ir (004) MoS₂ plokštumoms (3.23

pav.), nors yra šiek tiek didesni nei gryname 2H-MoS₂ (atitinkamai 0,615 nm ir 0,307 nm), tačiau tokio dydžio nuokrypiai pilnai tikėtini sintetinant cheminiu keliu.



3.23 pav. Sintetinių MoS₂ nanolapių didelės skiriamosios gebos TEM vaizdai.



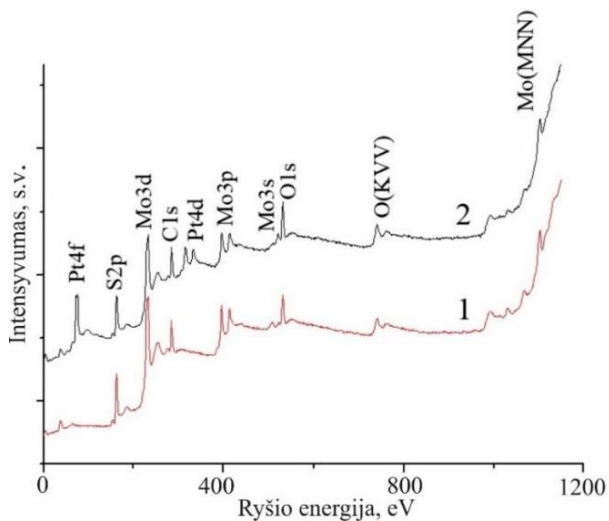
3.24 pav. Pt ir Ti/TiO₂/MoS₂ elektrodų Tafelio kampų vertės aprašančios vandenilio elektro redukcijos reakcijas po nurodyto potencialo skleidimo ciklo. po 1-o (1), 50-to (2), 100-tojo (3), 150-to (4), 250-to (5) ir 500-to (6).

Katalizinio aktyvumo didėjimą augant ciklinimo intervalų skaičiui galima sieti su vis didesniu kiekiu nusėdusių Pt nanodalelių ant MoS₂ lapelių aktyvių

taškų, kas sąlygojo ir viršįtampio sumažėjimą nuo 250 mV iki 50 mV. Tafelio polinkio koeficiento sumažėjimas (3.24 pav.) nuo 60 mV iki 31 mV per dekadą rodo, kad vandenilio jonų redukcijos iki dujinės fazės reakcijos mechanizmas pakinta nuo Volmerio-Heyrovskio iki Tafelio, būdingo reakcijai ant Pt paviršiaus. Įsitikinimui, kad tikrai vyksta pagalbinio Pt elektrodo tirpimas, mes atlikome eksperimentą: į 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ tirpalą įpylėme 5 mmol L⁻¹ KCl ir palyginome su elektrodu, ciklintu tirpale be KCl. Pastaruoju atveju niekas nesikeitė nei po pirmo nei po 250-ojo ciklą, o panaudojus KCl dangos katalizinis aktyvumas po 250 ciklą ženkliai išaugdavo, o ir patys MoS₂ lapeliai pasidengdavo Pt nanodalelėmis (panašiai kaip pavaizduota 3.21 pav. c).

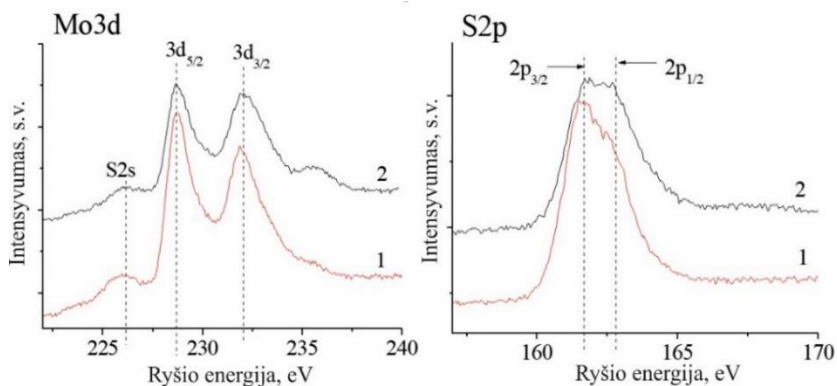
Induktyviai susietos plazmos (ICP) masių spektrometrija nustatyta, jog pakanka nusodinti 0,6 mg Pt, kad katalizinis elektrodo aktyvumas pasiektų 165 mAcm⁻² prie 200 mV viršįtampio. Pastebėtina, kad gryno Pt elektrodo katalizinis aktyvumas prie tokių pat sąlygų siekia 205 mAcm⁻² ir tai yra tik 24 % daugiau negu mūsų hibridinės MoS₂/Pt struktūros atveju. Skanuojančiu peršvietimo mikroskopu buvo nustatyta, kad nusodinamos Pt nanodalelės yra sferinės, 3-7 nm dydžio, todėl teoriškai galėjome įvertinti dalelių kiekį, bei jų užimamą plotą. Nanodalelių, kurios turėjo 3 nm, 5 nm ir 7 nm diametrus atitinkamai buvo apie 1,002 10¹², 1,26 10¹² ir 6,4 10¹¹ per 1,0 cm⁻².

Rentgeno fotoelektronų spektrai išsiskiriant vandeniliui ant mūsų hibridinio MoS₂ elektrodo parodo kokius elementų rinkiniai yra hidrotermiškai susintetintame elektrodo paviršiuje ir kokius atsiranda po 1000 ciklą H₂SO₄ tirpale (3.25 pav.). Šviežiame elektrodo paviršiuje dominuoja Mo, S, O ir C elementai. Jiems priskiriamos smailės Mo3d, S2p, O1 ir C1s, atitinkančios 228,76, 162,06, 531,01 ir 284,43 eV energijas. Po 1000 ciklą atsiranda ryški Pt smailė Pt4f prie 75 eV ir Pt4d prie 310 eV energijų, o tai reiškia, jog ant mūsų MoS₂ elektrodo nusėdo Pt, kuri padidina katalizinį aktyvumą. Verta paminėti, kad MoS₂ smailių intensyvumai sumažėja, o padidėja smailių MoO₃ intensyvumai.

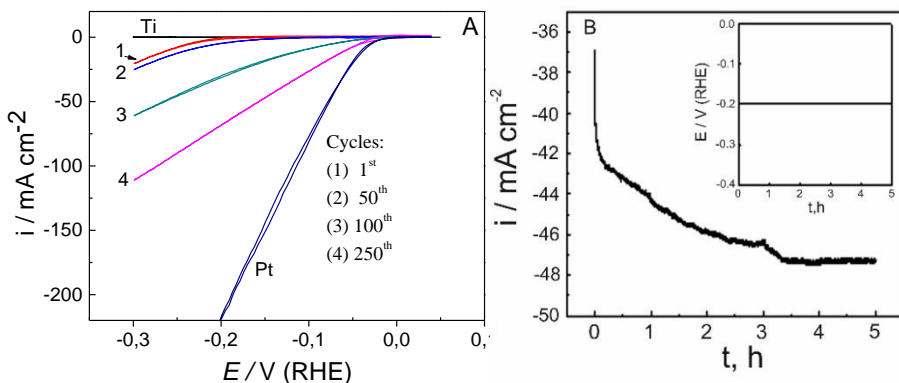


3.25 pav. Apžvalginiai rentgeno fotoelektronų spektrai užrašyti MoS₂ nanolapelinei dangai iki (1) ir po 1000 (2) potencialo ciklinimo 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ tirpale nuo 0.04 iki -0.3 V potencialų ruože.

Detaliau pažvelgus į Mo3d smailes matyti, kad atsiranda dar vienas smailė prie 236 eV energijos, kuri priskirtina MoO₃ (3.26 pav.) ir gali būti atsiradusi dėl Mo⁴⁺ oksidacijos atmosferoje. Pagrindinės modos Mo3d spektre atitinkančios S2s 226,14eV, Mo3d_{5/2} 228,59 ir Mo3d_{3/2} 231,6eV ryšio energijas [207-209] po ciklinimo išlieka nepakitusios, o tai rodo, kad MoS₂ elektrodo struktūra išlieka tokia pati. S2p spektre šiek tiek sumažėja smailės 2p_{1/2} intensyvumas, kas galėtų reikšti, jog dalis S atomų pakeičiami Pt atomais [210].



3.26 pav. Mo 3d ir S 2p rentgeno fotoelektronų spektrai užrašyti MoS₂ nanolapelinei dangai iki (1) ir po 1000 (2) potencialo ciklų.



3.27 pav. Ciklinės voltamperogramos, užrašytos Ti/TiO₂/MoS₂ elektrodai 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ + 5 mmol L⁻¹ KCl tirpale po 1-o (1), 50-to (2), 100- to ir 250-to (4) potencialo skleidimo rato, naudojant Pt elektrodą pagalbinį (A). (B) Ti/MoS₂(Pt) elektrodo darbo redukuojant vandenilio jonus iš rūgštaus vandens pastovios poliarizacijos (-0.2 V vs. Ag/AgCl, KCl_{sot}) metu stabilumas.

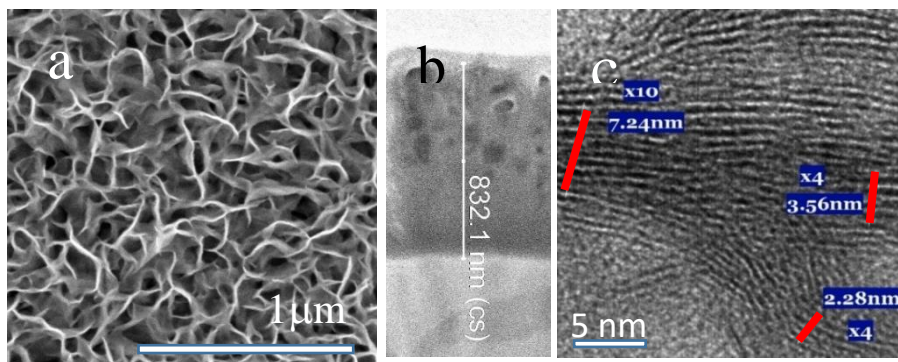
Hibridinių Ti/MoS₂(Pt) elektrodų stabilumas buvo tiriamas 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ tirpale palaikant pastovų -0,2 V potencialą 5 val. Prieš tai elektrodas buvo ciklinamas nuo 0,04 V iki -0,3 V kad ant MoS₂ lapelių nusėstų Pt nanodalelės (3.27 pav. A). Kaip matome iš stabilumo grafiko (3.27 pav. B), srovės tankis per pirmas tris valandas padidėja nuo 37 mAcm⁻² iki 47 mAcm⁻², o paskui nusistovi ir po 5 val. išlieka stabilus, o tai vienas iš kriterijų siekiant praktinio pritaikymo.

Apibendrinant šią skyrelį galime teigti, jog suradome efektyvų MoS₂ nanolapelių struktūrą, suformuotą hidroterminėje sintezėje ant laidaus padėklo, elektrocheminio dekoravimo platinos būdą. Tuo tikslu buvo panaudotas rūgštus elektrolitas, turintis šiek tiek chlorido ir platinos jonų, patenkančių į 0,5 M H₂SO₄ tirpalą iš Ag/AgCl, KCl, sot. palyginamojo ir Pt pagalbinio elektrodų potencialo ciklinimo metu. Šiuo būdu, Pt nanodalelės, esančios elektrolite, nusodinamos tik ant elektrochemiškai aktyvių vietų, dominuojančių MoS₂ lapelių briaunose bei defektiniuose taškuose. Pasiūlytas būdas leidžia lengvai kontroliuoti nusodinamos platinos kiekį ir taip sukurti dar daugiau aktyvacijos centrų. Verta paminėti, kad pasiekta katodinė srovė 300 mAcm⁻² prie -300mV viršįtampio yra geriausias rezultatas MoS₂/Pt hibridinių elektrodų srityje ir tam reikėjo vos 6 mg m⁻² Pt. Pasiektas MoS₂/Pt elektrodo stabilumas yra dar viena labai svarbi savybė siekiant praktinio pritaikymo.

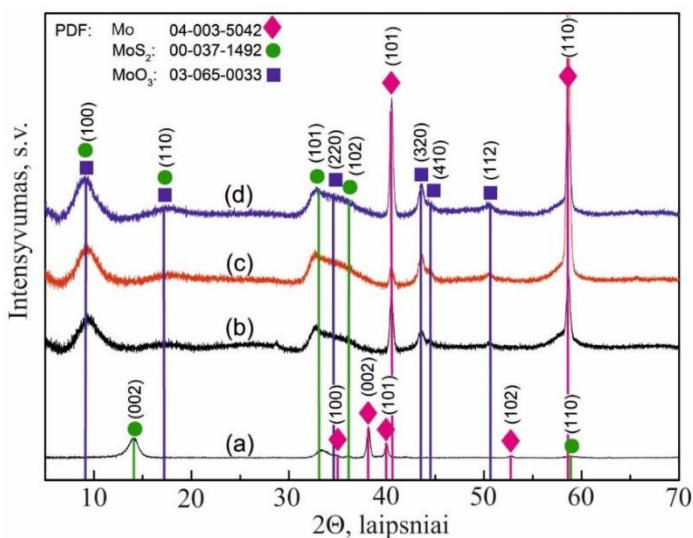
3.3 Hibridinių MoS₂/glicinas elektrokatalizatorių sintezė ir charakterizavimas

Didžioji dauguma darbų, siekiančių pagerinti MoS₂ elektrodo katalizinį efektyvumą išskiriant vandenilį iš vandens, yra susiję su aktyvių taškų skaičiaus didėjimu. Ne mažiau svarbu yra išvengti elektrodo struktūrinių ar mechaninių pakitimų vykstant intensyviai reakcijai rūgštinėje terpėje. Taigi kitas tikslas yra užtikrinti stabilų elektrodo veikimą, o tą galime pasiekėme susintetindami hibridinius elektrodus iš 2H-MoS₂, 1T-MoS₂ ir/ar Mo oksidų fazių rinkinių. Kiek žinoma iš anksčiau publikuotų darbų, 1T-MoS₂ fazė yra chemiškai nestabili, kas labiausiai ir trukdo užtikrinti gerą elektrodo stabilumą[211, 212]. To išvengti, šitame darbe hidroterminiu būdu susintetiname hibridinius MoS₂ sluoksnius įterpdami į savo nanolapelinę struktūrą aminorūgštį – gliciną (ar jo terminio skilimo fragmentus). Nustatėme kad glicino įsiterpimas sąlygoja 2H/1T-MoS₂/MoO₃ hibridinio sluoksnio ant laidaus elektrodo paviršiaus susidarymą. Toks elektrodas buvo efektyvesnis ir stabilesnis nei grynas 2H-MoS₂ ir turėjo puikų sukibimą su Mo padėklu. Mo padėklas buvo pasirinktas dėl gero sukibimo su MoS₂ ir paprastesnio proceso negu anoduoto Ti atveju.

Geriausieji sluoksniai buvo susintetinti autoklave prie 220°C per 5 val. iš 5 (NH₄)₆Mo₇O₂₄ + 90 mmolL⁻¹ tiurėjos tirpalo bei glicino priedo, kurio koncentracija buvo ištirta nuo 40 iki 100 mmol L⁻¹. Sintezėms sąlygos buvo tokios pat kaip ir sintetinant sluoksnius ant Ti/TiO₂ padėklų. Nustatyta, kad glicino kiekis tirpale įtakoja sluoksnių storį ir sankabumą su padėklu. Sluoksnių morfologija taipogi labai nesiskyrė nuo prieš tai gaunamų – danga sudaryta iš 200 ± 50 nm dydžio ir 5 ± 2 nm storio nanometrinių storio lapelių (3.31 pav. a, b). Dangų storis iki 2 μm buvo gaunamas ilginant sintezės laiką iki 15 val. Kadangi vieno lapelio storis varijavo tarp 3-7 nm, buvo galima tikėtis 5-12 S-Mo-S monosluoksnių struktūros susidarymo. HRTEM vaizde (3.31 pav. c) susintetintų molibdeno disulfido gardelės tarpplakštuminiai atstumai pakito nuo 0,62 nm, būdingų 2H-MoS₂, iki 0,89 nm sintezėje naudojant gliciną, kas leido manyti, jog galbūt, o kaip vėliau iš kitų tyrimų matysime iš tikrųjų, glicinas įsiterpė į mūsų hibridinį sluoksnį. Nustatyta, kad rentgeno difraktogramos bandinio, susintetinto be glicino (3.32 pav. a), smailės atitinka standartines 2H-MoS₂ (molibdenitas) smailės. O smailės 14,37° 33,51° ir 35,87° kampuose priskirtinos heksagoninei MoS₂ fazei, atitinkamai (002), (101) ir (102) plokštumas[213, 214].



3.31 pav. Nanolapelinės dangos, susintetintos ant Mo padėklo paviršiaus (a) ir jos skersinio pjūvio (b) SEM vaizdai bei didelės skiriamosios gebos TEM vaizdas (c).

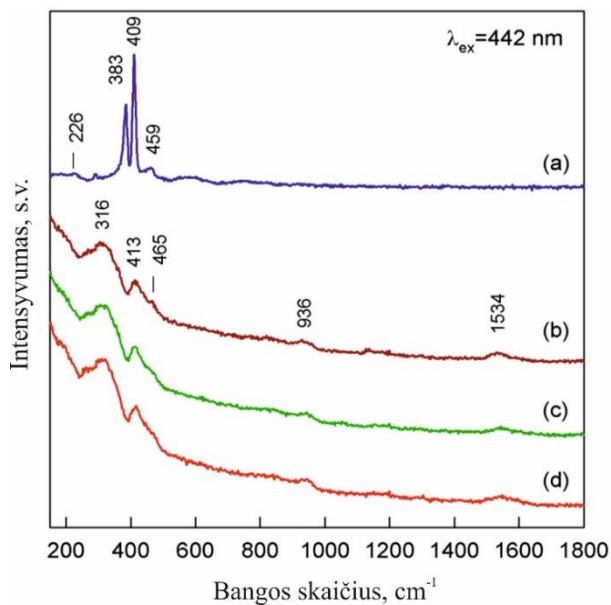


3.32 pav. MoS₂ dangų, suformuotų ant Mo paviršiaus hidrotermine sinteze baziniame (a) ir turinčiame 40 (b), 70 (c), ir 100 (d) mmol L⁻¹ glicino tirpale (220 °C, 5 val), rentgeno difraktogramos.

Tačiau MoS₂, suformuoto pridėdant 40-100 mmol glicino, rentgeno difraktogramos skiriasi iš esmės. Visų pirma dingsta smailė prie $2\theta = 14.37^\circ$, o atsiranda prie $2\theta = 9.4^\circ$ ir iškyla platus petys prie $2\theta = 18.2^\circ$. Remiantis jau atliktai tyrimais, galime teigti jog naujai atsiradusios smailės sietinos su MoO₃ įsiterpimu į nanolapelinę struktūrą, o smailių mėlynasis poslinkis su gatelės

pakitimais ir įsiterpusiais glicino atomais į 2H-MoS₂ gardele, kas puikiai papildo su TEM gautus rezultatus.

Susintetintų MoS₂ sluoksnių iš amonio heptamolibdato, tiurėjos ir įvairių koncentracijų glicino tirpalų Raman spektrai pateikti 3.33 pav. Matome, kad sluoksniuose be glicino yra aiškiai išreikštos dvi modos prie 409 cm⁻¹ ir 383 cm⁻¹ dažnių. Jos visiškai sutampa su kristalinės struktūros 2H-MoS₂ vibracinėmis modomis priskirtomis atitinkamai A_{1g} ir E¹_{2g}[215]. 459 cm⁻¹ taipogi priskiriama MoS₂ struktūrai, o 226 jau yra metalinės 1T-MoS₂ struktūros fragmentas[216, 217]. Į sintezę pridėjus glicino matome, kad MoS₂ sluoksniai tampa nebe tokie švarūs, kadangi smailių intensyvumai ženkliai sumažėja, smailės išsiplečia, o pagrindinės modos šiek tiek pasislenka: E¹_{2g} į trumpesnių bangų sritį nuo 383 cm⁻¹ iki 316 cm⁻¹, o A_{1g} į ilgesnių bangų sritį nuo 409 cm⁻¹ iki 413 cm⁻¹, kas rodo, kad MoS₂ kristalinė struktūra yra suardyta. Smailės prie 936 cm⁻¹ indikuoja MoO₃ atsiradimą[218].

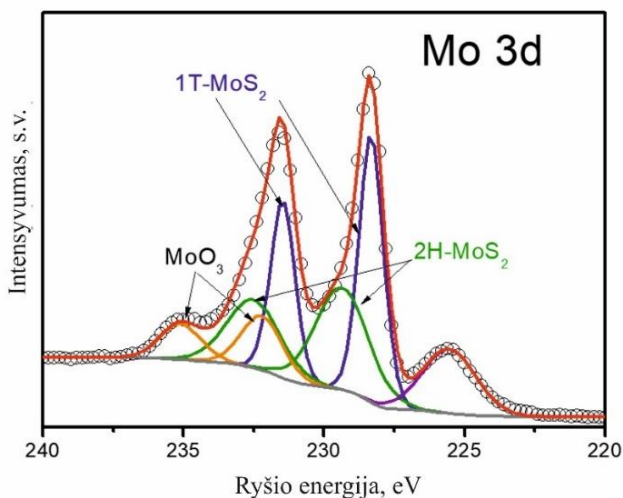


3.33 pav. Raman spektrai MoS₂, suformuoto ant Mo padėklo be glicino (a) ir su : 40 (b), 70 (c) ir 100 (d) mmol L⁻¹ esant 220 °C temperatūrai, 5 val.

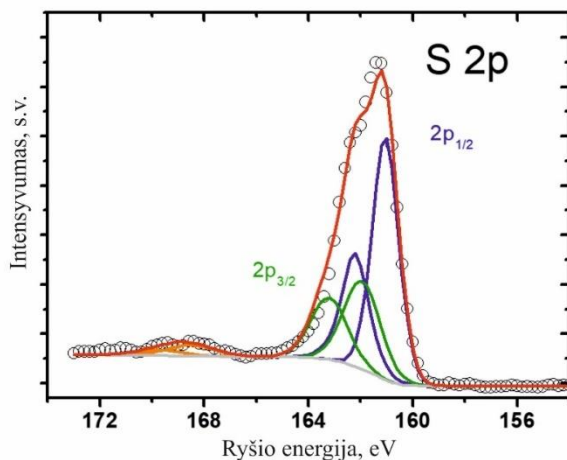
Raman spektrai su vienu ar kitu glicino kiekiu yra gana panašūs, tik smailė prie 1534 cm⁻¹ dažnio, kuri priskiriama glicino vibracinėms modoms, šiek tiek didėja didinant glicino kiekį. Taigi iš Raman analizės matyti, kad pavyko susintetinti hibridinę 1T-MoS₂/2H-MoS₂/MoO₃/glicinas struktūrą.

Pasitelkiant rentgeno spinduliuotės spektroskopiją nustatėme mūsų hibridinių MoS₂ sluoksnių susintetintų kartu su glicinu fazinę sudėtį. Spektrai užrašyti energijų intervale nuo 240 eV iki 220 eV (3.34 pav.) pažymi dvi pagrindines struktūras: singuletinę prie 225.6 eV, kurią sugeneruoja fotoelektronai emituoti iš sieros atomų 2s orbitalių ir dupletinę struktūrą, kuri sugeneruota fotoelektronų iš Mo atomų 3d orbitalių. Mo 3d spektrai atspindi 3 dupletines struktūras: tai Mo₄₊ (3d_{3/2} 232.5 ir 3d_{5/2} 229.3 eV) ir (3d_{3/2} 231.5 ir 3d_{5/2} 228.3 eV) atitinkamai 2H-MoS₂ ir 1T-MoS₂ fazių, bei Mo⁶⁺ (3d_{3/2} 235.1 ir 3d_{5/2} 332.2 eV) atitinkančią MoO₃ [219, 220]. Pastarųjų struktūrų procentinė dalis atitinkamai yra 36%, 49% ir 15%. S 2p spektras energijų intervale nuo 158 eV iki 170 eV gali būti išskirtas į du dupletus 2p_{1/2} ir 2p_{3/2} (pav. 3.35). Pastarojo pikai prie 163.2 eV ir 162.1 eV atspindi fotoelektronus, emituotus iš sieros atomų, atitinkamai 2H-MoS₂ ir 1T-MoS₂. Mažas pikas prie 169.5 eV gali būti priskirtas elementinei sierai arba sulfatui. Mažas S 2p pikas energijų intervale nuo 158 eV iki 170 eV gali būti išskirtas į du dupletus 2p_{1/2} ir 2p_{3/2} (pav. 3.35). Pastarojo pikai prie 163.2 eV ir 162.1 eV atspindi fotoelektronus emituotus iš sieros atomų, atitinkamai 2H-MoS₂ ir 1T-MoS₂, o paralelinis smailių pasislinkimas galėtų reikšti, jog jų kilmė yra iš 1T-MoS₂ [85, 221]. Tačiau mažas S 2p duplento intensyvumas prie didelių energijų reiškia jog daugiausia vyrauja tik S-Mo sąryšiai.

Remiantis ankstesniais darbais [222, 223] 15 % MoO₃ susiformavimas kartu su Mo sulfidais gali būti nulemtas tirpalo pH kuris glicininuose tirpaluose pakyla nuo 5.2 iki 8.4 vykstant hidroterminei sintezei.

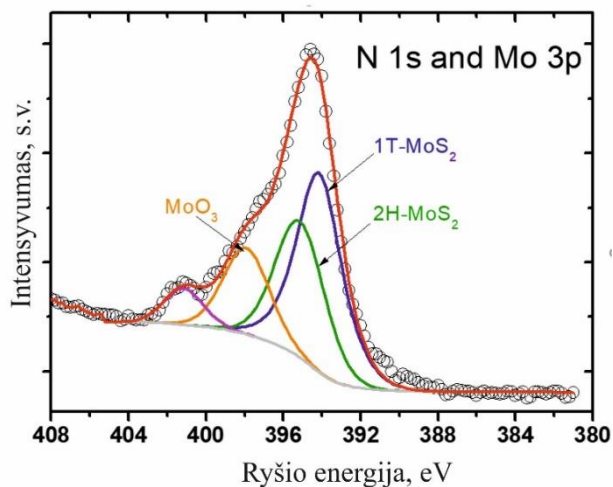


3.34 pav. Mo 3d rentgeno fotoelektronų spektrai su komponentų išskyrimu.



3.35 pav. S 2p rentgeno fotoelektronų spektrai su komponentų išskyrimu.

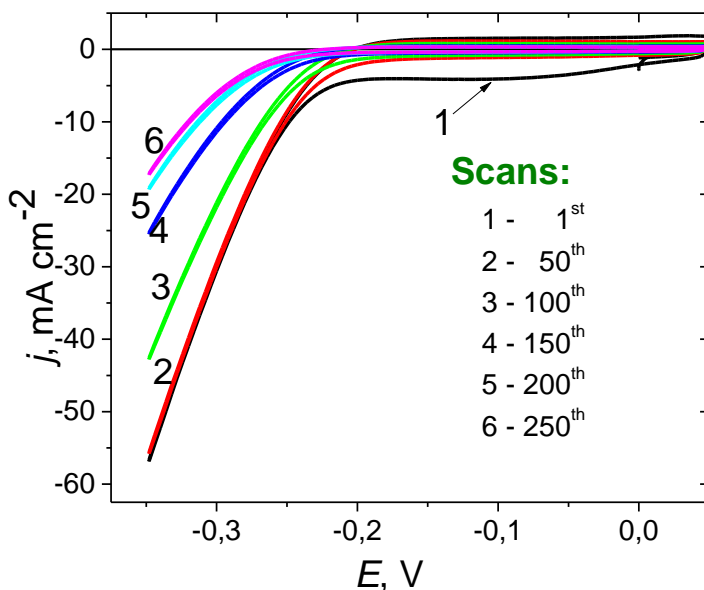
Galiausiai glicino buvimas hibridinėje MoS₂ struktūroje buvo įvertintas analizuojant N 1s ryšio energijos intervalą nuo 390 eV iki 410 eV (pav. 3.36). Nors šiame intervale N 1s fotoelektronų ryšio energijos persikloja su fotoelektronų ryšio energijomis iš Mo 3p_{3/2} (386-402 eV) orbitalių, šį spektrą mes galime išskaidyti į keturis komponentus. Pirmi trys atitinka fotoelektronus iš 2H-MoS₂ (395,1 eV), 1T-MoS₂ (394,2 eV) ir MoO₃ (397,1 eV), o ketvirtas priklauso fotoelektronams, emituotiems iš azoto atomų glicino NH₂ grupėje[224].



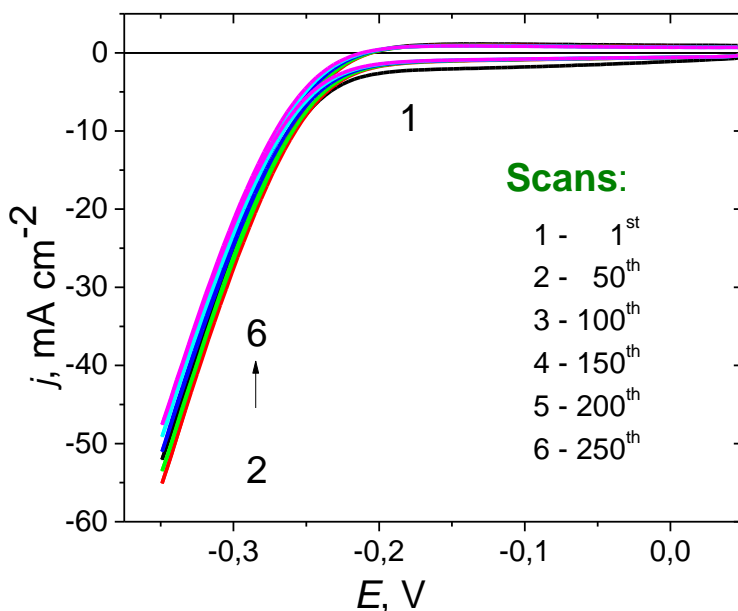
3.36 pav. N1s ir Mo 3p rentgeno fotoelektronų spektrai su komponentų išskyrimu.

Pastarąjį komponentą siejame su adsorbuotų molekulių fragmentais, atsiradusiais sintezės metu arba dėl rentgeno spinduliuotės poveikio.

Hibridinių MoS₂ elektrodų katalizinis aktyvumas ir stabilumas buvo patikrinti cikline voltamperometrija 0,5 molL⁻¹ H₂SO₄ ir 0.25 mol L⁻¹ skruzdžių rūgšties tirpale. Voltamperogramos užrašytos elektrodams be ir su skirtingu glicino kiekiu (pav. 3.37-3.39). Hibridiniai elektrodai be glicino jau po 100 ciklų prarasdavo savo pradinį aktyvumą (pav. 3.37), o pridėjus į sintezės tirpalą vos 40 mmolL⁻¹ glicino elektrokatalizatoriaus stabilumas išlikdavo ir po 250 ciklų (pav. 3.38).

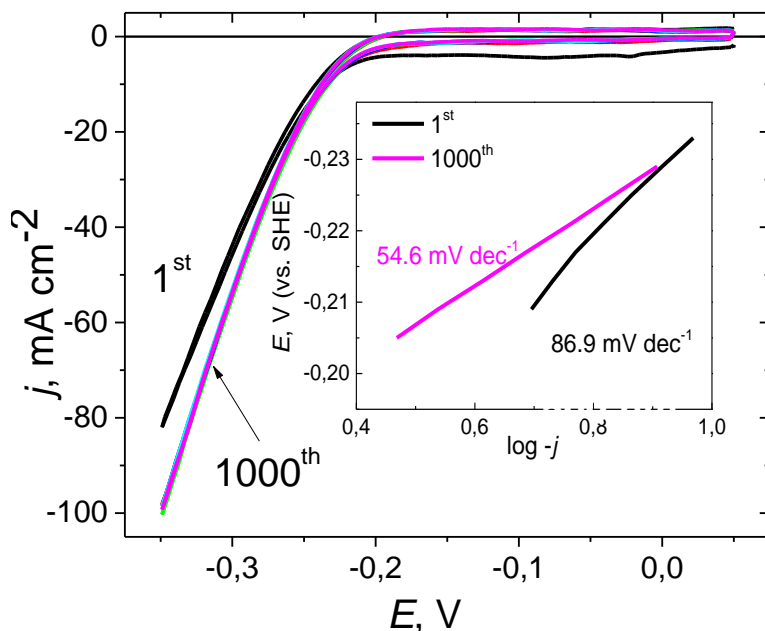


3.37 pav. Ciklinių voltamperogramų vaizdai, užrašytų hibridiniams 1T/2H-MoS₂/MoO₃-Gly elektrodams, suformuotiems hidrotermiškai ant Mo paviršiaus 5 (NH₄)₆Mo₇O₂₄ + 90 tiourėjos tirpale be glicino.



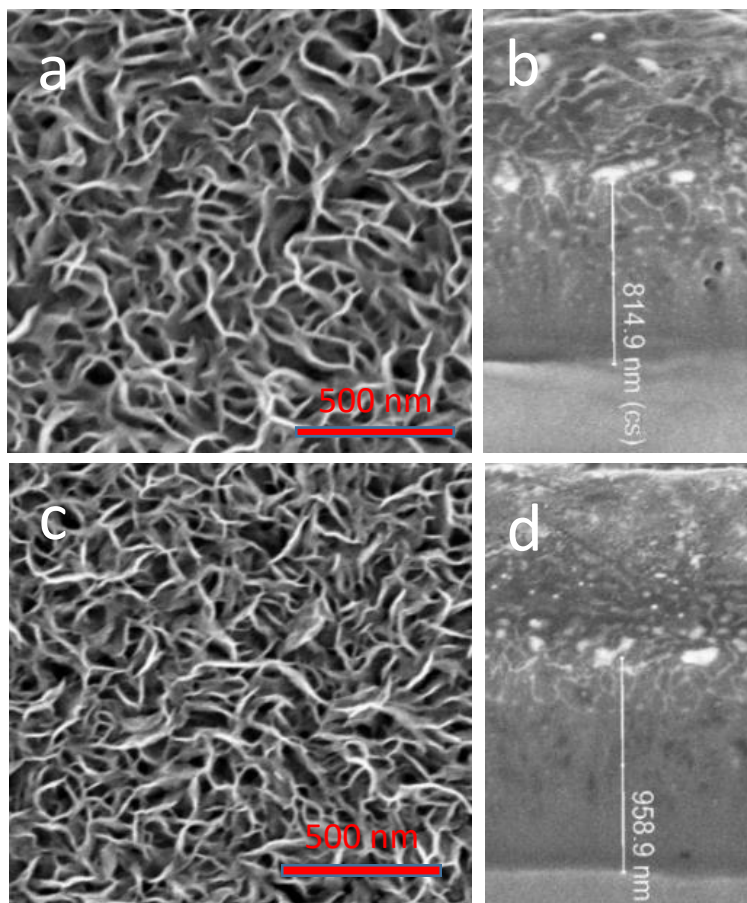
3.38 pav. Ciklinių voltamperogramų vaizdai, užrašyti hibridiniams 1T/2H-MoS₂/MoO₃-Gly elektrodams, suformuotiems hidrotermiškai ant Mo paviršiaus 5 (NH₄)₆Mo₇O₂₄ + 90 mmol L⁻¹ tiourėjos tirpale su 40 mmol L⁻¹ glicino.

Verta paminėti, kad glicino kiekio didinimas iki 100 mmolL⁻¹ jokios įtakos elektrodų aktyvumui neturėjo. Pastarasis išliko toks koks ir su 40 mmolL⁻¹ (pav. 3.38) o nežymų pagerėjimą nulėmė daugiau atsivėrusių neįsisotintusių S jungčių ir tokiu būdu atsirado geresnis krūvio pernešimas iki aktyvių taškų vykstant intensyviai vandenilio išskyrimo reakcijai. Padidinus glicino kiekį iki 150 mmolL⁻¹, elektrodo stabilumas išlikdavo toks pat, tačiau sumažėdavo jo katalizinis aktyvumas, lyginant su elektrodais susintetintais su 100 mmolL⁻¹ glicino (pav. 3.39).



3.39 pav. Ciklinių voltamperogramų vaizdai, hibridiniams 1T/2H-MoS₂/MoO₃-Gly elektrodams, suformuotiems hidrotermiškai ant Mo paviršiaus 5 (NH₄)₆Mo₇O₂₄ + 90 tiourėjos tirpale su 100 mmolL⁻¹ glicino.

Atlikus hibridinio elektrodo tyrimus skenuojančiu elektronų mikroskopu nenustatyta jokių struktūrinių pokyčių po vandenilio jonų redukcijos ciklinant potencialą nuo 0.05 iki -0.35 V net 2000 ciklų (pav. 3.40). Pavyzdžiai su glicinu, po 2000 ciklų netekdavo vos 0.1% savo masės, kai tuo tarpu bandiniai be glicino jau po 500 ciklų prarasdavo 40 % savo masės dėl to, kad vis intensyviau skiriantis vandeniliui 2H-MoS₂ suskilinédavo ir galiausiai nudulkédavo nuo Mo padéklo.



3.40 pav. Hibridinės struktūros paviršiaus (a, c) ir skersinio pjūvio (b, d) SEM vaizdai prieš (a, b) ir po vandenilio jonų redukcijos $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ tirpale.

Taipogi buvo nustatyta, kad hibridiniai 1T/2H-MoS₂/MoO₃-Gly katalizatoriai prie $-0,3 \text{ V}$ potencialo išlaikydavo stabilią katodinę srovę, t.y. katalizinį aktyvumą, daugiau nei 3 valandas.

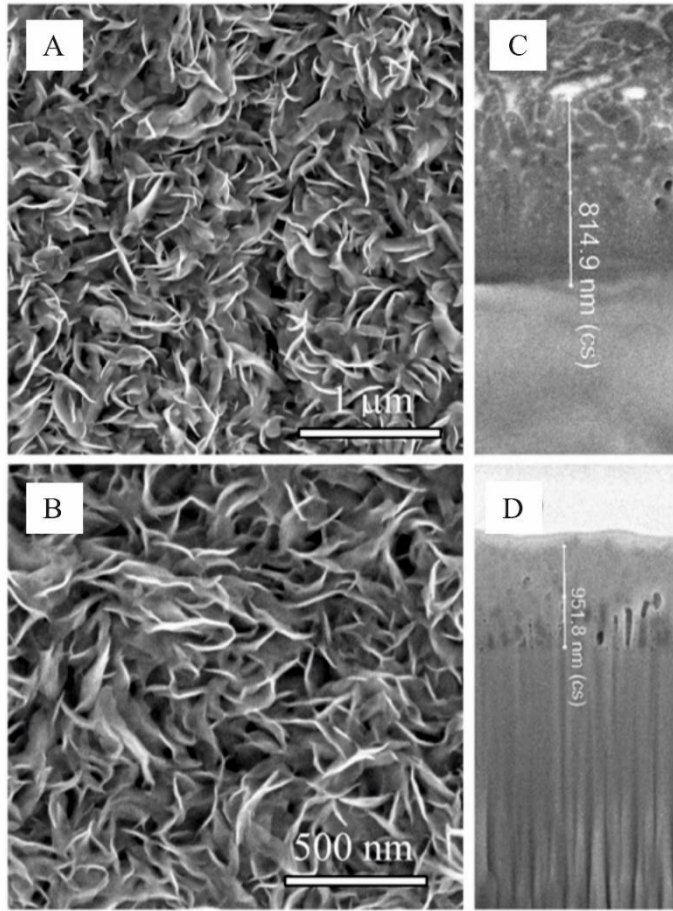
Apibendrinant šį skyrių, galima pasakyti, kad vieno žingsnio hidroterminiu būdu buvo susintetintas nanolapelinės struktūros hibridinis 1T/2H-MoS₂/MoO₃/Gly sluoksnis ant Mo padėklo. Tokiu būdu pirmą kartą hibridizuojant su Gly buvo sukurti labai efektyvūs (100 mA cm^{-2} esant $0,35 \text{ V}$, palyginti su RHE) ir stebėtinai stabilūs (iki 2000 ciklų) HER katalizatoriai MoS₂ pagrindu. Gautas Tafelio nuolinkio koeficientas -55 mVdec^{-1} reiškia, jog vandenilio jonų elektoredukcija šiuose tirpaluose vyksta dominuojant Heyrovskio reakcijos greičiui. 1T ir 2H-MoS₂ ir MoO₃ komponentų egzistavimas ir sudėtis buvo nustatyta XPS tyrimais. Mūsų rezultatai gerai

prisideda prie kitų darbų, rodančių, kad daug defektų turinčios MoS₂ nanostruktūros gali būti naudingos HER veiklai. Nepaisant to, reikia atlikti daugiau tyrimų, kad būtų geriau suprantamos priežastys, lemiančios gerą 1T/2H-MoS₂/MoO₃-Gly sluoksnių aktyvumą ir stabilumą.

3.4 Hibridinio elektrokatalizatoriaus Sr₂Mo₄/MoS₂ sintezė ir charakterizavimas

Kaip jau minėta 1.2 skyrelyje MoS₂ sluoksnių katalizinių aktyvumą galima pagerinti legiruojuojant jį metalų, arba nemetalų atomais. Pastaruoju atveju, dažniausiai naudojami nemetalai yra O, N, ir P, kurie lemia greitesnę elektronų pernašą ir padidėjusį sluoksnių savaiminį laidumą [121, 225]. Legiravimas metalais pasižymi ne tik tuo, jog vyksta elektronų persiskirstymas tarp gretimų atomų, bet ir tuo, kad pakinta vandenilio adsorbcijos energija, kas sąlygoja efektyvesnę HER procesą [118, 119]. Tam dažniausiai naudojami metalai yra: Pt, Pd, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, V. Tačiau savaiminis laidumas, katalizinis aktyvumas ir stabilumas gryno 2H-MoS₂ paprastai yra prastas lyginant jį su Pt, Ru ar Rh grįžtais katalizatoriais. Be to, nanolapelinio MoS₂ viršįtampis yra gerokai aukštesnis (~200mV), negu kad geriausio katalizatoriaus su Pt (~30mV) [226]. Todėl dabar dedama daug pastangų naujų hibridinių 2H-MoS₂ katalizatorių vystymuisi, siekiant efektyvesnio jų katalizinio aktyvumo [227].

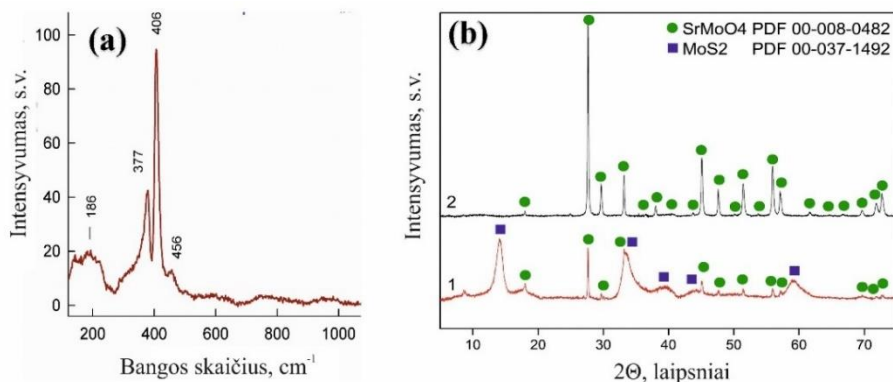
Mes šiame tyrimų etape naudodami amonio heptamolibdatą, tiourėją ir įvairias Sr(NO₃)₂ koncentracijas hidrotermine sinteze suformavome hibridinius Sr₂Mo₄/MoS₂ elektrodus, kurie pasižymėjo ir geru stabilumu ir pagerėjusiomis katalizinėmis savybėmis lyginant vien tik su 2H-MoS₂ sluoksniais. Tiek su, tiek be Sr prie 220°C buvo suformuoti jau įprastos nanolapelinės morfologijos kristalinio 2H-MoS₂ sluoksniai ant Ti/TiO₂ padėklo. Sluoksnių storis, priklausomai nuo sintezės laiko (5-10h), vyravo nuo 0,7 μm iki 2,5 μm Į tirpalą įdėjus keletą mmol L⁻¹ stroncio nitrato sluoksniai šiek tiek pastorėdavo, tačiau paviršiaus morfologija išlikdavo tokia pati (pav. 3.41 a-d). Nors vizualiai labai panašūs sluoksniai, tačiau katalizinis aktyvumas ir elektrodų stabilumas išaugdavo pridėjus Sr, o tai reiškia jog Sr įsitęsęs į mūsų sluoksnius sąlygojo efektyvesnę HER procesą. Tikėtina dėl Mo d orbitalių ir S p orbitalių atsiradusios hibridizacijos, kuri nulemia spartesnę krūvio pernašą (padidėjusį savaiminį laidumą).



3.41 pav. MoS₂ hibridinių struktūrų, susintetintų ant Ti/TiO₂ pagrindo be Sr (A) ir su 15 mmolL⁻¹ Sr(NO₃)₂ (B) tirpale dangų paviršių ir jų skersinių pjūvių (C, D) SEM vaizdai.

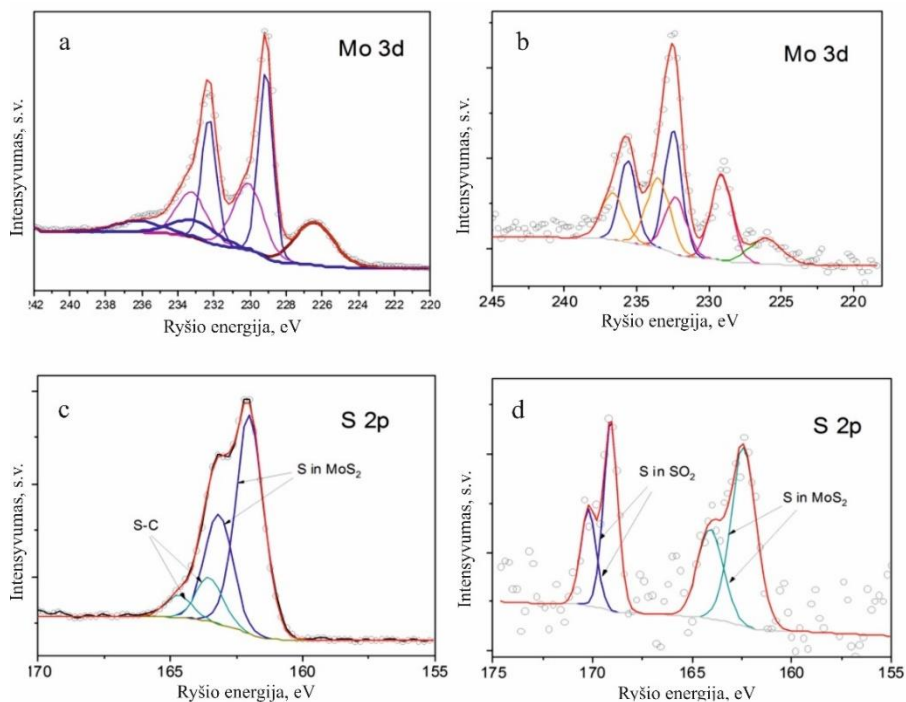
Atlikę iš tirpalo gauto produkto Ramano spektrinės analizės (pav. 3.42a) pastebime ryškias Mo-S vibracines modas atitinkamai E¹_{2g} (377 cm⁻¹) ir A_{1g} (406 cm⁻¹). Be to A_{1g} intensyvumas yra žymiai stipresnis nei E¹_{2g}, o santykiui A_{1g}/E¹_{2g} esant >2 galime teigti jog mūsų sluoksnyje vyrauja atsivėrusių Mo kraštų struktūros[130]. Skirtumas tarp šių pagrindinių modų yra 27-29 cm⁻¹, o tai reiškia jog paviršiuje susiformavo kelių monosluoksnių MoS₂ nanolapeliai[98]. Pagrindinių MoS₂ modų pasislinkimas lyginant su gryno MoS₂ byloja apie atsiradusius pokyčius tarpplokštuminėse vietose ir patvirtina su HRTEM gautus rezultatus, kur nustatytas atstumas tarp Mo (002) plokštumų yra 6,15-6,2 Å. Iš rentgenogramų (pav. 3.42b) matyti, kad tirpale su 1 mmol L⁻¹ Sr(NO₃)₂ susintetintuose sluoksniuose fiksuojamos aiškios smailės prie 2θ kampų 13.7°, 33.1° ir 58.6° (atitinkamai hkl vertės

002, 100, ir 002) reiškiančios, jog susiformuoja heksagoninė 2H-MoS₂ kristalinė struktūra[228]. Pastaroji kartu su SrMoO₄ suformuoja hibridinę nanolapelinės struktūros dangą, stabiliai dirbančią vykstant vandenilio išsiskyrimo reakcijai. Didinant Sr jonų koncentraciją sintezės metu buvo stebimas ženklus MoS₂ sumažėjimas tirpale gautuose medžiagose, tačiau ant Ti/TiO₂ padėklų suformuotų MoS₂ sluoksnių paviršių mes neaptikome jokių stroncio molibdenito pėdsakų net ir panaudojus 5 mmolL⁻¹ Sr(NO₃)₂ tirpalus.

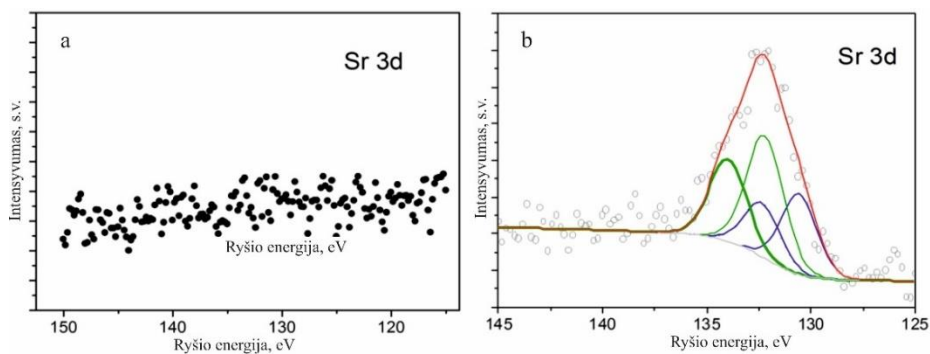


3.42 pav. Dangos, susidariusios 220 °C temperatūroje per 5 val hidroterminės sintezės metu 5.0 (NH₄)₆Mo₇O₂₄ ir 90 mmol L⁻¹ tiurėjos tirpale Raman spektras (a) ir su 1.0 (b1) bei 5.0 (b2) mmol L⁻¹ Sr(NO₃)₂ priedais susintetintų hibridų rentgeno difraktogramos (b).

Norėdami aptikti Sr pasitelkėme rentgeno spindulių fotoelektronų spektrometriją ir išnaginėjome cheminių elementų būsenas pačių susintetintuose su stroncio jonais hibridiniuose sluoksniuose (pav. 3.43). Mo 3d spektre (pav. 3.43a) esančias smailes prie 232.9 ir 229.5 eV atitinkamai galime priskirti Mo dupletui 3d_{3/2} ir 3d_{5/2}, o tai patvirtina Mo⁴⁺ jonų egzistavimą. Kito dupleto Mo 3d_{5/2} komponentai prie 230 eV ir 233.4 eV atitinkamai priskirtini MoO₂ ir MoO₃ [14, 229]. Sieros 2p fotoelektronų spektre (pav. 3.43c) smailės prie 162 eV ir 163.7 eV priskirtinos sieros 2p_{1/2} ir 2p_{3/2} atitinkamai energijoms, kas rodo S buvimą hibridinėje struktūroje[230]. Smailės su 163.6 eV ir 164.6 eV ryšio energijomis galėtų būti priskirtos sierai, esančiai sąryšyje su anglimi (S-C). Deja jokių stroncio pėdsakų paviršiuje nebuvo aptikta prieš atliekant elektrodo ciklinimą, bet po ilgai trukusios intensyvios vandenilio išsiskyrimo reakcijos fotoelektronų spektrometrija aiškiai parodė stroncio egzistavimą gilesniuose sluoksniuose (pav. 3.44). Be to buvo atliktas elementinės sudėties tyrimas paėdinant mūsų sluoksnių paviršių Ar dujomis. RFES duomenys pateikti 2 lentelėje.



3.43 pav. Mo 3d, S 2p fotoelektronų spektrai dangos, susidarancios ant Ti/TiO₂ pagrindo 5 NH₄)₆Mo₇O₂₄ + 90 tiourėja + 2 mmol L⁻¹ Sr(NO₃)₂ tirpale prie 220 °C per 5 val prieš (a, c) ir po 1000 potencialo skleidimo ciklų nuo 0.05 iki -0.35 V RHE potencialo atžvilgiu ruože (b, d).



3.44 pav. Sr 3d fotoelektronų spektrai dangos, susidarancios ant Ti/TiO₂ pagrindo 5 NH₄)₆Mo₇O₂₄ + 90 tiourėja + 2 mmol L⁻¹ Sr(NO₃)₂ tirpale prie 220 °C per 5 val prieš (a) ir po 1000 potencialo skleidimo ciklų nuo 0.05 iki -0.35 V RHE potencialo atžvilgiu ruože (b).

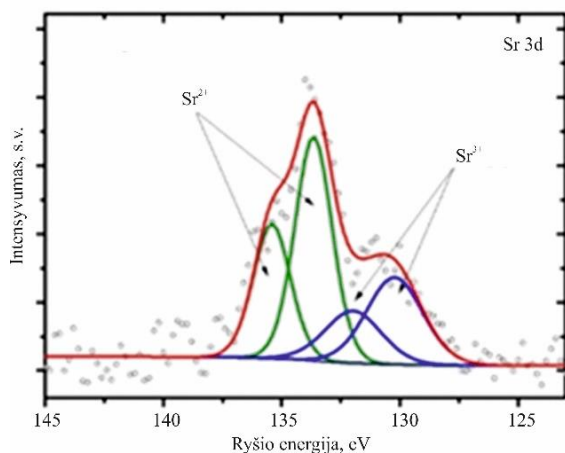
Šį faktą reiktų sieti su stroncio junginių susidarymu prie Ti/TiO₂ padėklo. Bet po intensyvaus ciklinimo galimai atsirado defektnių vietų, kur atsivėrė kataliziškai aktyvūs taškai turintys sąryšį su stronciu. Šiuo atveju dekonvuliuotame Sr 3d spektre matomas dupletas su ryšio energijos pikais prie 132,3 eV ir 134 eV ir antras dupletas su energijos pikais prie 130,6 eV ir 132,4 eV rodantys Sr egzistavimą[231]. Be to, po ciklinimo sieros 2p spektre dingo S-C ryšio dupletas, tačiau atsirado dupletas su smailėmis prie 170,2 eV ir 169 eV, kuris gali būti susietas su S-O susiformavimu ciklinimo metu[232]. Panašūs pasikeitimai įvyko ir Mo 3p spektre, kur išryškėjo M-O sąryšiai.

Norėdami iširti ar stroncis įsiterpė į gilesnius sluoksnio lygmenis, tik užaugintą sluoksnį XPS pagalba mes paėsdinome 1kV 20 min mažos energijos argono jonais. Gauti spektrai pavaizduoti pav. 3.45, o paviršiaus ir nuėsdinto paviršiaus elementų pasiskirstymas lentelėje nr.2. Iš rezultatų matyti, kad sieros ir deguonies santykis tiek paviršiuje, tiek einant gilyn į sluoksnį išlieka panašus, tačiau anglies kiekis sumažėja tris kartus, o Mo atvirkščiai – padidėja apie 3 kartus; to priežastis gali būti užterštas sluoksnio paviršius įvairiais organiniais junginiais.

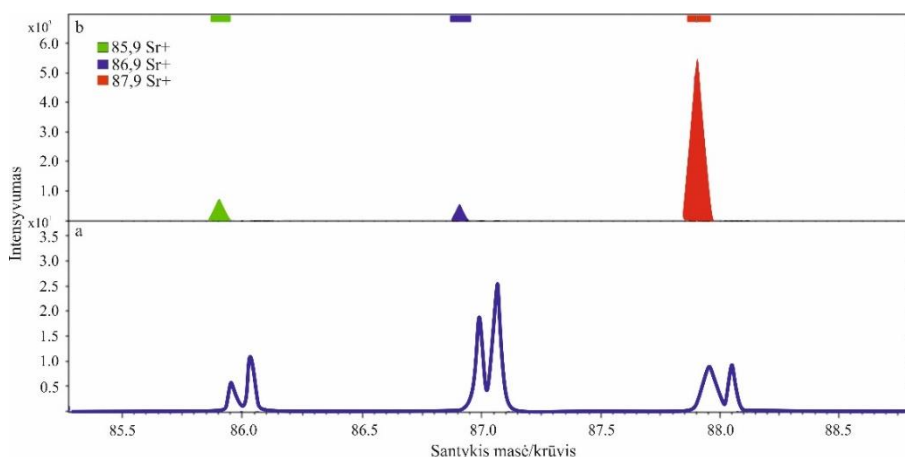
2. lentelė. Įvardintų elementų kiekiai susintetintos hibridinės MoS₂/SrMoO₄ dangos paviršiuje (at%) RFES duomenimis prieš ir po 20 min jos ėsdinimo Ar dujų srautu (2kV).

Pavyzdys	C	O	S	Sr	Mo
Nepaveiktos dangos	39.0	25.0	23.4	0	12.6
Po paėsdinimo Ar jonais 20min	11.6	23.2	24.2	1.4	39.6

Iš XPS spektro nuo nuėsdinto paviršiaus matyti smailės prie 127 eV ir 140 eV pažyminės, jog sintezės metu visgi susidaro Sr junginiai sluoksnio tūryje ar arčiau sandūros su padėklu ir taip suformuoja hibridinis MoS₂-MoO_x-SrMoO₄ sluoksnis. Įsitikinti, kad tikrai turime Sr ir jo junginių vien gilesniuose dangos lygmenyse, atlikomeToF SIMS (time-of-flight secondary ions mass spectrometry) analizę. Tam buvo atlikta Sr paieška nuo elektrodo paviršiaus į dangos gylį. Gauti rezultatai pateikti pav. 3,46 a,b. Kaip matyti, m/z intervale nuo 85 iki 90 (Stroncio jonizuotų atomų lėkio, priklausomo nuo masės/krūvis santykio diapazonas) gaunami signalai paėsdintam paviršiui prie m/z 87,9 yra priskirtini stroncio jonams. Padaryta prielaida, kad sintezės metu Sr prisikabina prie TiO₂ padėklo ir MoS₂ nanolapelinės struktūros danga formuojasi ant viršaus, o stroncio junginių į ją neįsiterpia.



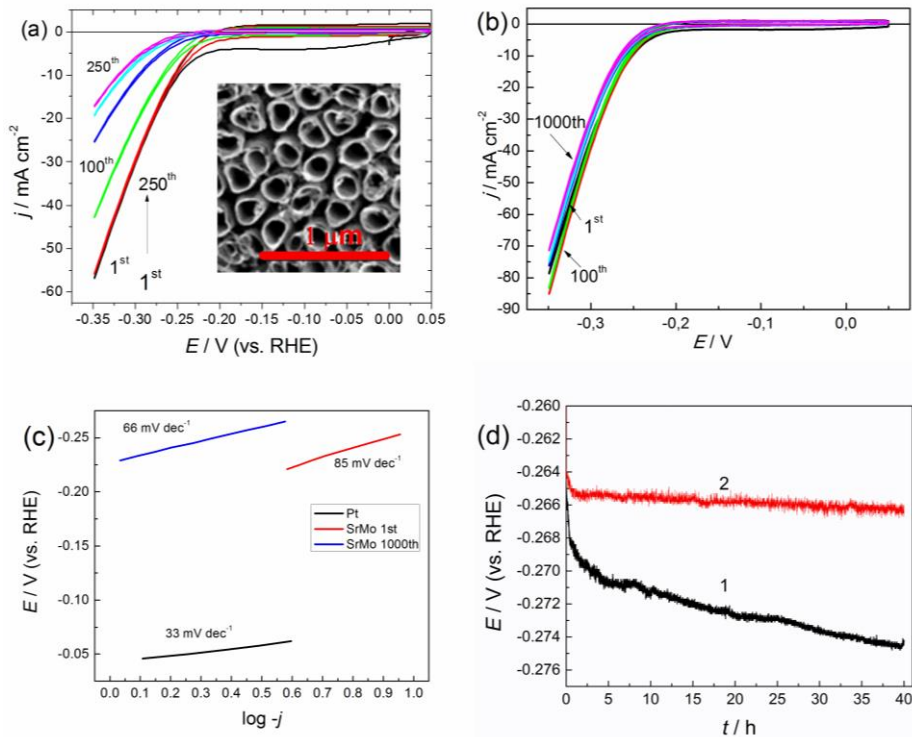
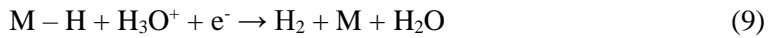
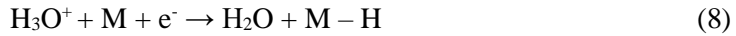
3.45 pav. Dangos, susidariusios Ti/TiO₂ paviršiuje hidroterminės sintezės metu, rentgeno spindulių fotoelektronų spektrai po jos paviršiaus lengvo ėsdinimo argono jonais.



3.46 pav. Dangos, suformuotos 3.43 paveiklo aprašytomis sąlygomis ToF-SIMS spektras prieš (a) ir po paviršiaus nuvalymo argono dujų srautu (b).

Katalizinis aktyvumas hibridinio MoS₂-MoO_x-SrMoO₄ elektrodo, suformuoto ant Ti/TiO₂ nanovamzdelių padėklo, buvo tikrinamas ciklinant elektrodą nuo 0,05V iki -0,35 V 0.5 molL⁻¹ H₂SO₄ ir 0.25 molL⁻¹ H₂CO₂ tirpale. Kaip matyti iš paveiklo 3,47a, įprastinis nanolapelinis MoS₂ sluoksnis pradeda dirbti prie 0.21V ir pasiekia ~55 mAcm⁻² srovės tankį prie -0,35 V poliarizacijos, tačiau

jau po 250 ciklų srovės tankis tesiekia vos 15-18 mAcm⁻². Tuo tarpu mūsų hibridinis MoS₂-MoO_x-SrMoO₄ elektrodas tame pačiame potencialo intervale išlieka stabilus ir po 1000 ciklų ir išlaiko gan aukštą 70 mAcm⁻² srovės tankį (pav. 3.47b). Hibridinio elektrokatalizatoriaus Tafelio polinkio sumažėjimas nuo 85 mVdec⁻¹ pradiniame darbo režime iki 66 mVdec⁻¹ po 1000 ciklų (pav.3.47c) reiškia, jog ženkliai sumažėjo protonų adsorbcijos energija katalizatoriaus paviršiuje ir Volmerio-Heyrovskio teigimu reakcijos mechanizmą galime užrašyti taip:



3.47 pav. Vandenilio jonų elektroredukcijos ant Ti/TiO₂ paviršiuje suformuotos MoS₂ (a) ir hibridizuotos stronciu MoS₂ dangos (b) proceso voltamogramos rūgščiame vandenyje nurodytam potencialo ciklui. (c) Tafelio priklausomybės paskaičiuotos Pt elektrodui ir hibridinei dangai nurodyto potencialo sklaidimo ciklo metu. (d) hibridinių MoS₂ dangų, suformuotų baziniame tirpale su 1 mmol L⁻¹ (1) bei 3 mmol L⁻¹ Sr(NO₃)₃ (2) vandenilio jonų elektroredukcijos reakcijos viršįtampio kaita pastovaus srovės tankio (10 mA cm⁻²) režime.

Anot klasikinės vandenilio dujų elektrocheminės redukcijos teorijos [233] M reiškia katalizatoriaus aktyvaus krašto tašką, o M – H reiškia vandenilio atomo adsorbciją ant šito taško. Verta paminėti, kad panašūs Tafelio polinkiai publikuoti ir su kitokiais hibridiniais elektrodais[234].

Apibendrinant skyrių galime teigti, jog mūsų hibridinio elektrodo aktyvumo ir stabilumo pagerėjimas lyginant su švariu 2H-MoS₂ yra dėka sintezės metu įsiterpusio hierarchinės struktūros stroncio molibdato tarp padėklo ir MoS₂ sluoksnių, o vėliau suformavusio junginio su MoO_x. Manome, kad šios sąlygos leido susiformuoti daugiau kataliziškai aktyvių taškų tiek dangos paviršiuje, tiek ir sluoksnio viduje. Nors pats mechanizmas hibridinio sluoksnio augimo nėra visiškai aiškus, manome, kad hidroterminės sintezės metu Sr²⁺ jonai ir MoO_x sudaro cheminius ryšius ir taip ant Ti/TiO₂ gaunama hierarchinė struktūra (pav. 3.41f). Tam pakanka vos 1 mmol L⁻¹ Sr²⁺, kadangi didesni kiekiai sąlygoja vien tik SrMoO₄ formavimąsi tirpalo tūryje. Taigi toks stroncio molibdato įsiterpimas tarp padėklo ir mūsų MoS₂ leidžia susiformuoti didesniam kiekiui netvarkių struktūrų su neįsisotinusiais kraštais. Taipogi galima paminėti, jog anglis, sudaranti jungtis C-S, daugiausia yra prisikabinusi prie kataliziškai neaktyvių plokštumų, kadangi paėsdinus paviršių Ar, mes gauname praktiškai identiškus rezultatus, nors anglies jau būna tik pėdsakai.

IŠVADOS

1. Ištyrus nanolapelių MoS_2 struktūrų hidroterminę sintezę ant įvairių padėklų nustatyta, kad labiausiai tam tinka Ti paviršius su anodinio oksido nanovamzdeline morfologija, įgalinančia MoS_2 efektyviai skaldyti vandens molekules rūgšties tirpaluose.
2. Rastas efektyvus MoS_2 nanodarinių elektrocheminio dekoravimo Pt nanodalelėmis kelias elektrai laidžiuose MoS_2 nanolapelių vietose papildomai suformuojant itin aktyvius vandenilio jonų katalizinio išskyrimo taškus tam panaudojant vos 6 mg m^{-2} platinos.
3. Pirmą kartą nanolapelių MoS_2 elektrokatalizatorių aktyvumui ir stabilumui pagerinti panaudota amino rūgštis glicinas. Jos priedai MoS_2 sintezės tirpaluose įgalina suformuoti hibridines 1T/2H- $\text{MoS}_2/\text{MoO}_3$ struktūras, pasižyminčias ne tik geresnėmis katalizinėmis savybėmis bet ir stabilumu, lyginant su elektrodais pagamintais be glicino.
4. Molibdeno disulfido 2D dangų kataliziniam aktyvumui ir stabilumui padidinti pirmą kartą panaudotas stroncio druskos priedas sukuriant sintezės tirpaluose hibridines Sr molibdato ir MoS_2 struktūras. Padaryta prielaida, kad sintezės metu ant anoduoto titano paviršiaus įkalintas stroncio molibdatas įgalina susiformuoti daugiau defektų turinčią ir gerai prikibusią MoS_2 nanolapelinę struktūrą.

LITERATŪRA

1. Wang, M., et al., *The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review*, in *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014. p. 573-588.
2. Faber, M.S. and S. Jin, *Earth-abundant inorganic electrocatalysts and their nanostructures for energy conversion applications*. *Energy & Environmental Science*, 2014. **7**(11): p. 3519-3542.
3. Chen, W.-F., J.T. Muckerman, and E. Fujita, *Recent developments in transition metal carbides and nitrides as hydrogen evolution electrocatalysts*. *Chemical Communications*, 2013. **49**(79): p. 8896-8909.
4. Deng, J., et al., *Enhanced Electron Penetration through an Ultrathin Graphene Layer for Highly Efficient Catalysis of the Hydrogen Evolution Reaction*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015. **54**(7): p. 2100-2104.
5. Liao, L., et al., *A nanoporous molybdenum carbide nanowire as an electrocatalyst for hydrogen evolution reaction*. *Energy & Environmental Science*, 2014. **7**(1): p. 387-392.
6. Kwong, W.L., et al., *Cationic Vacancy Defects in Iron Phosphide: A Promising Route toward Efficient and Stable Hydrogen Evolution by Electrochemical Water Splitting*. *ChemSusChem*, 2017. **10**(22): p. 4544-4551.
7. Merki, D. and X. Hu, *Recent developments of molybdenum and tungsten sulfides as hydrogen evolution catalysts*. *Energy & Environmental Science*, 2011. **4**(10): p. 3878-3888.
8. Wang, F., et al., *Selenium-Enriched Nickel Selenide Nanosheets as a Robust Electrocatalyst for Hydrogen Generation*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016. **55**(24): p. 6919-6924.
9. Wang, H., et al., *Integrated Circuits Based on Bilayer MoS₂ Transistors*. *Nano Letters*, 2012. **12**(9): p. 4674-4680.
10. Chen, Y., et al., *Optoelectronic Properties of Few-Layer MoS₂ FET Gated by Ferroelectric Relaxor Polymer*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016. **8**(47): p. 32083-32088.
11. Deng, J., et al., *Triggering the electrocatalytic hydrogen evolution activity of the inert two-dimensional MoS₂ surface via single-atom metal doping*. *Energy & Environmental Science*, 2015. **8**(5): p. 1594-1601.

12. Li, S., et al., *Increasing the electrochemical activity of basal plane sites in porous 3D edge rich MoS₂ thin films for the hydrogen evolution reaction*. *Materials Today Energy*, 2019. **13**: p. 134-144.
13. Ye, G., et al., *Defects Engineered Monolayer MoS₂ for Improved Hydrogen Evolution Reaction*. *Nano Letters*, 2016. **16**(2): p. 1097-1103.
14. Zhang, F.-J., et al., *Surface partially oxidized MoS₂ nanosheets as a higher efficient cocatalyst for photocatalytic hydrogen production*. *Applied Surface Science*, 2019. **487**: p. 734-742.
15. Anjum, M.A.R., et al., *Efficient Hydrogen Evolution Reaction Catalysis in Alkaline Media by All-in-One MoS₂ with Multifunctional Active Sites*. *Advanced Materials*, 2018. **30**(20): p. 1707105.
16. Shi, Y., et al., *Energy Level Engineering of MoS₂ by Transition-Metal Doping for Accelerating Hydrogen Evolution Reaction*. *Journal of the American Chemical Society*, 2017. **139**(43): p. 15479-15485.
17. Wypych, F., T. Weber, and R. Prins, *Scanning Tunneling Microscopic Investigation of 1T-MoS₂*. *Chemistry of Materials*, 1998. **10**(3): p. 723-727.
18. Di Giovanni, C., et al., *Bioinspired Iron Sulfide Nanoparticles for Cheap and Long-Lived Electrocatalytic Molecular Hydrogen Evolution in Neutral Water*. *ACS Catalysis*, 2014. **4**(2): p. 681-687.
19. Kong, D., et al., *First-row transition metal dichalcogenide catalysts for hydrogen evolution reaction*. *Energy & Environmental Science*, 2013. **6**(12): p. 3553-3558.
20. Tang, C., et al., *NiS₂ nanosheets array grown on carbon cloth as an efficient 3D hydrogen evolution cathode*. *Electrochimica Acta*, 2015. **153**: p. 508-514.
21. Faber, M.S., et al., *Earth-Abundant Metal Pyrites (FeS₂, CoS₂, NiS₂, and Their Alloys) for Highly Efficient Hydrogen Evolution and Polysulfide Reduction Electrocatalysis*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014. **118**(37): p. 21347-21356.
22. Faber, M.S., et al., *High-Performance Electrocatalysis Using Metallic Cobalt Pyrite (CoS₂) Micro- and Nanostructures*. *Journal of the American Chemical Society*, 2014. **136**(28): p. 10053-10061.
23. Peng, S., et al., *Cobalt Sulfide Nanosheet/Graphene/Carbon Nanotube Nanocomposites as Flexible Electrodes for Hydrogen Evolution*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014. **53**(46): p. 12594-12599.
24. Sun, Y., et al., *Electrodeposited Cobalt-Sulfide Catalyst for Electrochemical and Photoelectrochemical Hydrogen Generation*

- from Water*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(47): p. 17699-17702.
25. Kong, D., et al., *Synthesis of MoS₂ and MoSe₂ Films with Vertically Aligned Layers*. Nano Letters, 2013. **13**(3): p. 1341-1347.
 26. Wang, H., et al., *MoSe₂ and WSe₂ Nanofilms with Vertically Aligned Molecular Layers on Curved and Rough Surfaces*. Nano Letters, 2013. **13**(7): p. 3426-3433.
 27. Velazquez, J.M., et al., *Synthesis and hydrogen-evolution activity of tungsten selenide thin films deposited on tungsten foils*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2014. **716**: p. 45-48.
 28. Xu, C., et al., *Ultrathin S-doped MoSe₂ nanosheets for efficient hydrogen evolution*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(16): p. 5597-5601.
 29. Xu, K., et al., *Component-Controllable WS₂(1-x)Se_{2x} Nanotubes for Efficient Hydrogen Evolution Reaction*. ACS Nano, 2014. **8**(8): p. 8468-8476.
 30. Tsai, C., et al., *Active edge sites in MoSe₂ and WSe₂ catalysts for the hydrogen evolution reaction: a density functional study*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. **16**(26): p. 13156-13164.
 31. Kong, D., et al., *CoSe₂ Nanoparticles Grown on Carbon Fiber Paper: An Efficient and Stable Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction*. Journal of the American Chemical Society, 2014. **136**(13): p. 4897-4900.
 32. Liu, Q., et al., *CoSe₂ Nanowires Array as a 3D Electrode for Highly Efficient Electrochemical Hydrogen Evolution*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015. **7**(7): p. 3877-3881.
 33. Levy, R.B. and M. Boudart, *Platinum-Like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis*. Science, 1973. **181**(4099): p. 547.
 34. Kitchin, J.R., et al., *Trends in the chemical properties of early transition metal carbide surfaces: A density functional study*. Catalysis Today, 2005. **105**(1): p. 66-73.
 35. Gao, Q., et al., *Structural Design and Electronic Modulation of Transition-Metal-Carbide Electrocatalysts toward Efficient Hydrogen Evolution*. Advanced Materials, 2019. **31**(2): p. 1802880.
 36. Gong, Q., et al., *Ultrasmall and phase-pure W₂C nanoparticles for efficient electrocatalytic and photoelectrochemical hydrogen evolution*. Nature Communications, 2016. **7**(1): p. 13216.
 37. Lu, C., et al., *Molybdenum Carbide-Embedded Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanosheets as Electrocatalysts for Water Splitting in Alkaline Media*. ACS Nano, 2017. **11**(4): p. 3933-3942.

38. Kitchin, J.R., et al., *Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt(111) by subsurface 3d transition metals*. The Journal of Chemical Physics, 2004. **120**(21): p. 10240-10246.
39. Zhao, Y., et al., *In Situ CO₂-Emission Assisted Synthesis of Molybdenum Carbonitride Nanomaterial as Hydrogen Evolution Electrocatalyst*. Journal of the American Chemical Society, 2015. **137**(1): p. 110-113.
40. Li, J.-S., et al., *Coupled molybdenum carbide and reduced graphene oxide electrocatalysts for efficient hydrogen evolution*. Nature Communications, 2016. **7**(1): p. 11204.
41. Yang, X., et al., *Activation of Tungsten Carbide Catalysts by Use of an Oxygen Plasma Pretreatment*. ACS Catalysis, 2012. **2**(5): p. 765-769.
42. Ham, D.J. and J.S. Lee, *Transition Metal Carbides and Nitrides as Electrode Materials for Low Temperature Fuel Cells*. Energies, 2009. **2**(4): p. 873-899.
43. Liu, P. and J.A. Rodriguez, *Catalytic Properties of Molybdenum Carbide, Nitride and Phosphide: A Theoretical Study*. Catalysis Letters, 2003. **91**(3): p. 247-252.
44. You, B., et al., *Universal Surface Engineering of Transition Metals for Superior Electrocatalytic Hydrogen Evolution in Neutral Water*. Journal of the American Chemical Society, 2017. **139**(35): p. 12283-12290.
45. Liang, H.-W., et al., *Molecular metal-N_x centres in porous carbon for electrocatalytic hydrogen evolution*. Nature Communications, 2015. **6**(1): p. 7992.
46. Yu, F., et al., *Three-Dimensional Nanoporous Iron Nitride Film as an Efficient Electrocatalyst for Water Oxidation*. ACS Catalysis, 2017. **7**(3): p. 2052-2057.
47. Xie, J., et al., *Atomically-thin molybdenum nitride nanosheets with exposed active surface sites for efficient hydrogen evolution*. Chemical Science, 2014. **5**(12): p. 4615-4620.
48. Ren, B., et al., *A self-supported porous WN nanowire array: an efficient 3D electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction*. Journal of Materials Chemistry A, 2017. **5**(36): p. 19072-19078.
49. Lai, J., et al., *Strongly Coupled Nickel-Cobalt Nitrides/Carbon Hybrid Nanocages with Pt-Like Activity for Hydrogen Evolution Catalysis*. Advanced Materials, 2019. **31**(2): p. 1805541.
50. Jia, X., et al., *Ni₃FeN Nanoparticles Derived from Ultrathin NiFe-Layered Double Hydroxide Nanosheets: An Efficient Overall Water*

- Splitting Electrocatalyst*. *Advanced Energy Materials*, 2016. **6**(10): p. 1502585.
51. Wang, Y., et al., *Porous cobalt–iron nitride nanowires as excellent bifunctional electrocatalysts for overall water splitting*. *Chemical Communications*, 2016. **52**(85): p. 12614-12617.
 52. Cao, B., et al., *Mixed Close-Packed Cobalt Molybdenum Nitrides as Non-noble Metal Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction*. *Journal of the American Chemical Society*, 2013. **135**(51): p. 19186-19192.
 53. Chang, B., et al., *Bimetallic NiMoN Nanowires with a Preferential Reactive Facet: An Ultraefficient Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting*. *ChemSusChem*, 2018. **11**(18): p. 3198-3207.
 54. Song, F., et al., *Interfacing nickel nitride and nickel boosts both electrocatalytic hydrogen evolution and oxidation reactions*. *Nature Communications*, 2018. **9**(1): p. 4531.
 55. Wang, Y., et al., *Self-supported NiMo-based nanowire arrays as bifunctional electrocatalysts for full water splitting*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018. **6**(18): p. 8479-8487.
 56. Oyama, S.T., et al., *Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review*. *Catalysis Today*, 2009. **143**(1): p. 94-107.
 57. Xiao, P., W. Chen, and X. Wang, *A Review of Phosphide-Based Materials for Electrocatalytic Hydrogen Evolution*. *Advanced Energy Materials*, 2015. **5**(24): p. 1500985.
 58. Fang, Z., et al., *Dual Tuning of Ni–Co–A (A = P, Se, O) Nanosheets by Anion Substitution and Holey Engineering for Efficient Hydrogen Evolution*. *Journal of the American Chemical Society*, 2018. **140**(15): p. 5241-5247.
 59. Chakrabarty, S., D. Sahu, and C.R. Raj, *General Approach for the Synthesis of Nitrogen-Doped Carbon Encapsulated Mo and W Phosphide Nanostructures for Electrocatalytic Hydrogen Evolution*. *ACS Applied Energy Materials*, 2020. **3**(3): p. 2811-2820.
 60. Liu, P. and J.A. Rodriguez, *Catalysts for Hydrogen Evolution from the [NiFe] Hydrogenase to the Ni₂P(001) Surface: The Importance of Ensemble Effect*. *Journal of the American Chemical Society*, 2005. **127**(42): p. 14871-14878.
 61. Xiao, P., et al., *Molybdenum phosphide as an efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction*. *Energy & Environmental Science*, 2014. **7**(8): p. 2624-2629.

62. Blanchard, P.E.R., et al., *X-ray Photoelectron and Absorption Spectroscopy of Metal-Rich Phosphides M₂P and M₃P (M = Cr–Ni)*. Chemistry of Materials, 2008. **20**(22): p. 7081-7088.
63. Wang, X., et al., *One-Step Synthesis of Self-Supported Nickel Phosphide Nanosheet Array Cathodes for Efficient Electrocatalytic Hydrogen Generation*. Angewandte Chemie International Edition, 2015. **54**(28): p. 8188-8192.
64. Voiry, D., et al., *Enhanced catalytic activity in strained chemically exfoliated WS₂ nanosheets for hydrogen evolution*. Nature Materials, 2013. **12**(9): p. 850-855.
65. Yang, J., et al., *Two-dimensional hybrid nanosheets of tungsten disulfide and reduced graphene oxide as catalysts for enhanced hydrogen evolution*. Angewandte Chemie (International ed. in English), 2013. **52**(51): p. 13751-13754.
66. Cheng, L., et al., *Ultrathin WS₂ Nanoflakes as a High-Performance Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction*. Angewandte Chemie International Edition, 2014. **53**(30): p. 7860-7863.
67. Lukowski, M.A., et al., *Highly active hydrogen evolution catalysis from metallic WS₂ nanosheets*. Energy & Environmental Science, 2014. **7**(8): p. 2608-2613.
68. Lin, J., et al., *Enhanced Electrocatalysis for Hydrogen Evolution Reactions from WS₂ Nanoribbons*. Advanced Energy Materials, 2014. **4**(10): p. 1301875.
69. Yang, J., et al., *Two-Dimensional Hybrid Nanosheets of Tungsten Disulfide and Reduced Graphene Oxide as Catalysts for Enhanced Hydrogen Evolution*. Angewandte Chemie International Edition, 2013. **52**(51): p. 13751-13754.
70. Karunadasa Hemamala, I., et al., *A Molecular MoS₂ Edge Site Mimic for Catalytic Hydrogen Generation*. Science, 2012. **335**(6069): p. 698-702.
71. Karunadasa, H.I., C.J. Chang, and J.R. Long, *A molecular molybdenum-oxo catalyst for generating hydrogen from water*. Nature, 2010. **464**(7293): p. 1329-1333.
72. Yadav, P., et al., *Hydrogen evolution catalysis by terminal molybdenum-oxo complexes*. iScience, 2021. **24**(8): p. 102924.
73. Sundstrom, E.J., et al., *Computational and Experimental Study of the Mechanism of Hydrogen Generation from Water by a Molecular Molybdenum-Oxo Electrocatalyst*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(11): p. 5233-5242.

74. Koshiba, K., K. Yamauchi, and K. Sakai, *A Nickel Dithiolate Water Reduction Catalyst Providing Ligand-Based Proton-Coupled Electron-Transfer Pathways*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017. **56**(15): p. 4247-4251.
75. Gezer, G., et al., *Nickel–ruthenium-based complexes as biomimetic models of [NiFe] and [NiFeSe] hydrogenases for dihydrogen evolution*. *Dalton Transactions*, 2017. **46**(39): p. 13590-13596.
76. Downes, C.A., et al., *H₂ evolution by a cobalt selenolate electrocatalyst and related mechanistic studies*. *Chemical Communications*, 2017. **53**(53): p. 7306-7309.
77. Downes, C.A. and S.C. Marinescu, *Bioinspired Metal Selenolate Polymers with Tunable Mechanistic Pathways for Efficient H₂ Evolution*. *ACS Catalysis*, 2017. **7**(1): p. 848-854.
78. Haddad, A.Z., et al., *Beyond Metal-Hydrides: Non-Transition-Metal and Metal-Free Ligand-Centered Electrocatalytic Hydrogen Evolution and Hydrogen Oxidation*. *Journal of the American Chemical Society*, 2016. **138**(25): p. 7844-7847.
79. Cronin, S.P., et al., *Utilizing Charge Effects and Minimizing Intramolecular Proton Rearrangement to Improve the Overpotential of a Thiosemicarbazonato Zinc HER Catalyst*. *Inorganic Chemistry*, 2019. **58**(19): p. 12986-12997.
80. Cheon, G., et al., *Data Mining for New Two- and One-Dimensional Weakly Bonded Solids and Lattice-Commensurate Heterostructures*. *Nano Letters*, 2017. **17**(3): p. 1915-1923.
81. Wang, Q.H., et al., *Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides*. *Nature Nanotechnology*, 2012. **7**(11): p. 699-712.
82. Lukowski, M.A., et al., *Enhanced Hydrogen Evolution Catalysis from Chemically Exfoliated Metallic MoS₂ Nanosheets*. *Journal of the American Chemical Society*, 2013. **135**(28): p. 10274-10277.
83. Ataca, C. and S. Ciraci, *Functionalization of Single-Layer MoS₂ Honeycomb Structures*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011. **115**(27): p. 13303-13311.
84. Eda, G., et al., *Coherent Atomic and Electronic Heterostructures of Single-Layer MoS₂*. *ACS Nano*, 2012. **6**(8): p. 7311-7317.
85. Eda, G., et al., *Photoluminescence from Chemically Exfoliated MoS₂*. *Nano Letters*, 2011. **11**(12): p. 5111-5116.
86. Gupta, U., et al., *Characterization of few-layer 1T-MoSe₂ and its superior performance in the visible-light induced hydrogen evolution reaction*. *APL Materials*, 2014. **2**(9): p. 092802.

87. Maitra, U., et al., *Highly Effective Visible-Light-Induced H₂ Generation by Single-Layer 1T-MoS₂ and a Nanocomposite of Few-Layer 2H-MoS₂ with Heavily Nitrogenated Graphene*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013. **52**(49): p. 13057-13061.
88. Wang, X., et al., *NiS₂/MoS₂ on carbon cloth as a bifunctional electrocatalyst for overall water splitting*. *Electrochimica Acta*, 2019. **326**: p. 134983.
89. Freedy, K.M. and S.J. McDonnell, *Contacts for Molybdenum Disulfide: Interface Chemistry and Thermal Stability*. *Materials*, 2020. **13**(3).
90. Chou, S.S., et al., *Ligand Conjugation of Chemically Exfoliated MoS₂*. *Journal of the American Chemical Society*, 2013. **135**(12): p. 4584-4587.
91. Golub, A.S., et al., *Layered compounds assembled from molybdenum disulfide single-layers and alkylammonium cations*. *Solid State Ionics*, 2000. **128**(1): p. 151-160.
92. Aditya, T., et al., *Fabrication of MoS₂ decorated reduced graphene oxide sheets from solid Mo-precursor for electrocatalytic hydrogen evolution reaction*. *Electrochimica Acta*, 2019. **313**: p. 341-351.
93. Yan, Y., et al., *Recent Development of Molybdenum Sulfides as Advanced Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction*. *ACS Catalysis*, 2014. **4**(6): p. 1693-1705.
94. Hinnemann, B., et al., *Biomimetic Hydrogen Evolution: MoS₂ Nanoparticles as Catalyst for Hydrogen Evolution*. *Journal of the American Chemical Society*, 2005. **127**(15): p. 5308-5309.
95. Jaramillo, T.F., et al., *Identification of active edge sites for electrochemical H₂ evolution from MoS₂ nanocatalysts*. *Science (New York, N.Y.)*, 2007. **317**(5834): p. 100-102.
96. Xie, J., et al., *Defect-Rich MoS₂ Ultrathin Nanosheets with Additional Active Edge Sites for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution*. *Advanced Materials*, 2013. **25**(40): p. 5807-5813.
97. Jaramillo, T.F., et al., *Identification of Active Edge Sites for Electrochemical H₂ Evolution from MoS₂ Nanocatalysts*. *Science*, 2007. **317**(5834): p. 100.
98. Li, Y., et al., *MoS₂ Nanoparticles Grown on Graphene: An Advanced Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction*. *Journal of the American Chemical Society*, 2011. **133**(19): p. 7296-7299.

99. Liao, L., et al., *MoS₂ Formed on Mesoporous Graphene as a Highly Active Catalyst for Hydrogen Evolution*. *Advanced Functional Materials*, 2013. **23**(42): p. 5326-5333.
100. Yu, Z., et al., *Towards intrinsic charge transport in monolayer molybdenum disulfide by defect and interface engineering*. *Nature Communications*, 2014. **5**(1): p. 5290.
101. Hong, J., et al., *Exploring atomic defects in molybdenum disulphide monolayers*. *Nature Communications*, 2015. **6**(1): p. 6293.
102. Qiu, H., et al., *Hopping transport through defect-induced localized states in molybdenum disulphide*. *Nature Communications*, 2013. **4**(1): p. 2642.
103. Lin, S.-H. and J.-L. Kuo, *Activating and tuning basal planes of MoO₂, MoS₂, and MoSe₂ for hydrogen evolution reaction*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015. **17**(43): p. 29305-29310.
104. Li, H., et al., *Activating and optimizing MoS₂ basal planes for hydrogen evolution through the formation of strained sulphur vacancies*. *Nature Materials*, 2016. **15**(1): p. 48-53.
105. Li, H., et al., *Kinetic Study of Hydrogen Evolution Reaction over Strained MoS₂ with Sulfur Vacancies Using Scanning Electrochemical Microscopy*. *Journal of the American Chemical Society*, 2016. **138**(15): p. 5123-5129.
106. Tan, Y., et al., *Monolayer MoS₂ Films Supported by 3D Nanoporous Metals for High-Efficiency Electrocatalytic Hydrogen Production*. *Advanced Materials*, 2014. **26**(47): p. 8023-8028.
107. Yin, Y., et al., *Contributions of Phase, Sulfur Vacancies, and Edges to the Hydrogen Evolution Reaction Catalytic Activity of Porous Molybdenum Disulfide Nanosheets*. *Journal of the American Chemical Society*, 2016. **138**(25): p. 7965-7972.
108. Wang, Z., et al., *Catalyst Preparation with Plasmas: How Does It Work?* *ACS Catalysis*, 2018. **8**(3): p. 2093-2110.
109. Tao, L., et al., *Plasma-engineered MoS₂ thin-film as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction*. *Chemical Communications*, 2015. **51**(35): p. 7470-7473.
110. Zhao, Y., et al., *Rational design of stable sulfur vacancies in molybdenum disulfide for hydrogen evolution*. *Journal of Catalysis*, 2020. **382**: p. 320-328.
111. Cheng, C.-C., et al., *Activating basal-plane catalytic activity of two-dimensional MoS₂ monolayer with remote hydrogen plasma*. *Nano Energy*, 2016. **30**: p. 846-852.

112. Cheng, Y., et al., *Defects Enhance the Electrocatalytic Hydrogen Evolution Properties of MoS₂-based Materials*. Chemistry – An Asian Journal, 2020. **15**(20): p. 3123-3134.
113. Wang, X., et al., *Single-Atom Vacancy Defect to Trigger High-Efficiency Hydrogen Evolution of MoS₂*. Journal of the American Chemical Society, 2020. **142**(9): p. 4298-4308.
114. Zhang, P., et al., *Chemically activated MoS₂ for efficient hydrogen production*. Nano Energy, 2019. **57**: p. 535-541.
115. Tsai, C., et al., *Electrochemical generation of sulfur vacancies in the basal plane of MoS₂ for hydrogen evolution*. Nature Communications, 2017. **8**(1): p. 15113.
116. Li, G., et al., *Synergistically creating sulfur vacancies in semimetal-supported amorphous MoS₂ for efficient hydrogen evolution*. Applied Catalysis B: Environmental, 2019. **254**: p. 1-6.
117. Meng, C., et al., *Molybdenum Disulfide Modified by Laser Irradiation for Catalyzing Hydrogen Evolution*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019. **7**(7): p. 6999-7003.
118. Zhang, H., et al., *Surface Modulation of Hierarchical MoS₂ Nanosheets by Ni Single Atoms for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution*. Advanced Functional Materials, 2018. **28**(51): p. 1807086.
119. Luo, Z., et al., *Chemically activating MoS₂ via spontaneous atomic palladium interfacial doping towards efficient hydrogen evolution*. Nature Communications, 2018. **9**(1): p. 2120.
120. Attanayake, N.H., et al., *Effect of Intercalated Metals on the Electrocatalytic Activity of 1T-MoS₂ for the Hydrogen Evolution Reaction*. ACS Energy Letters, 2018. **3**(1): p. 7-13.
121. Liu, P., et al., *P Dopants Triggered New Basal Plane Active Sites and Enlarged Interlayer Spacing in MoS₂ Nanosheets toward Electrocatalytic Hydrogen Evolution*. ACS Energy Letters, 2017. **2**(4): p. 745-752.
122. Ren, X., et al., *A Se-doped MoS₂ nanosheet for improved hydrogen evolution reaction*. Chemical Communications, 2015. **51**(88): p. 15997-16000.
123. Deng, Y., et al., *Oxygen-incorporated MoX (X: S, Se or P) nanosheets via universal and controlled electrochemical anodic activation for enhanced hydrogen evolution activity*. Nano Energy, 2019. **62**: p. 338-347.

124. Ge, P., et al., *Hydrogen evolution across nano-Schottky junctions at carbon supported MoS₂ catalysts in biphasic liquid systems*. Chemical Communications, 2012. **48**(52): p. 6484-6486.
125. Voiry, D., et al., *Conducting MoS₂ Nanosheets as Catalysts for Hydrogen Evolution Reaction*. Nano Letters, 2013. **13**(12): p. 6222-6227.
126. Ambrosi, A., Z. Sofer, and M. Pumera, *Lithium Intercalation Compound Dramatically Influences the Electrochemical Properties of Exfoliated MoS₂*. Small, 2015. **11**(5): p. 605-612.
127. Gao, G., et al., *Charge Mediated Semiconducting-to-Metallic Phase Transition in Molybdenum Disulfide Monolayer and Hydrogen Evolution Reaction in New 1T' Phase*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(23): p. 13124-13128.
128. Tsai, C., et al., *Theoretical insights into the hydrogen evolution activity of layered transition metal dichalcogenides*. Surface Science, 2015. **640**: p. 133-140.
129. Tang, Q. and D.-e. Jiang, *Mechanism of Hydrogen Evolution Reaction on 1T-MoS₂ from First Principles*. ACS Catalysis, 2016. **6**(8): p. 4953-4961.
130. Gao, M.-R., M.K.Y. Chan, and Y. Sun, *Edge-terminated molybdenum disulfide with a 9.4-Å interlayer spacing for electrochemical hydrogen production*. Nature Communications, 2015. **6**(1): p. 7493.
131. Tenne, R., *Inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles*. Nature Nanotechnology, 2006. **1**(2): p. 103-111.
132. Chen, J., et al., *Synthesis of open-ended MoS₂ nanotubes and the application as the catalyst of methanation*. Chemical Communications, 2002(16): p. 1722-1723.
133. Li, W.-J., et al., *Hydrothermal synthesis of MoS₂ nanowires*. Journal of Crystal Growth, 2003. **250**(3): p. 418-422.
134. Wu, Z., D. Wang, and A. Sun, *Preparation of MoS₂ nanoflakes by a novel mechanical activation method*. Journal of Crystal Growth, 2010. **312**(2): p. 340-343.
135. Wu, Z., et al., *Novel hexagonal MoS₂ nanoplates formed by solid-state assembly of nanosheets*. Journal of Crystal Growth, 2010. **312**(12): p. 1973-1976.
136. Ma, L., et al., *Synthesis and characterization of flower-like MoS₂ microspheres by a facile hydrothermal route*. Materials Letters, 2009. **63**(23): p. 2022-2024.
137. Cheng, Y., et al., *In Situ Hydrothermal Synthesis MoS₂/Guar Gum Carbon Nanoflowers as Advanced Electrocatalysts for*

- Electrocatalytic Hydrogen Evolution*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018. **6**(7): p. 8688-8696.
138. Li, Z., et al., *Synthesis of sulfur-rich MoS₂ nanoflowers for enhanced hydrogen evolution reaction performance*. Electrochimica Acta, 2018. **283**: p. 306-312.
139. Venkateshwaran, S. and S.M. Senthil Kumar, *Template-Driven Phase Selective Formation of Metallic 1T-MoS₂ Nanoflowers for Hydrogen Evolution Reaction*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019. **7**(2): p. 2008-2017.
140. Xin, X., et al., *In-situ growth of high-content 1T phase MoS₂ confined in the CuS nanoframe for efficient photocatalytic hydrogen evolution*. Applied Catalysis B: Environmental, 2020. **269**: p. 118773.
141. Huang, Y., et al., *Hard template strategy for the synthesis of porous MoS₂/MoO₂ hybrid electrocatalyst for hydrogen evolution reaction*. Applied Surface Science, 2020. **520**: p. 146340.
142. Yang, T., et al., *Construction of 3D flower-like MoS₂ spheres with nanosheets as anode materials for high-performance lithium ion batteries*. Electrochimica Acta, 2014. **115**: p. 165-169.
143. Wang, F.Z., et al., *Ammonia intercalated flower-like MoS₂ nanosheet film as electrocatalyst for high efficient and stable hydrogen evolution*. Scientific Reports, 2016. **6**(1): p. 31092.
144. Zhang, X., et al., *Hydrothermal synthesis and characterization of 3D flower-like MoS₂ microspheres*. Materials Letters, 2015. **148**: p. 67-70.
145. Tran, P.D., et al., *Coordination polymer structure and revisited hydrogen evolution catalytic mechanism for amorphous molybdenum sulfide*. Nature Materials, 2016. **15**(6): p. 640-646.
146. Lee, S.C., et al., *Chemical and Phase Evolution of Amorphous Molybdenum Sulfide Catalysts for Electrochemical Hydrogen Production*. ACS Nano, 2016. **10**(1): p. 624-632.
147. Merki, D., et al., *Amorphous molybdenum sulfide films as catalysts for electrochemical hydrogen production in water*. Chemical Science, 2011. **2**(7): p. 1262-1267.
148. Morales-Guio, C.G. and X. Hu, *Amorphous Molybdenum Sulfides as Hydrogen Evolution Catalysts*. Accounts of Chemical Research, 2014. **47**(8): p. 2671-2681.
149. Vrubel, H., D. Merki, and X. Hu, *Hydrogen evolution catalyzed by MoS₃ and MoS₂ particles*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(3): p. 6136-6144.

150. Zhang, Q., et al., *MoS₂ yolk-shell microspheres with a hierarchical porous structure for efficient hydrogen evolution*. *Nano Research*, 2016. **9**(10): p. 3038-3047.
151. Vrabel, H. and X. Hu, *Growth and Activation of an Amorphous Molybdenum Sulfide Hydrogen Evolving Catalyst*. *ACS Catalysis*, 2013. **3**(9): p. 2002-2011.
152. Escalera-López, D., Z. Lou, and N.V. Rees, *Benchmarking the Activity, Stability, and Inherent Electrochemistry of Amorphous Molybdenum Sulfide for Hydrogen Production*. *Advanced Energy Materials*, 2019. **9**(8): p. 1802614.
153. Jian, C., et al., *Surface electron state engineering enhanced hydrogen evolution of hierarchical molybdenum disulfide in acidic and alkaline media*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020. **266**: p. 118649.
154. Yang, S., et al., *Unique three-dimensional Mo₂C@MoS₂ heterojunction nanostructure with S vacancies as outstanding all-pH range electrocatalyst for hydrogen evolution*. *Journal of Catalysis*, 2019. **371**: p. 20-26.
155. Wu, W., et al., *Activation of MoS₂ Basal Planes for Hydrogen Evolution by Zinc*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019. **58**(7): p. 2029-2033.
156. Guo, J., et al., *Oxygen-incorporated MoS₂ ultrathin nanosheets grown on graphene for efficient electrochemical hydrogen evolution*. *Journal of Power Sources*, 2015. **291**: p. 195-200.
157. Xu, Y., et al., *Monolayer MoS₂ with S vacancies from interlayer spacing expanded counterparts for highly efficient electrochemical hydrogen production*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016. **4**(42): p. 16524-16530.
158. Li, Y., et al., *Engineering MoS₂ nanomesh with holes and lattice defects for highly active hydrogen evolution reaction*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018. **239**: p. 537-544.
159. Xie, J., et al., *Defect-rich MoS₂ nanowall catalyst for efficient hydrogen evolution reaction*. *Nano Research*, 2017. **10**(4): p. 1178-1188.
160. Radisavljevic, B., et al., *Single-layer MoS₂ transistors*. *Nature Nanotechnology*, 2011. **6**(3): p. 147-150.
161. Li, H., et al., *Fabrication of Single- and Multilayer MoS₂ Film-Based Field-Effect Transistors for Sensing NO at Room Temperature*. *Small*, 2012. **8**(1): p. 63-67.
162. Nicolosi, V., et al., *Liquid Exfoliation of Layered Materials*. *Science*, 2013. **340**(6139): p. 1226419.

163. Zeng, Z., et al., *Single-Layer Semiconducting Nanosheets: High-Yield Preparation and Device Fabrication*. Angewandte Chemie International Edition, 2011. **50**(47): p. 11093-11097.
164. Conway, B.E. and B.V. Tilak, *Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H₂, and the role of chemisorbed H*. Electrochimica Acta, 2002. **47**(22): p. 3571-3594.
165. Lin, Y.-C., et al., *Wafer-scale MoS₂ thin layers prepared by MoO₃ sulfurization*. Nanoscale, 2012. **4**(20): p. 6637-6641.
166. Chen, C., et al., *Growth of large-area atomically thin MoS₂ film via ambient pressure chemical vapor deposition*. Photonics Research, 2015. **3**(4): p. 110-114.
167. Cai, G.M., et al., *Regular hexagonal MoS₂ microflakes grown from MoO₃ precursor*. Applied Physics A, 2007. **89**(3): p. 783-788.
168. Zhou, D., et al., *Unveiling the Growth Mechanism of MoS₂ with Chemical Vapor Deposition: From Two-Dimensional Planar Nucleation to Self-Seeding Nucleation*. Crystal Growth & Design, 2018. **18**(2): p. 1012-1019.
169. Zhou, W., et al., *Synthesis of Few-Layer MoS₂ Nanosheet-Coated TiO₂ Nanobelt Heterostructures for Enhanced Photocatalytic Activities*. Small, 2013. **9**(1): p. 140-147.
170. Chung, D.Y., et al., *Edge-exposed MoS₂ nano-assembled structures as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction*. Nanoscale, 2014. **6**(4): p. 2131-2136.
171. Shi, L., et al., *An Amine-Functionalized Iron(III) Metal–Organic Framework as Efficient Visible-Light Photocatalyst for Cr(VI) Reduction*. Advanced Science, 2015. **2**(3): p. 1500006.
172. Naujokaitis, A., et al., *1T/2H MoS₂/MoO₃ hybrid assemblies with glycine as highly efficient and stable electrocatalyst for water splitting*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. **44**(44): p. 24237-24245.
173. Beal, A.R. and H.P. Hughes, *Kramers-Kronig analysis of the reflectivity spectra of 2H-MoS₂, 2H-MoSe₂ and 2H-MoTe₂*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1979. **12**(5): p. 881-890.
174. Han, B. and Y.H. Hu, *MoS₂ as a co-catalyst for photocatalytic hydrogen production from water*. Energy Science & Engineering, 2016. **4**(5): p. 285-304.
175. Xu, Z., et al., *A critical review on the applications and potential risks of emerging MoS₂ nanomaterials*. Journal of Hazardous Materials, 2020. **399**: p. 123057.

176. Kang, Y., et al., *Plasmonic Hot Electron Induced Structural Phase Transition in a MoS₂ Monolayer*. *Advanced Materials*, 2014. **26**(37): p. 6467-6471.
177. Sahoo, S., et al., *Temperature-Dependent Raman Studies and Thermal Conductivity of Few-Layer MoS₂*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013. **117**(17): p. 9042-9047.
178. Zhao, Y., et al., *Interlayer Breathing and Shear Modes in Few-Trilayer MoS₂ and WSe₂*. *Nano Letters*, 2013. **13**(3): p. 1007-1015.
179. Li, H., et al., *From Bulk to Monolayer MoS₂: Evolution of Raman Scattering*. *Advanced Functional Materials*, 2012. **22**(7): p. 1385-1390.
180. Molina-Sánchez, A. and L. Wirtz, *Phonons in single-layer and few-layer MoS₂ and WS₂*. *Physical Review B*, 2011. **84**(15): p. 155413.
181. Lee, C., et al., *Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS₂*. *ACS Nano*, 2010. **4**(5): p. 2695-2700.
182. Shinagawa, T. and K. Takanebe, *Identification of intrinsic catalytic activity for electrochemical reduction of water molecules to generate hydrogen*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015. **17**(23): p. 15111-15114.
183. Parsons, R., *The rate of electrolytic hydrogen evolution and the heat of adsorption of hydrogen*. *Transactions of the Faraday Society*, 1958. **54**(0): p. 1053-1063.
184. Nørskov, J.K., et al., *Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005. **152**(3): p. J23.
185. Darband, G.B., M. Aliofkhaezaei, and S. Shanmugam, *Recent advances in methods and technologies for enhancing bubble detachment during electrochemical water splitting*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019. **114**: p. 109300.
186. Yu, Y., et al., *Engineering Substrate Interactions for High Luminescence Efficiency of Transition-Metal Dichalcogenide Monolayers*. *Advanced Functional Materials*, 2016. **26**(26): p. 4733-4739.
187. Yu, Y., et al., *Fundamental limits of exciton-exciton annihilation for light emission in transition metal dichalcogenide monolayers*. *Physical Review B*, 2016. **93**(20): p. 201111.
188. Voiry, D., et al., *The role of electronic coupling between substrate and 2D MoS₂ nanosheets in electrocatalytic production of hydrogen*. *Nature Materials*, 2016. **15**(9): p. 1003-1009.

189. Das, S., et al., *High Performance Multilayer MoS₂ Transistors with Scandium Contacts*. Nano Letters, 2013. **13**(1): p. 100-105.
190. Chen, G., et al., *Defect assisted coupling of a MoS₂/TiO₂ interface and tuning of its electronic structure*. Nanotechnology, 2016. **27**(35): p. 355203.
191. Li, T., et al., *Competitive Self-Assembly of PANI Confined MoS₂ Boosting the Photocatalytic Activity of the Graphitic Carbon Nitride*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020. **8**(35): p. 13352-13361.
192. Zhang, N., et al., *Edge-rich MoS₂ Nanosheets Rooting into Polyaniline Nanofibers as Effective Catalyst for Electrochemical Hydrogen Evolution*. Electrochimica Acta, 2015. **180**: p. 155-163.
193. Ai, K., et al., *MoS₂ Nanosheets with Widened Interlayer Spacing for High-Efficiency Removal of Mercury in Aquatic Systems*. Advanced Functional Materials, 2016. **26**(30): p. 5542-5549.
194. Rasamani, K.D., F. Alimohammadi, and Y. Sun, *Interlayer-expanded MoS₂*. Materials Today, 2017. **20**(2): p. 83-91.
195. Crețu, R., A. Kellenberger, and N. Vaszilcsin, *Enhancement of hydrogen evolution reaction on platinum cathode by proton carriers*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(27): p. 11685-11694.
196. Choudhary, R.B. and G. Mandal, *MoS₂ decorated with graphene and polyaniline nanocomposite as an electron transport layer for OLED applications*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020. **31**(2): p. 1302-1316.
197. Ji, Q., et al., *Epitaxial Monolayer MoS₂ on Mica with Novel Photoluminescence*. Nano Letters, 2013. **13**(8): p. 3870-3877.
198. Liu, K.-K., et al., *Growth of Large-Area and Highly Crystalline MoS₂ Thin Layers on Insulating Substrates*. Nano Letters, 2012. **12**(3): p. 1538-1544.
199. Zou, X. and Y. Zhang, *Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting*. Chemical Society Reviews, 2015. **44**(15): p. 5148-5180.
200. Li, G., et al., *Effect of calcination temperature on the morphology and surface properties of TiO₂ nanotube arrays*. Applied Surface Science, 2009. **255**(16): p. 7323-7328.
201. Paulose, M., et al., *Unprecedented ultra-high hydrogen gas sensitivity in undoped titania nanotubes*. Nanotechnology, 2005. **17**(2): p. 398-402.

202. Roland, U., T. Braunschweig, and F. Roesner, *On the nature of spilt-over hydrogen*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1997. **127**(1): p. 61-84.
203. Lai, J., R. Luque, and G. Xu, *Recent Advances in the Synthesis and Electrocatalytic Applications of Platinum-Based Bimetallic Alloy Nanostructures*. ChemCatChem, 2015. **7**(20): p. 3206-3228.
204. Jiang, H., *Electronic Band Structures of Molybdenum and Tungsten Dichalcogenides by the GW Approach*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(14): p. 7664-7671.
205. Laursen, A.B., et al., *Molybdenum sulfides—efficient and viable materials for electro - and photoelectrocatalytic hydrogen evolution*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(2): p. 5577-5591.
206. Zheng, Y., et al., *Advancing the Electrochemistry of the Hydrogen-Evolution Reaction through Combining Experiment and Theory*. Angewandte Chemie International Edition, 2015. **54**(1): p. 52-65.
207. Zhu, D., et al., *Engineering 2D Metal–Organic Framework/MoS₂ Interface for Enhanced Alkaline Hydrogen Evolution*. Small, 2019. **15**(14): p. 1805511.
208. Li, Y., et al., *Synergistic Pt doping and phase conversion engineering in two-dimensional MoS₂ for efficient hydrogen evolution*. Nano Energy, 2021. **84**: p. 105898.
209. Hou, D., et al., *Pt nanoparticles/MoS₂ nanosheets/carbon fibers as efficient catalyst for the hydrogen evolution reaction*. Electrochimica Acta, 2015. **166**: p. 26-31.
210. Sun, D., et al., *1T MoS₂ nanosheets with extraordinary sodium storage properties via thermal-driven ion intercalation assisted exfoliation of bulky MoS₂*. Nano Energy, 2019. **61**: p. 361-369.
211. Calandra, M., *Chemically exfoliated single-layer MoS₂: Stability, lattice dynamics, and catalytic adsorption from first principles*. Physical Review B, 2013. **88**(24): p. 245428.
212. Wang, S., et al., *Ultrastable In-Plane 1T–2H MoS₂ Heterostructures for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction*. Advanced Energy Materials, 2018. **8**(25): p. 1801345.
213. Cai, L., et al., *Vacancy-Induced Ferromagnetism of MoS₂ Nanosheets*. Journal of the American Chemical Society, 2015. **137**(7): p. 2622-2627.
214. Leng, K., et al., *Phase Restructuring in Transition Metal Dichalcogenides for Highly Stable Energy Storage*. ACS Nano, 2016. **10**(10): p. 9208-9215.

215. Rao, C.N.R., U. Maitra, and U.V. Waghmare, *Extraordinary attributes of 2-dimensional MoS₂ nanosheets*. Chemical Physics Letters, 2014. **609**: p. 172-183.
216. Karthick, K., et al., *Enhancing Hydrogen Evolution Reaction Activities of 2H-Phase VS₂ Layers with Palladium Nanoparticles*. Inorganic Chemistry, 2020. **59**(14): p. 10197-10207.
217. Du, P., et al., *Metallic 1T phase MoS₂ nanosheets as a highly efficient co-catalyst for the photocatalytic hydrogen evolution of CdS nanorods*. RSC Advances, 2016. **6**(78): p. 74394-74399.
218. Manikandan, A., et al., *A superior dye adsorbent towards the hydrogen evolution reaction combining active sites and phase-engineering of (1T/2H) MoS₂/ α -MoO₃ hybrid heterostructured nanoflowers*. Journal of Materials Chemistry A, 2018. **6**(31): p. 15320-15329.
219. Yu, H., et al., *Freestanding nanosheets of 1T-2H hybrid MoS₂ as electrodes for efficient sodium storage*. Journal of Materials Science & Technology, 2021. **67**: p. 237-242.
220. Liu, Q., et al., *Gram-Scale Aqueous Synthesis of Stable Few-Layered 1T-MoS₂: Applications for Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Evolution*. Small, 2015. **11**(41): p. 5556-5564.
221. Sun, H., et al., *SERS Selective Enhancement on Monolayer MoS₂ Enabled by a Pressure-Induced Shift from Resonance to Charge Transfer*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021. **13**(22): p. 26551-26560.
222. Zhang, K., et al., *Graphene/Acid Coassisted Synthesis of Ultrathin MoS₂ Nanosheets with Outstanding Rate Capability for a Lithium Battery Anode*. Inorganic Chemistry, 2013. **52**(17): p. 9807-9812.
223. Zhang, K., et al., *Unconventional Pore and Defect Generation in Molybdenum Disulfide: Application in High-Rate Lithium-Ion Batteries and the Hydrogen Evolution Reaction*. ChemSusChem, 2014. **7**(9): p. 2489-2495.
224. Hu, Y., et al., *Preparation of controllable-thickness 1T@2H-MoS₂ thin films by pulsed laser-induced synthesis and the selective separation of the 1T phase*. Journal of Materials Chemistry C, 2018. **6**(43): p. 11651-11658.
225. Xie, J., et al., *Controllable Disorder Engineering in Oxygen-Incorporated MoS₂ Ultrathin Nanosheets for Efficient Hydrogen Evolution*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(47): p. 17881-17888.

226. Youn, D.H., et al., *Fabrication of graphene-based electrode in less than a minute through hybrid microwave annealing*. Scientific Reports, 2014. **4**(1): p. 5492.
227. Li, R., et al., *Nitrogen doped MoS₂ nanosheets synthesized via a low-temperature process as electrocatalysts with enhanced activity for hydrogen evolution reaction*. Journal of Power Sources, 2017. **356**: p. 133-139.
228. Nadeem Riaz, K., et al., *Facile hydrothermal synthesis of 3D flower-like La-MoS₂ nanostructure for photocatalytic hydrogen energy production*. International Journal of Energy Research, 2019. **43**(1): p. 491-499.
229. Geng, S., et al., *Activating interfacial S sites of MoS₂ boosts hydrogen evolution electrocatalysis*. Nano Research, 2022. **15**(3): p. 1809-1816.
230. Xue, X., et al., *Rational inert-basal-plane activating design of ultrathin 1T' phase MoS₂ with a MoO₃ heterostructure for enhancing hydrogen evolution performances*. Nanoscale, 2018. **10**(35): p. 16531-16538.
231. Komai, S., M. Hirano, and N. Ohtsu, *Spectral analysis of Sr 3d XPS spectrum in Sr-containing hydroxyapatite*. Surface and Interface Analysis, 2020. **52**(12): p. 823-828.
232. Zheng, Z., et al., *Semiconductor SERS enhancement enabled by oxygen incorporation*. Nature Communications, 2017. **8**(1): p. 1993.
233. Zhu, J., et al., *Ultrasmall, Well-Dispersed, Hollow Siliceous Spheres with Enhanced Endocytosis Properties*. Small, 2010. **6**(2): p. 276-282.
234. Firmiano, E.G.S., et al., *Graphene oxide as a highly selective substrate to synthesize a layered MoS₂ hybrid electrocatalyst*. Chemical Communications, 2012. **48**(62): p. 7687-7689.

SUMMARY

Introduction

The rapid development of human civilization and industrialization has brought serious issues associated with our daily life and economy. The protection of the environment and utilization of energy is currently the most important challenge to our planet and here the need for clean renewable energy arises. Among alternative energy sources, the development of hydrogen extraction and utilization infrastructure would be a major step towards a clean energy future. Thus, efficient hydrogen production and storage are key steps to a successful hydrogen economy.

Hydrogen gas does not exist naturally in nature - it needs to be extracted from natural gas or produced. Nowadays, more than 500 billion cubic meters (or about 45 million tonnes) of hydrogen are extracted worldwide each year [1]. However, 96% of hydrogen is extracted from natural gas, oil, or coal. Thus, the main way to produce hydrogen is still heavily dependent on fossil fuels and does not solve the problem of climate change at all, as CO₂ is emitted into the environment during hydrogen production. Hydrogen fuel contains high gravimetric chemical energy up to 142 MJ kg⁻¹ (3 times higher than fossil fuels or other chemical fuels) and could be an ideal alternative for fossil fuels. Most importantly, H₂ fuel could help us escape from the greenhouse effect, because the carbon emission is zero.

Electrochemical water splitting is one of the most reliable and effective ways for the sustainable production of pure hydrogen on a large scale, while the core of this technology lies in the development of highly active non-noble-metal-based electrocatalysts to lower the large dynamic overpotentials of electrode materials. The reduction of hydrogen ions from aqueous solutions takes place only on the surface of the catalyst. It is known that platinum and platinum group metals and their derivatives are the most efficient electrocatalysts for hydrogen release from water because the adsorption (Gibbs) energy of hydrogen ions on these metals is close to zero. However, the practical use of precious metal electrodes is limited by their high cost. To reduce production costs, it is necessary to look for alternative materials consisting of abundant and inexpensive elements found on earth [2, 3].

In the last decade, electrocatalysts based on carbon [4], transition metal carbides, nitrides, phosphides, sulfides and selenides [5-9] capable of splitting water molecules have been intensively researched and developed. One such electrocatalyst is MoS₂ – a stable, non-toxic, affordable material, that exhibits

great potential in catalysis, sensing, electrochemical operations, and environmentally related fields. MoS₂ is a typical transition metal dichalcogenide (TMD) compound with a two-dimensional S–Mo–S triatomic layer structure [10, 11]. It has attracted attention not only because it is capable of catalyzing water and has the greatest potential to replace Pt, but also because it is chemically stable, tunable electronic structure, is easily synthesized, and is inexpensive compared to Pt-based catalysts[12-14]. Transition metals have low M-H bond energies and a high rate of hydrogen dissociation, which is a good basis for the hydrogen evolution reaction (HER)[15]. MoS₂ splits water through the active edges of its nanolayers, so in order to have as many active sites as possible, it is important to choose the right substrate and growing conditions. Catalytic performance of MoS₂-based catalysts can be improved in three main ways: enhancing intrinsic activity by activating the inert basal plane; increasing the concentration of active edge sites; and enhancing conductivity. In addition, to increase the catalytic activity, it is possible to create defective points in the MoS₂ lattice (free bonds, disordered atoms, vacancies) and fill them with atoms of another metal, oxygen, or nitrogen [16, 17].

Main goal and objectives

The main goal of this work was to synthesize and investigate stable working electrocatalysts based on nanostructured molybdenum disulfide heterostructures for hydrogen gas production from water. In that case, there were made four tasks:

1. To study the influence of various substrates on the nanostructured molybdenum disulfide formation by hydrothermal synthesis and select the most suitable for stable water decomposition.
2. Optimize nanoplatelet MoS₂ derivatives formation on conductive surfaces.
3. To investigate catalytic activity of nanoplatelet MoS₂ structures decorated with Pt nanoparticles.
4. Insert amino acids into nanoplatelet MoS₂ structures in order to increase their electrocatalytic activity and stability.

Scientific novelty

After studying the influence of various substrates on the activity and stability of MoS₂ nanostructures in HER acid solution it was found that the surface of the anodized titanium(TiO₂) structure guarantees excellent adhesion of MoS₂ and prevents degradation.

We proposed a unique (for the first time to our knowledge) electrochemical decoration method of hydrothermally synthesized MoS₂ nanoplatelet structure by platinum nanoparticles. This method allows controlling the mass and size of precipitated platinum nanoparticles as it depends on the amount of flowed charge. We have shown that Pt nanoparticles are deposited only on the electrochemically active sites and defect points on the MoS₂ nanoplatelet edges.

To create more active and stable HER catalysts without any precious metals and their compounds, the influence of various additives was investigated. The addition of amino acid glycine in the synthesis solution was found to significantly improve the stability of the MoS₂ nanoplatelet structure in the HER process. The role of the amino acid still is not clearly understood. Glycine changes the composition of the product, forming a hybrid nanoplatelet coating consisting of 1T-MoS₂/2H-MoS₂ phases and MoO₃ and MoO₂. This results in the formation of defective structures with increased conductivity and the number of active sites. Glycine degradation products are assumed to stabilize the transition of the conductive metallic 1T-MoS₂ phase to the more thermodynamically stable 2H-MoS₂ phase.

Statements to defend

1. Hydrothermally synthesized MoS₂ nanoplatelet structures on an anodized titanium (TiNT) substrate significantly increase the adhesion, number of active sites, and electrical conductivity of such structure, resulting in more efficient electrode stability and catalytic activity.
2. Small amount of electrochemically deposited Pt nanoparticles on active MoS₂ centers enhances such hybrid electrocatalyst efficiency close to the Pt electrode.
3. Glycine additives in hydrothermal synthesis solution influence the composition of MoS₂ nanoplatelet structure. Consequently, obtained hybrid 1T/2H-MoS₂/MoO_x electrodes are more efficient in catalytic activity and working stability for hydrogen production from acidic solutions.

4. Hybrids of Sr molybdate and Mo disulfide formed by one-step hydrothermal synthesis are more efficient and stable catalysts for the electrochemical hydrogen evolution reaction.

Author's contribution

Hydrothermal synthesis experiments were carried out in the CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY in the Nanostructures laboratory. The author prepared samples for structure, composition and catalysis analysis. He did all SEM and TEM observations and analyses. The author took part in electrocatalysis and stability experiments. The dissertation and abstract were also prepared by himself.

List of publication

1. Kovger J, **Naujokaitis A**, Niaura G, Juodkazyte J, Valušis G, Jagminas A. Research on Hydrothermal Decoration of TiO₂ Nanotube Films with Nanoplatelet MoS₂ Species. *Nanomaterials and Nanotechnology*. 2016;6:37.
2. Jagminas A, **Naujokaitis A**, Žalnėravičius R, Jasulaitiene V, Valušis G. Tuning the activity of nanoplatelet MoS₂-based catalyst for efficient hydrogen evolution via electrochemical decoration with Pt nanoparticles. *Applied Surface Science*. 2016;385:56-62.
3. **Naujokaitis A**, Žalnėravičius R, Arlauskas K, Pakštas V, Jagminas A. MoS₂ Nanoplatelet Arrays as a Support for Decoration with Pt Nanoparticles and its Effect on Electrochemical Water Splitting. *J Nanomater Mol Nanotechnol* 6: 1. of. 2017;8:2.
4. **Naujokaitis A**, Gaigalas P, Bittencourt C, Mickevičius S, Jagminas A. 1T/2H MoS₂/MoO₃ hybrid assemblies with glycine as highly efficient and stable electrocatalyst for water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(44):24237-45. IF 5,8; Q1.
5. Jagminas A, **Naujokaitis A**, Gaigalas P, Ramanavičius S, Kurtinaitienė M, Trusovas R. Substrate Impact on the Structure and Electrocatalyst Properties of Molybdenum Disulfide for HER from Water. *Metals*. 2020;10(9):1251.
6. Ramanavicius S, Bittencourt C, **Naujokaitis A**, Pakstas V, Jagminas A. Interfacing perovskite strontium molybdate to molybdenum disulfide nanoplatelets for boosting HER from water. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021, 46(27), pp. 14359–14368. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.01.202.

Conferences

1. 21st International Conference on Materials and Technology. Slovenia 2013. Electrical and structural properties of solution assisted MoS₂ layers. **Arnas Naujokaitis**, Rokas Kondrotas, Kęstutis Arlauskas.
2. 11th International Conference on Advanced Materials & Processing. Scotland 2017. Electrochemical decoration of MoS₂ nanoplatelet arrays with Pt quantum dots for highly efficient water splitting. **Arnas Naujokaitis**, Kęstutis Arlauskas, Rokas Žalneravičius, Arūnas Jagminas.

Characterization methods

The surface morphology and elemental composition of as-synthesized coatings were carried out in a dual-beam system of a scanning electron microscope Helios Nanolab 650 equipped with an EDX spectrometer from Oxford Instruments. Cross-sections were made with a 30keV Ga ions beam. From those SEM surface and cross-sectional photos, we noticed how hydrothermal synthesis conditions influence the formation of the nanoplatelet structure of MoS₂ on the selected substrate. A transmission microscope (FEI Tecnai F20) was used to estimate interlayer spacing in our MoS₂ films and how additives change it.

Raman spectra were recorded using a 532 nm beam of the solid-state laser (Renishaw spectrometer). To avoid damage to the samples, the laser power was limited to 0.6 mW and a beam spot of 2 mm². Parameters of the bands were determined by fitting the experimental spectra with Gaussian–Lorentzian shape components. We focused on the main MoS₂ modes E_{2g}¹, A_{1g} and their shift or intensity due to impurities or other phases of crystal structure. Thus we could evaluate the quality of our layers, as well as the resulting changes.

Material structure analyses were performed using a SmartLab diffractometer (Rigaku) equipped with a 9kW rotating Cu anode X-ray tube. X-ray diffractograms were recorded by the Bragg-Brentan scanning method in 0.020 (2 θ scale) steps. Crystalline phases were identified by using the diffraction database PDF4+. The diffractometer was tested and calibrated using a certified standard LaB₆ SRM 660b powder. Diffractograms helped us to evaluate the lattice structure of MoS₂ and hybrid layers.

XPS measurements were carried out to obtain information about the chemical states and elemental composition of the nanoplatelet films before and after prolonged HER catalysis. The samples were investigated

using the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) VERSAPROBE PHI 5000 from Physical Electronics, equipped with a Monochromatic Al K_{α} radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). The energy resolution was 0.6 eV. All binding energies were calibrated to the C_{1s} peak at 284.4 eV. In some cases, the film surface was cleaned by a low-energy Ar ion irradiation of 1 kV for 20 min.

Time-of-flight secondary ions mass spectrometry analysis of the atomic and molecular secondary ions that are emitted from the tested solid-state surface of the nanoplatelet film when bombarded with ions were conducted with a ToF-SIMS IV instrument from ION-ToF GmbH. An Ar^{+10} keV ion beam was used as an analysis beam at a current of 0.6 pA. Four different locations on the surface were accounted for the ToF SIMS analyses, to ensure the reproducibility and significance of the results. To elucidate the composition of films in deeper layers, their surface etching was conducted by Ar ions sputtering at 2 kV for up to 20 min.

The cyclic voltammetry measurement was the main used method to qualitatively describe our synthesized electrodes towards HER. Electrocatalytic activity of MoS_2 -based nanoplatelet electrodes on various substrates was examined by linear sweep voltammetry and three-electrode cell in the potential window between -50 and -350 mV vs. RHE potential at a scanning rate of 10 mV s^{-1} . A working electrode (our MoS_2) where hydrogen evolution reaction takes place (area 1 cm^2), a reference electrode (usually $Ag/AgCl_{sat}$) on which a potential is applied according to the working electrode and an auxiliary electrode (Pt or C) which closes the circuit when collecting the charge were placed in the working solution mostly composed of $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$. For the stability tests, we applied a constant potential and observed current density changes over time. We used ZENNIUM Zahner-Electrik GmbH & Co (KG, Kronach, Germany) equipment for recording measurements. Before electrochemical measurements solution was bubbled with H_2 gases to remove O_2 and saturate the solution with H^+ ions.

Results

1. Influence of various substrates for the nanostructured molybdenum disulfide formation by hydrothermal synthesis.

It is known that the catalytic activity of nanostructured MoS₂ may be affected by the substrate on which it is grown. The influence of the substrate on the structure of the MoS₂ layer, as well as on the physical properties, is significantly higher in the presence of ultra-thin layers (up to several monolayers) [186, 187]. It has recently been observed that the contact resistance between MoS₂ and the substrate plays an important role in the catalytic activity of the layer [188]. However, the understanding of how to optimize the catalytic activity due to substrate impact is more qualitative. It is thought that the substrate can affect catalytic activity in two ways: a) by creating a tunneling barrier with a MoS₂ layer that induces charge transfer and affects the exchange current density; b) by changing the chemical composition of MoS₂ by doping several monolayers with diffused substrate ions. Since the contact between the metal and the semiconductor depends on the difference between the work function of the metal (Φ_m) and the electron affinity (χ_s) of the semiconductor, smaller contact resistance can be expected [189] and thus ensure a rapid charge transfer reaction from the substrate to the catalytic layer. Therefore to study the HER efficiency and stability, MoS₂ nanostructured films were synthesized on Mo, Ti and other substrates expecting good adhesion and contact resistance. AlO, Si/SiO₂, and Teflon were chosen to estimate the sheet resistance of the MoS₂ layers. From the literature, MoS₂ tends to grow in layers without a strong chemical bond to the substrate, especially in its (001) planes, where weak van der Waals forces predominate in the interlayers, which are to charge transfer between the layer and the substrate [190]. However, a modified substrate surface with more nucleation centers could force the MoS₂ layer to grow perpendicular to the substrate and thus form a strong chemical bond. Therefore, we grew MoS₂ on anodized Ti with a nanotube structure.

In this work, we show how various substrates can be applied for the successive formation of nanoplatelet MoS₂ electrocatalysts by a one-pot hydrothermal approach. MoS₂ films hydrothermally were formed at 220 °C for 5-15 h in the solution containing: 5 (NH₄)₆Mo₇O₂₄, 90 thiourea and 25 mmol L⁻¹ of aniline. In these investigations, a Teflon-lined stainless-steel autoclave of 20 mL capacity was filled with the working solution to 60% and then sealed. The cleaned specimen was inserted vertically into the solution using a special holder made of Teflon. As-formed products were cooled to room temperature,

washed several times with distilled water, collected by centrifugation, and dried at 60 °C. The catalytic performance of prepared electrodes was studied in the solution containing 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ and 0.25 mol L⁻¹ formic acid by the potential cycling within 0.05 to -0.35 V vs. reference hydrogen electrode (RHE) potentials range at a 10 mV s⁻¹ scan rate. Formic acid was added to hinder the destruction of glassy carbon counter electrode in our prolonged HER tests. The thickness of films for the given solution was found to be dependent on the process duration varying from 700 to 800 nm and from 1.7 to 2.1 μm for 5 and 15 h processing, respectively (Fig.1).

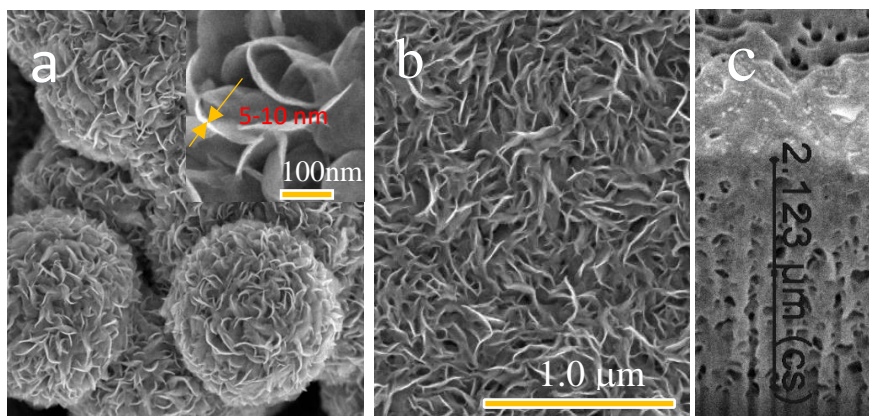


Figure 1. Typical top-side (a,b) and cross-sectional (c) SEM images of MoS₂ formed hydrothermally at 220 °C for 10 h in the solution containing: 5 (NH₄)₆Mo₇O₂₄, 90 thiourea and 25 aniline bulk (a) and on the conducting substrate (b,c).

Note that the reaction times shorter than 3 h led to the formation of incompletely swelled coatings at the most tested substrates. When synthesis time lasted over 10 h, a substantial decrease in the working stability of such MoS₂-nanostructured electrocatalysts was observed under the intense HER. From the TEM observations, the high degree ordering in our MoS₂-based nanoplatelets is absent (Figure 2a). Apart from the typical interlayer spacing of ~0.62 nm for pure MoS₂ [193] and ~0.65 nm for MoS₂ nanoplatelet structure [194], significantly larger interlayer spacing up to 0.98 nm, can be viewed. This, probably, occurred due to the nonuniform intercalation of aniline molecules between S-Mo-S layers resulting in the nonuniform interlayer expansion.

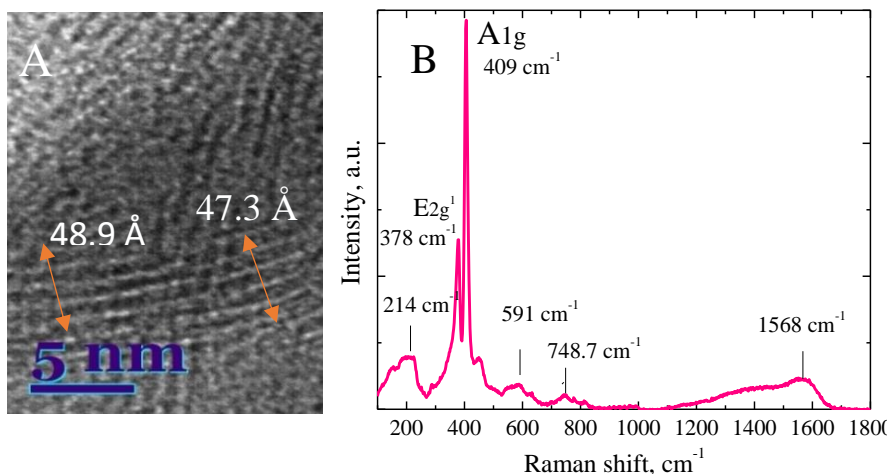


Figure 2. (a) HRTEM image and (b) Raman spectra of MoS₂ products synthesized in a solution containing 5 (NH₄)₆Mo₇O₂₄, 90 thiourea, and 25 mmol L⁻¹ of aniline at 220 °C for 10 h.

The distorted MoS₂ lattice arrangements and defect-rich composition of the as-grown nanoplatforms at 220 °C for 10 h were also verified by Raman spectroscopy (Figure 2b) demonstrating not only clearly resolved A_{1g} and E_{2g}¹ modes of the predominant MoS₂ phases, centered at 409 and 378 cm⁻¹, respectively, but also additional modes at 214, 591, and 748.8 cm⁻¹, assigned to MoO₃ and other MoS₂ polymorphs. Broad shoulder in a range from 1200 to 1650 cm⁻¹, with a peak at 1568 cm⁻¹ should be ascribed to the vibration of intercalated aniline fragments [196]. Note, that this band is absent in the Raman spectrum of the same MoS₂ synthesized without aniline. The addition of aniline to the synthesis solution was grounded on our recent findings that aniline affected the activity of nanoplatform-shaped MoS₂ hybrid electrocatalysts. As a result, twice more efficient and significantly stable catalysts for HER were designed upon hybridization with aniline. This effect was verified herein by a continuous potential cycling in the acidic solution within a range of - 0.35 to 0.05 V vs. RHE potential. Improved catalytic activity is commonly associated with MoS₂ lattice disruption with more defects at MoS₂ layer edges and sulfur-unsaturated sites [192]. In addition, amino group interventions increase the concentration of protons in the MoS₂ layer thus accelerating the hydrogen evolution reaction [195].

As illustrated in Figure 3a–c, the morphology of products hydrothermally synthesized in the adapted herein solution at 220 °C for 5 h depends on the substrate material. Brussel cabbage-shaped balls comprised of the thin nanoplatelets were formed in the solution bulk and on the silica wafer substrate, meanwhile, nanoplatelets of “grass” shape usually coated the metals, metal oxides, and even Teflon substrate. Furthermore, in this study, a surprising effect was determined for the hydrothermal formation of MoS₂ films onto the aluminum substrate. In this case, the formation region at the metal substrate in an average thickness of ~0.42 μm composed of aluminum oxide nanowire arrays has been observed for the first time.

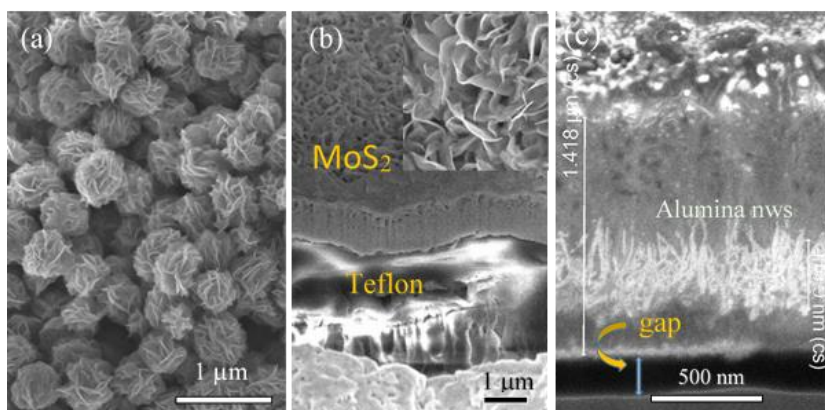


Figure 3. Top-side (a) and cross-sectional (b, c) SEM views of MoS₂ films fabricated onto the Si/SiO₂ (a), Teflon (b) and Al (c) substrates via the hydrothermal synthesis in the solution containing (in mmol L⁻¹): 5 ammonium heptamolybdate, 90 thiourea and 25 aniline at 220 °C for 10 h.

Figure 4 depicts the top-side (a) and cross-sectional (b) SEM images of MoS₂-based film fabricated onto the Ti substrate. These images outline that as-grown films consist of nanosheet morphology with lateral size in the range of 100–200 nm. From the cross-sectional image (Fig. 4b), an obvious gap between the film and substrate was observed, which most of the time, disfavors the charge transfer at the interface as well as a considerable decrease in the HER activity and durability even during a short HER processing (Fig. 5). In addition, the hydrogen evolution reaction at this electrode proceeds with a much larger Tafel slope compared with that at the Pt electrode (Inset in Fig. 5). Better adhesion of MoS₂ film to the substrate was not achieved by modulating the synthesis time within the 2–15 h range. Upon an intense hydrogen gas evolution in an acidic solution, this film was destroyed quickly

due to film sputtering from the Ti substrate resulting in a catalytic activity decrease (Fig. 5).

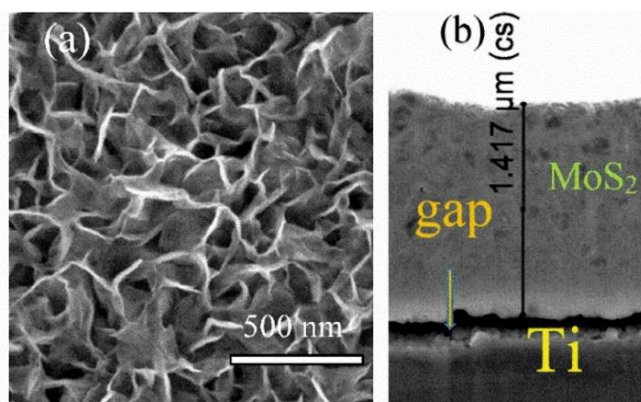


Figure 4. Top-side (a) and cross-sectional (b) SEM images of MoS₂ film formed onto the Ti substrate by hydrothermal synthesis.

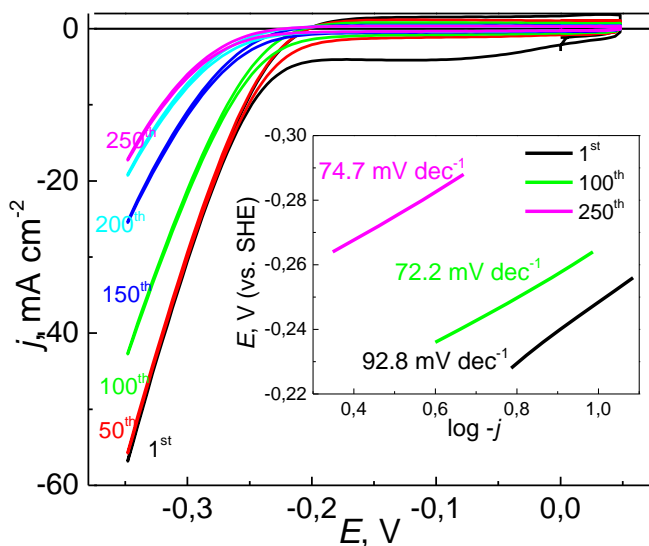


Figure 5. Cycling voltammograms of Ti/MoS₂ catalyst in the solution of 0.5 H₂SO₄ and 0.25 mol L⁻¹ formic acid at 10 mV s⁻¹ rate for indicated potential scan cycle. The inset outlined the Tafel slopes calculated for the indicated potential scan.

We suspect that this effect could be ascribed to the formation of a sublayer from Ti(OH)_x due to the hydrothermal synthesis at 220°C creating 23 bar pressure in the reactor and protecting a good adhesion of MoS₂ nanoplatelets.

The decrease of the Tafel slope, which shows the progress of hydrogen ion reduction, in the cycling range from 93 to 75 mV dec^{-1} (Fig. 5), can also be related to the thinning of the coating and the acceleration of the reaction. However, its values indicate that the hydrogen reduction reaction is going on by the conventional Heyrowski-Volmer path [199], where the discharge reaction ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- + \text{cat} = \text{cat} - \text{H} + \text{H}_2\text{O}$) is fast and the recombination reaction ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- + \text{cat-H} = \text{cat} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$) determines the rate of H_2 evolution.

The morphology of hybrid-type MoS_2 film formed on the Mo substrate under previously mentioned conditions is quite similar to the one at the Ti substrate (Fig. 6). In sharp contrast, the nanoplatelets of this film are well attached to the Mo substrate. The good adhesion of MoS_2 film to the Mo substrate can be attributed to good wetting of the Mo surface and the absence of a barrier layer between the Mo substrate. That can be influenced by the low work function (WF) of Mo (4.5 eV) because according to the Schottky Mott model, metal-semiconductor contacts would be based on the WF of metal[189]. To assess the catalytic activity and durability of this catalyst, we cycled them for 2000 HER cycles.

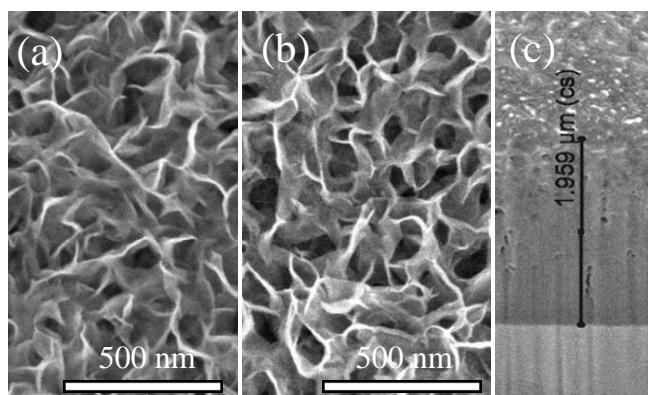


Figure 6. Top-side (a, b) and cross-sectional (c) SEM images of MoS_2 film formed onto the Mo substrate by hydrothermal synthesis

A set of polarization curves obtained is shown in Fig. 7. From these curves, however, quite high activity for this electrocatalyst was determined only at the initial cycling. Upon 500–600 potential scans within the 0.05 to -0.35 V range, the catalytic activity of such electrocatalyst decreased in times and the Tafel slope of electrochemical reaction also changed significantly. Such behavior

we attributed to the sputtering of MoS₂ leaflets from the film during intense H₂ evolution verified by film black color changes to violet and film surface decrease. For comparison, the HER activity at the Pt electrode under the same conditions attained ~100 mA cm⁻² at 0.2 V and proceeded with the Tafel slope of about 31 mV dec⁻¹ as is typical, remaining further stable.

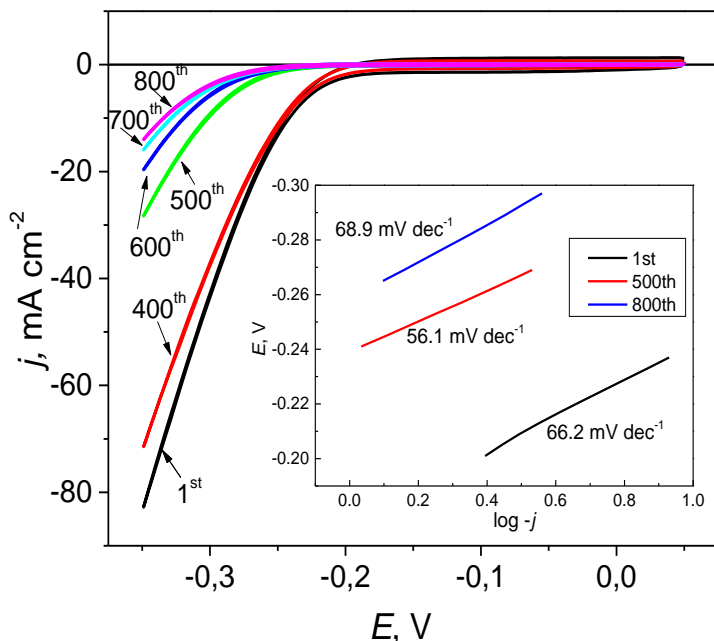


Figure 7. Cycling voltammograms of Mo/MoS₂ catalyst in the solution of 0.5 H₂SO₄ and 0.25 mol L⁻¹ formic acid at 10 mV s⁻¹ rate for indicated potential scan cycle. The inset outlined the Tafel slopes calculated for the indicated potential scan.

As the MoS₂-based films at the Ti substrate were unstable over a long period of the HER processing, we followed their stabilities after deposition onto the anodized Ti substrate (Fig. 8). As it is known MoS₂ tends to form a strong chemical bond with the oxidized Ti surface [190] and TiO₂ has more nucleon centers to achieve that, so it was expected to obtain better adhesion layers than on metallic Ti. Thus we have chosen well known anodic process[200]: 2.0 mol L⁻¹ H₃PO₄ and 0.2 mol L⁻¹ NH₄F aqueous solution, at a constant voltage of 20V. The resulting film demonstrated nanoplatelet morphology and well adhesion to the titania nanotubes. Worth noticing that apart from deposition onto the surface, MoS₂ species tightly filled titania tubes, cracks, and intertube gaps likely due to a strong chemical attachment to the TiO₂ surface.

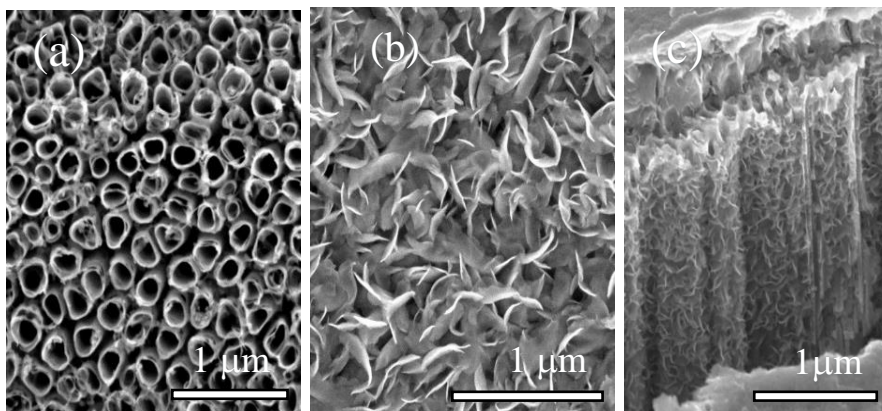


Figure 8. Top-side (a, b) and cross-sectional (c) SEM images of anodized Ti specimen before (a) and after (b, c) covering with MoS₂ film

In contrast to metallic Ti, this electrode exhibited a high HER activity in the acidic solution (Fig. 9). Besides, this catalyst possessed exceptionally high HER stability even at 50–60 mA cm⁻² current density and a small Tafel slope decreasing from 79 to 66 mV dec⁻¹ during a long period of exploitation. Note that for HER in acidic electrolytes, the theoretical Tafel slopes are 120, 40, and 30 mV dec⁻¹, corresponding to the Volmer, Heyrovsky, and Tafel steps, respectively. A Tafel slope of 66 mV dec⁻¹ indicated that hydrogen evolution occurred via a fast discharge reaction $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- + \text{cat} = \text{cat} - \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ and thereafter, a rate-determining (ion + atom) reaction $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- + \text{cat} - \text{H} = \text{cat} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$, that is, the Volmer–Heyrovsky mechanism. Electrolytic stability was confirmed by more than 15 h continuous HER processing in an acidic solution. The good catalytic activity and stability could be explained not only by the nanotube morphology and chemical affinity of MoS₂ to titania surface as has been reported [201] but also by the lower Ti/TiO₂ interface resistance occurring via hydrogen spilt over effect[202]. It is known that the electrical conductivity of metals (M), absorbing hydrogen, interfacial oxide, MO_x, can increase thousands of times. Titanium, like precious metals (Pt, Pd, Rh), also absorbs large amounts of hydrogen, so Ti/TiO₂ conductivity is likely to increase in the hydrogen environment. The large difference in conductivity between Ti/TiO₂ and molybdenum disulfide-coated Ti/TiO₂ substrate is shown in our experiment. Resistance was measured under room ambient conditions. The resistance of the non-hydrogenated Ti/TiO₂ electrode is about 10⁹ Ω. Meanwhile, when Ti/TiO₂ and Ti/TiO₂/MoS₂ electrodes are

hydrogenated in H_2 environment, the resistance decreases from $38\text{ G}\Omega$ to $\approx 14\text{ k}\Omega$, that could be one of the reasons for better catalytic activity.

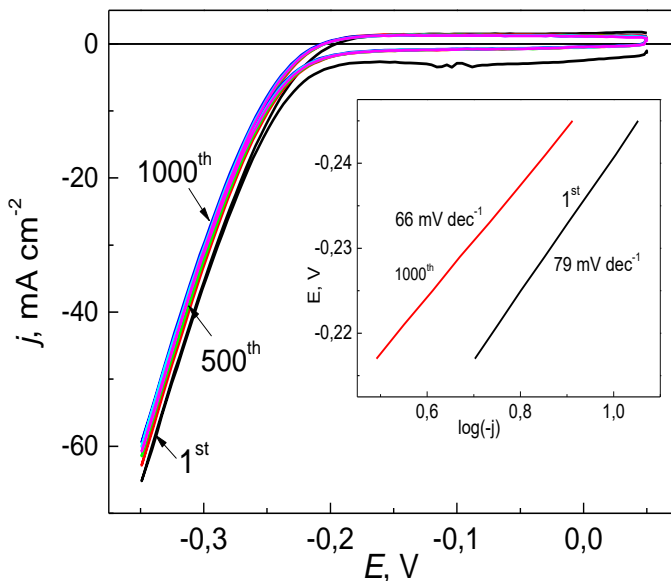


Figure 9. Cycling voltammograms of Ti/TiO₂/MoS₂ catalyst in the solution of 0.5 H₂SO₄ and 0.25 mol L⁻¹ formic acid at 10 mV s⁻¹ rate for indicated potential scan cycle. 1st 500th), and 1000 scanning cycles. In the inset, the Tafel plots for the samples after 1st and 1000th potential scans.

Summarising this section, we investigated the influence of substrate material on the morphology, composition, and catalytic properties of the MoS₂ nanoplatelet-shaped films for hydrogen evolution reaction from the acidic solution. The one-pot hydrothermal synthesis approach was adapted as a simple and cost-effective way to design nanostructured catalyst films. To increase the HER activity and stability of the synthesized material, aniline additives were successfully used. Via a long-term HER processing, it is determined that among various tested substrates, titanium covered by an anodized titania film is the most suitable for the preparation of well adherent to the substrate, the most efficient, and stably working substrate for our synthesized MoS₂ catalyst.

2. Synthesis and characterization of hybrid MoS₂/Pt electrode.

As already mentioned, Pt has the highest catalytic activity for electrochemical water splitting from the acid solution, because it has ΔGH close to zero. However, due to its high cost, the utilization of bulk Pt electrodes economically is not attractive. The research for several decades on less expensive and efficient Pt-based electrodes resulted in the development of conductive supports covered with Pt alloyed and dispersed particles[203]. While the conduction band of single and few-layered MoS₂ is well above the H₂O reduction potential, MoS₂ nanoplatelet arrays are promising materials for utilization as catalysts for electrochemical and photoelectrochemical hydrogen generation from water[204]. Therefore, we hydrothermally synthesized MoS₂ nanoplatelet coatings on a Ti/TiO₂ substrate and electrochemically decorated them with Pt nanoparticles. The huge enhancement of HER intensity at low overpotential was investigated. Structural and compositional transformations of Mo_xS_y-MoO_z-based films decorated by Pt nanoparticles created numerous new active HER sites along the nanoplatelet edges as well as on the surface. The decoration of MoS₂ nanoplatelets with Pt nanoparticles was performed in a typical three-electrode electrochemical cell composed of 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ solutions and a small amount of Pt dissolved from the counter Pt bulk electrode. Fig. 10a shows the typical SEM images of nanoplatelet film fabricated on the Ti/TiO₂ substrate by hydrothermal synthesis. To study drastically increased HER intensity with the processing time at the synthesized electrode SEM investigations were further performed. The characteristic topside SEM images are shown in Fig. 10 (b-d). These pictures reveal the formation of the strings of shining dots along the nanoplatelet edges. Surprisingly, numerous dots on the nanoplatelet surface with the potential cycling in acidic solution were also formed. With an increase in the continuous cycling time up to 5 hours the size of shining dots also increased and formed thick strings of Pt on the edges of MoS₂ nanoplatelets (Fig. 10d). Based on the EDX analysis of sulfur content decreasing with the processing time, we suggested that the observed structural transformations could be ascribed to the desulfurization of Mo_xS_y-based product sandwiched leaflets creating a huge quantity of new active sites for HER.

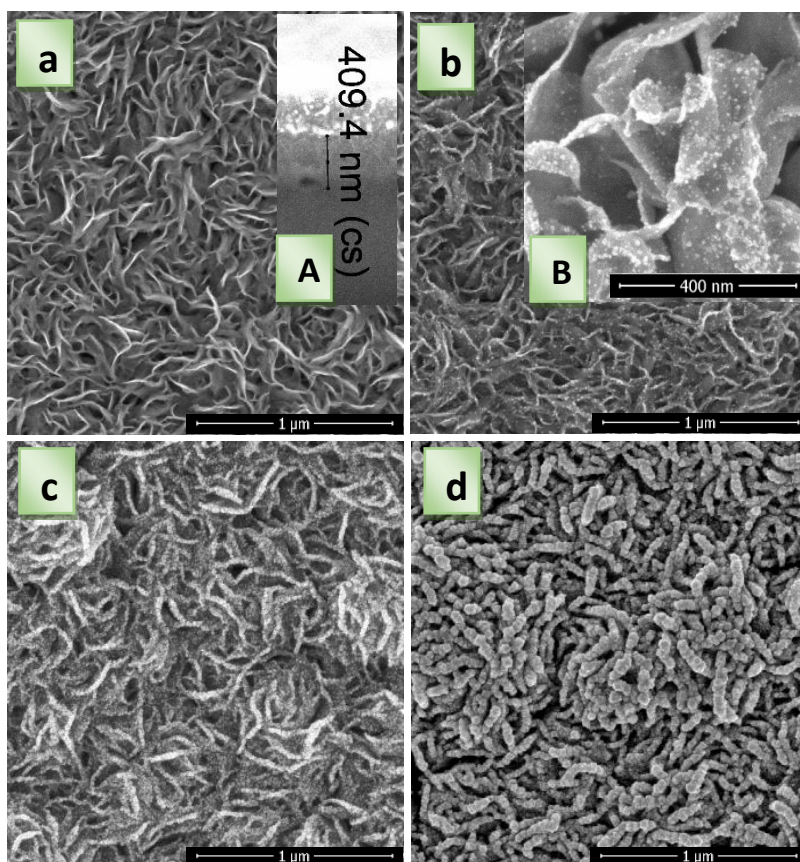


Figure 10. Top-side SEM views of the film fabricated on Ti surface before (a) and after 100 (b), 250 (c) and 500 (d) potential cycles in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ within $[-0.3 \text{ to } 0.04] \text{ V}$ range using $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$ as reference. In the Inset A: cross-sectional view of MoS_2 film; in B: structure fragment of the film at higher magnification.

Cyclic voltammetry experiments carried out revealed that the onset potential or HER shifted in the positive direction from -210 mV to -50 mV and lower after just 250 potential sweeps within the $0.04 \text{ to } -0.3 \text{ V}$ range (Fig. 11a).

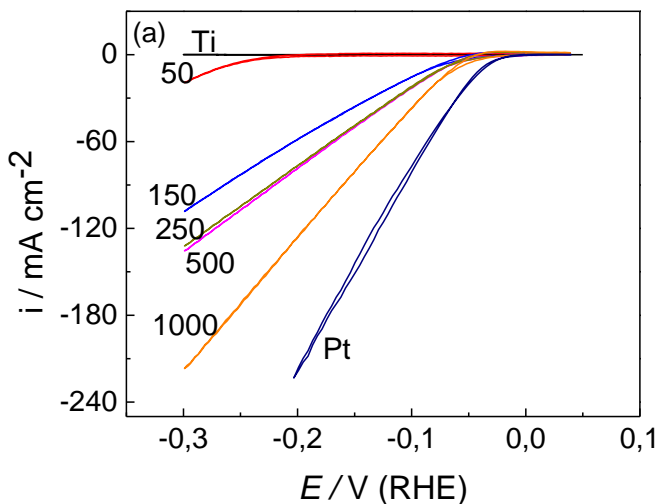


Figure 11a. Voltammograms of bulk Ti, Pt and Ti/MoS₂ electrodes for 50th-1000th potential scans in 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ solution within [0.04 to -0.3 V].

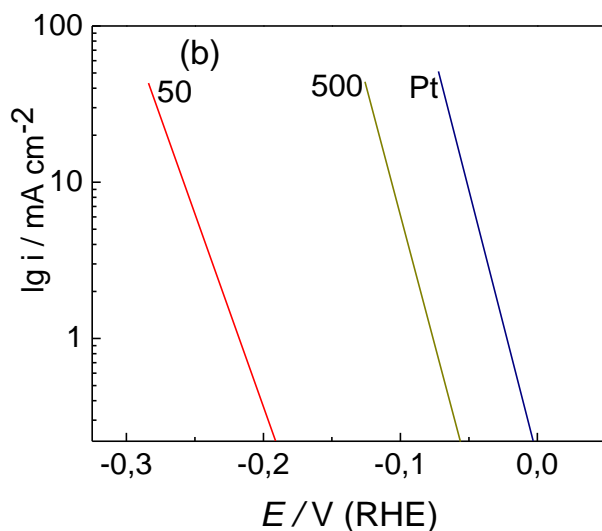


Figure 11b. The corresponding Tafel slopes after 50 and 500 cycles for Ti/MoS₂ electrodes.

At the same time, the Tafel slope of $\log i(E)$ plots decreased from 60 to about 31 mV per decade, suggesting that the Volmer-Heyrovsky mechanism turns in the Tafel mechanism as a characteristic on the Pt electrode (Figure 11b). Cycling up to 500 cycles this electrode demonstrates surprisingly high HER intensity with the same Tafel slope, close to that of HER at the Pt electrode surface 31 mV per decade.

As seen, the survey spectra of untreated samples and those used in HER catalysis reflect the presence of Mo, S, O and C elements, which are represented by Mo3d, S2p, O1s and C1s peaks at 228.76, 162.06, 531.01 and 284.43 eV, respectively (Fig. 12). After 1000 cycles Pt peaks Pt4f near 75 eV and Pt4d near 310 eV energies appeared. This means that cycling our electrode in a solution with Ag/AgCl, KCl_{sat} as reference electrode caused by deposition of Pt nanoparticles (dissolved from Pt electrode) onto our nanoplatelet MoS₂ film. It is worth noticing that all binding energy peaks attributed to MoS₂ seem reduced, whereas those attributed to MoO₃ – some enhanced probably due to sulfur atoms exchange by oxygen ones.

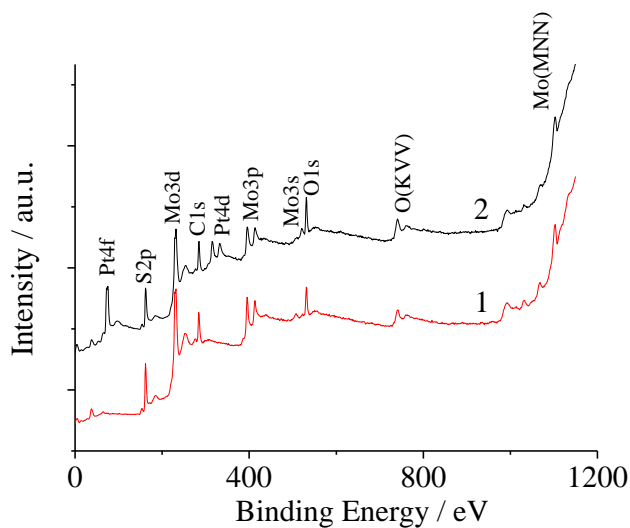


Figure 12. XPS survey and core-level spectra of nanoplatelet MoS₂ film before (1) and after (2) prolonged HER catalysis in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ by potential cycling.

In the deconvoluted XPS spectrum (Fig. 13) intense Mo3d_{5/2} peak at 229.94 eV and a less intense Mo3d_{3/2} peak at 232.51 eV indicate the presence of 2H-MoS₂. Furthermore, a couple of intense Mo3d_{5/2} peak at 228.35 eV and less intense Mo3d_{3/2} peak at 231.21 eV point to the presence of 1T-MoS₂. The same conclusion can be done from the observed lower bandgap shoulder peaked at 226.0 eV, attributable to S2p.

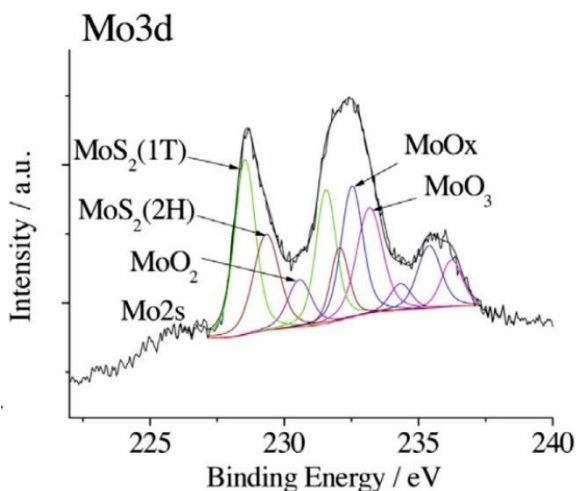


Figure 13. The high-resolution deconvoluted core level XPS spectrum in the region of Pt4f peak positions is shown for the working electrode after 250 potential cycles.

The Deconvoluted S2p spectrum shows minor changes after 250 cycles and at the same time, three Gaussian peak positions of deconvoluted core level Mo3d spectrum of the as-formed sample, attributable to S2s (BE=226.14 eV), Mo3d_{5/2} (BE=228.59 eV) and Mo3d_{3/2} (BE=231.60 eV) [207–209] in MoS₂ change only slightly after prolonged HER (Fig. 14), suggesting good structural stability of our Ti/MoS₂ nanoplatelet electrode. A peak at 235.56 eV, which appeared after the prolonged HER performance, e.g. 250 cycles, indicated the presence of MoO₃ could be ascribed to Mo⁴⁺ oxidation in the atmosphere. Slightly decreased intensity of peak 2p_{1/2} in the S2p spectrum could be due to S atoms being changed by Pt atoms in intense HER reaction[210].

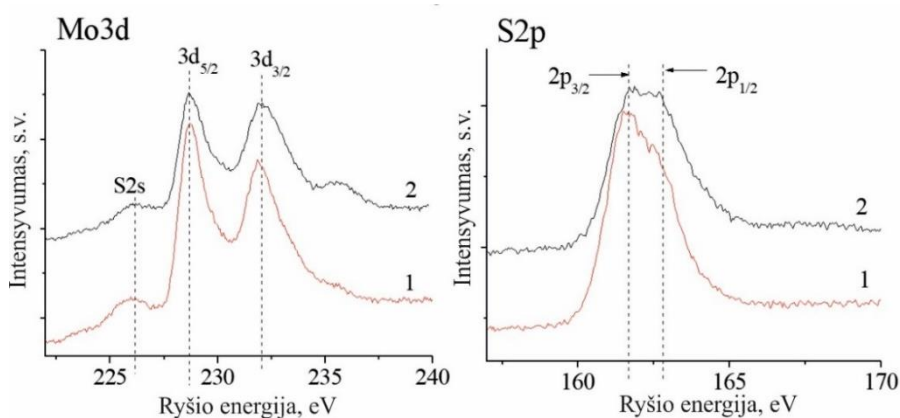


Figure 14. The high-resolution deconvoluted core level XPS spectrum for the working electrode as-synthesized (1) and after 250 potential cycles (2).

The stability of hybrid Ti/MoS₂(Pt) electrodes was studied in 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ solution maintaining a constant potential of -0.2 V for 5 h. Before this, the electrode was cyclized from 0.04 V to -0.3 V to deposit Pt nanoparticles on the MoS₂ sheets. As can be seen from the stability graph (Fig. 15B), the current density increases from 42 mA cm⁻² to 47 mA cm⁻² during the first three hours and then stabilizes and after 5 h remains stable, which is one of the criteria for practical application.

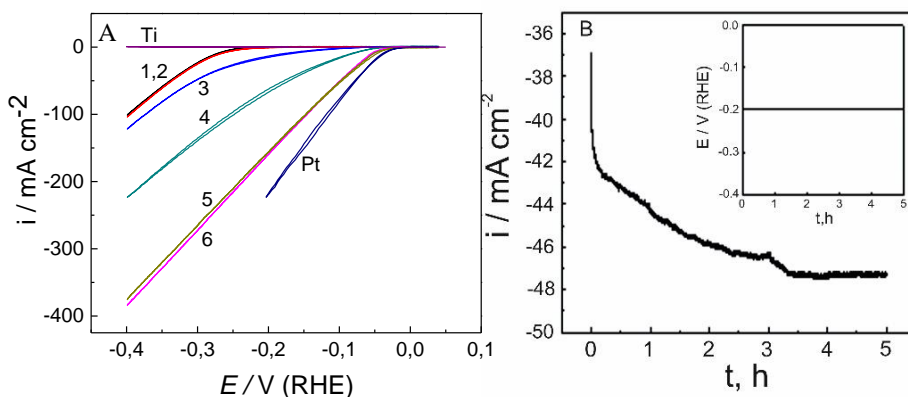


Figure 15. (A) Cyclic voltammograms of the Ti/MoS₂-based electrode corresponding to 1st (1), 50th (2), 100th (3), 150th (4), 250th (5) and 500th (6) potential scan applied for decoration with Pt NPs; (B) Variation of current density during the subsequent HER processing test of the fabricated

Ti/MoS₂(Pt) electrode in the 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ solution at the constant potential of -0.2 V vs. RHE (Inset).

To estimate the contributions of Pt nanoparticles and MoS₂ active sites to the overall HER intensity we have evaluated the total content of deposited platinum using inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP) and calculated the predictable surface size of all Pt nanoparticles tethered to the MoS₂ nanoplatelets after 250 potential cycles. Following values were used in calculations: the experimentally determined total content of deposited Pt - 0.625 μg cm⁻² and HER current density at heterostructured electrode ~165 mA cm⁻² at -200 mV vs RHE (see Fig.15 plot 5). Note that HER intensity in the case of bulk Pt electrode under the same conditions was about 205 mA cm⁻², implying the 24.2 % enhancement per one cm² compared to the nanoplatelet Ti/MoS₂(Pt) electrode. Higher potentials additional contribution of MoS₂ active sites could be also expected in the total HER efficiency, due to the formation of numerous new active sites on the basal planes of nanoplatelets.

To sum up this section, a novel fabrication route of MoS₂-based electrodes with extremely low i.e. ~6.5 mg m⁻² amount of Pt nanoparticles, positioned mainly at the active sites, has been designed. The procedure shown here allows obtaining densely packed and adherent cauliflower-shaped film on the Ti/TiO₂ substrate by one-pot hydrothermal synthesis way followed by Pt deposition from the sulfuric acid electrochemical cell equipped with the Pt counter and Ag/AgCl/KCl reference electrodes upon the prolonged potential cycling. A slow counter electrode dissolution and deposition of Pt nanoparticles in size of only several nm onto the MoS₂ nanoplatelet edges and surface area creating numerous new active sites was confirmed by several modern techniques. It is worth mentioning that the achieved cathodic current of 300 mA cm⁻² at -300 mV overvoltage currently is the best result among MoS₂/Pt hybrid electrodes requiring only 6.5mg m⁻² Pt. Based on the consideration outlined above, it is believed that this work established a novel methodology for manipulating the catalytic activity of few-layered Ti/TiO₂/MoS₂-based nanostructured electrodes by decoration with Pt nanoparticles in extremely low concentration achieving ultra-high efficiency. Furthermore, we obtained that our electrode is sufficiently stable and that is another very important feature for practical application.

3. Synthesis and characterization of glycine-mediated MoS₂ electrocatalyst.

The majority of published data to improve the catalytic efficiency of the MoS₂ electrode is related to increasing the number of active sites. But it is also important to avoid structural or mechanical changes in the electrode during an intense reaction in an acidic medium. Thus, another goal is to ensure stable electrode performance. In this study, we report the formation of a highly efficient and surprisingly stable layer composed of 2D nanoplatelets from the hybrid-type MoS₂ as a new prospective electrocatalyst for HER from an acidic water solution. As it is known, two-dimensional MoS₂ crystallites can exist in three crystalline poly-types: semiconducting hexagonal 2H, rhombohedral 3R, and metallic 1T-MoS₂. However, the stability of the 1T-MoS₂ phase usually is poor and does not allow to design a stable catalyst[211, 212]. Herein, we report a simple way to increase the HER efficiency on the surface of 2D-MoS₂-based films via hybridization of semiconducting 2H-MoS₂ phase with conducting 1T-MoS₂ phase, MoO₃ and organic molecules, in particular glycine (Gly). It was determined that intercalation of glycine (Gly) fragments during the hydrothermal synthesis at high temperature and pressure results in the formation of 2H/1T-MoS₂/MoO₃ hybrid material with nanoplatelet structure that is three times more efficient for HER, stable, and more conductive than pure 2H-MoS₂ and better adherent to the Mo substrate. The Mo substrate was chosen because of its good adhesion to MoS₂ and a simpler preparation process compared to Ti/TiO₂.

For this research, MoS₂ films were prepared in autoclave at 220 °C for 5h in a solution containing 5 (NH₄)₆Mo₇O₂₄ + 90 mmol L⁻¹ thiourea and glycine additive (40-150 mmol L⁻¹). Coatings consisted of nano-sheets with a size of 200 ± 50 nm and a thickness of 5 ± 2 nm (Fig. 16a), whereas the thickness of films varied between 0.5 μm and 2 μm depending on synthesis time varied up to 15h.

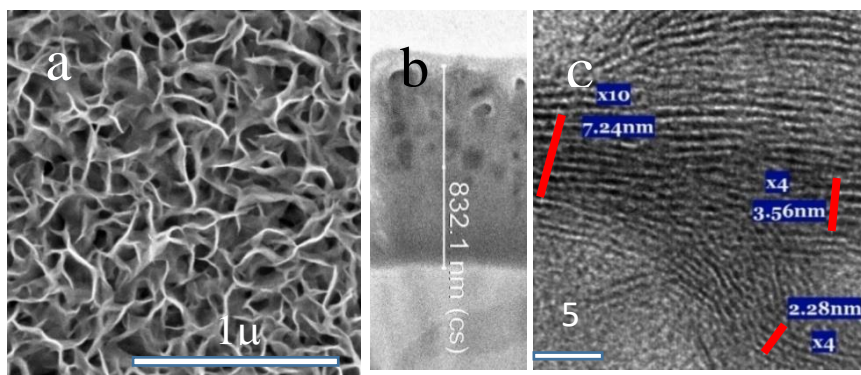


Figure 16. Typical top-side (a) and cross-sectional (b) SEM and HRTEM (c) images of the film synthesized at the Mo surface by hydrothermal treatment in the solution containing 5 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ + 90 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ + 40 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ glycine at 220 °C for 5 h.

Since the thickness of a single nanoplatelet at the edge varied between 3 and 7 nm, the stacking of five to twelve S-Mo-S nanosheets could be expected. The addition of Gly in the synthesis solution did not influence obviously on the design of the films, formed under the same conditions (Fig. 16a). Just some thicker films, less cracked and better adherent to the substrate compared to the films deposited from the Gly-free solution were obtained. Apart of denser nanoplatelets packaging, no other differences were observed upon addition of Gly in the synthesis solution up to 150 mmol L^{-1} .

In the HRTEM image (Fig. 16c), the interplanar distances of synthesized molybdenum disulfide lattice changed from 0.62 nm characteristic of 2H-MoS₂, to 0.89 nm in the synthesis using glycine meaning and later approved that glycine molecules intercalated between MoS₂ layers. Typical XRD patterns of MoS₂ films formed with and without glycine are displayed in Fig. 17-1. The diffraction peaks of as-grown film in the glycine-free solution match well the standard peaks of the 2H-MoS₂ (molybdenite) phase. The detected peaks at 2θ positions 14.37°, 33.51°, and 35.87° can be assigned to the (002), (101), and (102) planes, respectively, in the hexagonal MoS₂ phase[213, 214]. However, films synthesized with glycine have some different peaks in XRD patterns (Fig. 17-1 b-d).

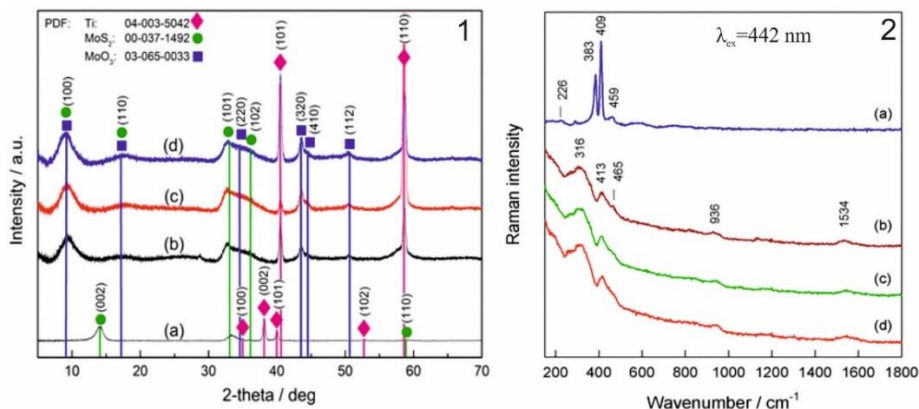


Figure 17. XRD patterns (1) and Raman spectra (2) of MoS₂-based films fabricated onto the Mo substrate in the solution without (a) and containing: 40 (b), 70 (c), and 100 (d) mmol·L⁻¹ of glycine at 220 °C for 5 h.

The diffraction peak at $2\theta = 14.37^\circ$ corresponding to (002) plane of molybdenite disappears in the glycine-containing film but a new clear peak appears at $2\theta = 9.4^\circ$. Besides, a wide shoulder emerged at $2\theta = 18.2^\circ$ indicating a low degree of order in the crystalline structure. Based on the previous reports, these peaks should be linked with the exfoliation of the 2H-MoS₂ plane (002) induced by the insertion of guest molecules into the 2H-MoS₂ host lattice, as well as with the formation of MoO₃ inclusions possessing nanoplatelet morphology [40]. The transformation of molybdenite material in the MoS₂-based nanoplatelet material was also verified earlier by HRTEM observations (Fig. 16c).

Raman spectra of MoS₂ films synthesized onto the Mo substrate with various concentrations of glycine are shown in Fig. 17-2. Raman spectrum of MoS₂ without glycine (Fig. 17-2a) displays well-matched characteristic crystalline MoS₂ vibrational modes A_{1g} and E'_{2g} centered at 409 cm⁻¹ and 383 cm⁻¹ respectively[215]. 459 cm⁻¹ is also assigned to the MoS₂ structure, and 226 cm⁻¹ is a fragment of the metallic 1T-MoS₂ structure [216, 217]. Peaks at 936 cm⁻¹ indicate the presence of MoO₃ [218]. The addition of glycine into the synthesis solution resulted in a significant decrease in the main Raman mode's peak intensities and those peaks seem have shifted and expanded. All this indicates that the crystalline structure of MoS₂ is disrupted. Raman spectra for all films grown in the Gly-containing solutions are quite similar. Just insignificant an increase of the small peak at 1534 cm⁻¹ frequency attributable to Gly intercalation can be observed with an increase in the Gly concentration

from 40 to 100 mmol L⁻¹. Thus, Raman analysis revealed that the hybrid 1T-MoS₂/2H-MoS₂/MoO₃/glycine structure was synthesized.

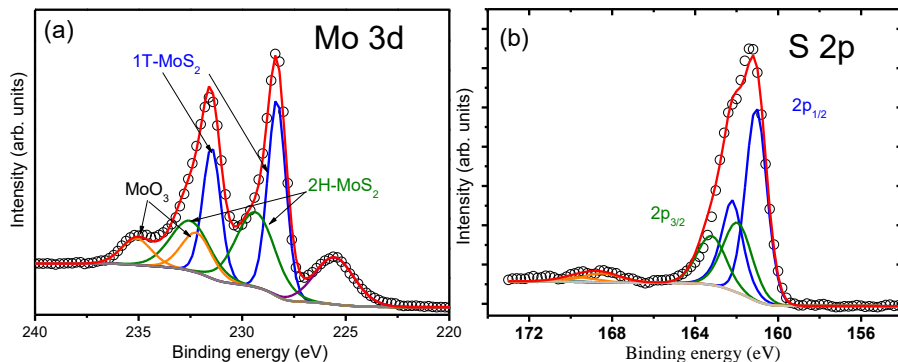


Figure 18. Deconvoluted plots for the XPS Mo 3d core-level region (a) and S 2p core-level region (b)

Using X-ray photo spectroscopy we determined the chemical states of elements in our hybrid MoS₂ layers synthesized with glycine. The spectrum recorded in the energy range from 240 eV to 220 eV (Fig. 18a) notes two main structures: a singlet at 225.6 eV generated by photoelectrons emitted from sulfur 2s orbitals and a doublet structure generated by photoelectrons from Mo 3d orbitals. The Mo 3d spectrum reflects 3 doublet structures: Mo₄₊(3d_{3/2} 232.5 and 3d_{5/2} 229.3 eV) and (3d_{3/2} 231.5 and 3d_{5/2} 228.3 eV) 2H-MoS₂ and 1T-MoS₂ phases respectively, and Mo₆₊(3d_{3/2} 235.1 and 3d_{5/2} 332.2 eV) corresponding to MoO₃ [219, 220]. The composition of the latter structures are 36%, 49% and 15% respectively. The S2p spectrum (Fig. 18b) in the energy range from 158 eV to 170 eV can be separated into two duplets, 2p_{1/2} and 2p_{3/2}(Fig. 18b). The peaks at 163.2 eV and 162.1 eV reflect photoelectrons emitted from sulfur atoms, 2H-MoS₂ and 1T-MoS₂, respectively. In addition, a small peak at 169.5 eV can be attributed to elemental sulfur or sulfate[85, 221]. However, the low intensity of the S2p doublet at high energies means that only S-Mo bonds are dominant. Based on the previous reports [222, 223], the formation of about 15% MoO₃ together with molybdenum disulfides can be ascribed to the composition of our solution: the absence of buffering additive results in pH increase from 5.2 - 5.25 to 8.1 - 8.4 during hydrothermal synthesis.

The presence of glycine in the hybrid MoS₂ structure was assessed by analyzing the N1s binding energy range from 390 eV to 410 eV (Fig. 19). Although N1s photoelectron binding energies overlap with photoelectron binding energies from Mo 3p_{3/2} orbitals in this range, we can decompose this spectrum into four components. The first three correspond to photoelectrons from 2H-MoS₂ (395.1 eV), 1T-MoS₂ (394.2 eV), and MoO₃ (397.1 eV), and the fourth belongs to photoelectrons emitted from nitrogen atoms in the glycine NH₂ group[224]. Thus, XPS spectra also confirmed the presence of glycine.

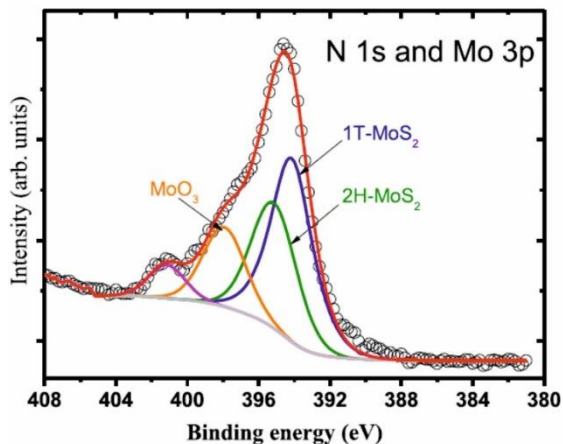


Figure 19. Deconvoluted plots for the XPS N1s and Mo 3p core-level regions.

The catalytic activity and stability of hybrid MoS₂ electrodes were checked by cyclic voltammetry in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ and 0.25 mol L⁻¹ formic acid solution. Voltamperograms were recorded for electrodes without and with different amounts of glycine (Figs. 20 and 21). From these, glycine-free hybrid electrodes lost their initial activity after 100 cycles and the stability was maintained after 250 cycles when just 40 mmol L⁻¹ glycine was added to the synthesis solution. It is worth mentioning that increasing glycine content to 100 mmol L⁻¹ had no more effect on the electrode activity and it remained the same as with 40 mmol L⁻¹.

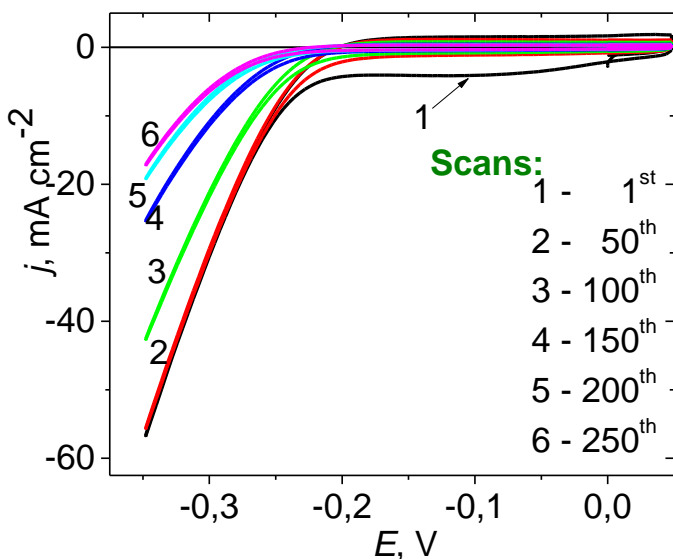


Figure 20. Cyclic voltammograms at the indicated potential scan cycle for hybrid-type MoS₂ catalysts fabricated hydrothermally on the Mo substrate without glycine.

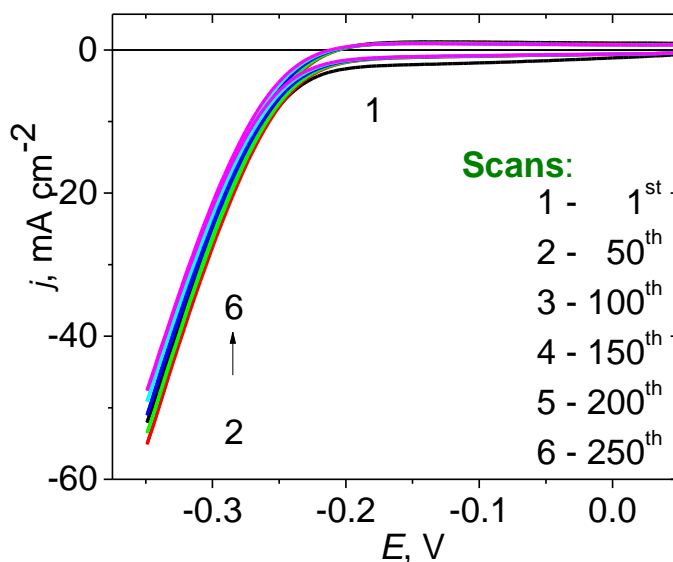


Figure 21. Cyclic voltammograms at the indicated potential scan cycle for hybrid-type MoS₂ catalysts fabricated hydrothermally on the Mo substrate with 40-100 mmol·L⁻¹ of glycine.

The slight improvement was due to more open unsaturated S bonds and thus resulted in better charge transfer to the active points during the intensive hydrogen evolution reaction. Increasing the glycine content to 150 mmol L⁻¹ maintained the same electrode stability, but decreased its catalytic activity

compared to the electrodes synthesized with 40-100 mmol L⁻¹ of glycine. Apart of current variation during prolonged potential cycling up to 2000 cycles, the stability of pure 2H-MoS₂ and 1T/2H-MoS₂/MoO₃-Gly electrocatalyst films were additionally studied by the determination of the loss of electrodes weight.

Examination of the hybrid MoS₂ electrode with a scanning electron microscope did not reveal any structural changes after the reduction of hydrogen ions by cycling the potential from 0.05 to -0.35 V even 2000 times. Samples with glycine lost only 0.1% of their weight after 2000 cycles, while glycine-free samples lost 40% of their weight after 500 cycles because MoS₂ films got cracked and eventually bounced off the Mo substrate due to intense hydrogen release. So it can be said that glycine was successfully intercalated into a conventional 2H-MoS₂ multilayer nanoplatelet films forming a 1T/2H-MoS₂/MoO₃ hybrid electrocatalyst with good catalytic activity and stability.

To sum up this section, nanoplatelet-shaped 1T/2H-MoS₂/MoO₃ film in a thickness of around 0.85-0.9 mm with inserted glycine fragments has been synthesized on the Mo substrate via a one-pot hydrothermal synthesis route and adopted as a cheap HER catalyst exhibiting an excellent activity and stability. In this way, highly efficient (100 mA cm⁻² at 0.35 V vs RHE) and surprisingly stable MoS₂-based catalysts for HER were designed for the first time upon hybridization with Gly. The composition of 1T and 2H-MoS₂ phases and MoO₃ species was determined by XPS investigations. Our findings well contribute to other reports, indicating that defect-rich MoS₂ nanostructures can be beneficial for the HER activity [15,24,37,50]. Nevertheless, future work should be established to better understand the reasons for the high stability of the 1T/2H-MoS₂/MoO₃-Gly layers.

4. Synthesis and characterization of hybrid electrocatalyst SrMoO₄/MoS₂.

From the literature, the catalytic activity of MoS₂ can be improved by doping it with metal or non-metal atoms. Mostly used non-metal dopants are O, N, and P which determine faster charge transfer and increased intrinsic conductivity of the doped layer[121, 225]. Mostly used metals are Pt, Pd, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, and V which affect electron distribution between adjacent atoms and varying ΔG_H of the catalytic layer[118, 119]. However, the intrinsic conductivity, catalytic activity, and stability of pure and

thermodynamically most stable 2H-MoS₂ nanostructured films usually are not so good as for Pt, Ru, or Rh. In addition, the overvoltage of synthetic MoS₂ nanoplatelet arrays for HER is significantly larger, e.g. ~ 200mV vs. RHE potential, compared with the one at a Pt/C (~31mV)[226]. Therefore, much effort is currently being devoted to the development of novel, much more effective hybrid electrocatalysts. In this context, 2H-MoS₂ nanoplatelets doped with other elements have been proposed[227].

In this work, we used hydrothermal synthesis to form hybrid electrodes using ammonium heptamolybdate, thiourea, and various concentrations of Sr(NO₃)₂. The thickness of layers varied from 0.7 μm to 2.5 μm depending on synthesis time. In this way it was established that the few mmol L⁻¹ strontium nitrate additive in the synthesis solution didn't change the morphology of the film (Fig. 22 a-c), although the catalytic activity and electrode stability increased, indicating that Sr intercalated in our layers and created more active sites.

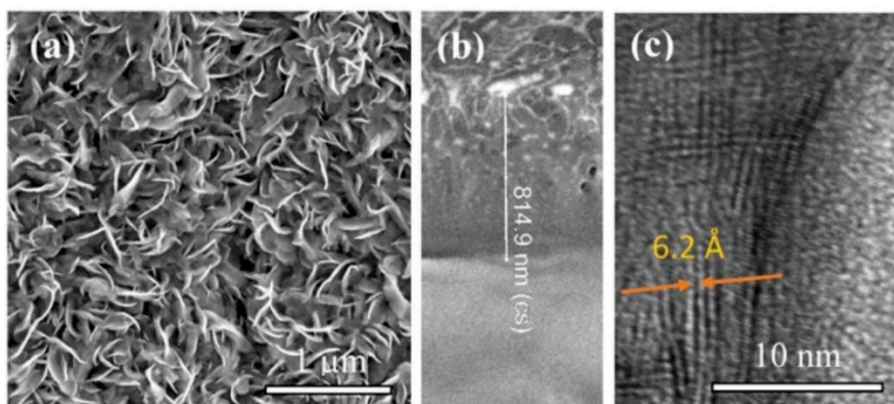


Figure 22. Top-side (a) and cross-sectional (b) SEM images and TEM image (c) of the films formed at the Ti/TiO₂ substrate in the solution of 5.0 (NH₄)₆Mo₇O₂₄ + 90 mmol L⁻¹ thiourea containing 1 mmol L⁻¹ of Sr(NO₃)₂.

X-ray diffraction pattern (Fig. 23) shows that adding 1 mmol L⁻¹ Sr(NO₃)₂ to the solution to form a hybrid film of MoS₂ and SrMoO₄ nanoplatelet structure is sufficient. Clear peaks at 2θ 13.7°, 33.1° and 58.6° (respectively hkl values 002, 100, and 002) mean, that we got a hexagonal 2H-MoS₂ crystal structure [228]. A significant decrease in MoS₂ in the final product was observed with increasing Sr ion concentration.

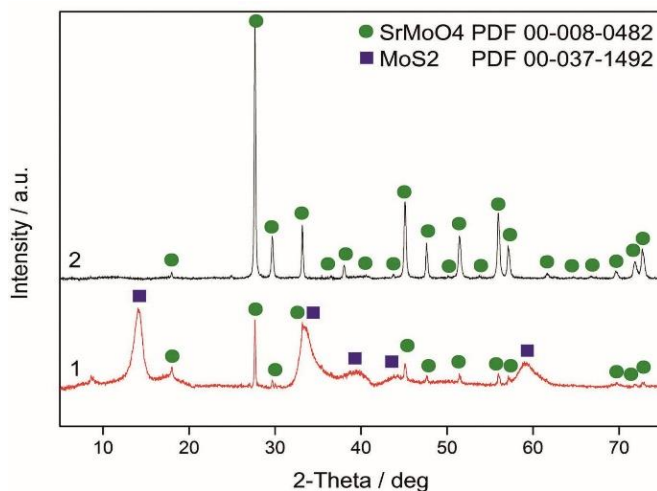


Figure 23. XRD patterns of the films formed in the solution containing 5.0 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ and 90 mmol L^{-1} thiourea and additionally 1.0 (1) and 5.0 (2) mmol L^{-1} of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ by hydrothermal treatment at 220 °C for 5 h.

However, we did not detect any traces of strontium molybdenite on the surfaces of the MoS_2 layers formed on the Ti/TiO_2 substrates even after added 5 mmol L^{-1} $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ in the solutions. So, in order to detect Sr the chemical states of the elements in the hybrid film were further examined by XPS, but as was mentioned before, there were no traces of Sr on the surface of the $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ layer. Unexpectedly, after 1000 potential scans within 0.05 to -0.35 V vs. RHE potential range, we checked again the surface of the electrode with XPS and observed some evidence of Sr in our hybrid layer (Fig. 24B). Sr 3d spectrum displayed the doublet with the binding energy peaks at 132.3 eV and 134 eV and the second one with the peaks at 130.6 eV and 132.4 eV clearly identified the presence of SrMoO_4 [231]. To investigate whether Sr interfered with the deeper layers of MoS_2 , only the grown layer was etched with 1kV 20min low-energy Ar ions and the distribution of elements on as-deposited layer's surface and then etched one is revealed in Table No.1.

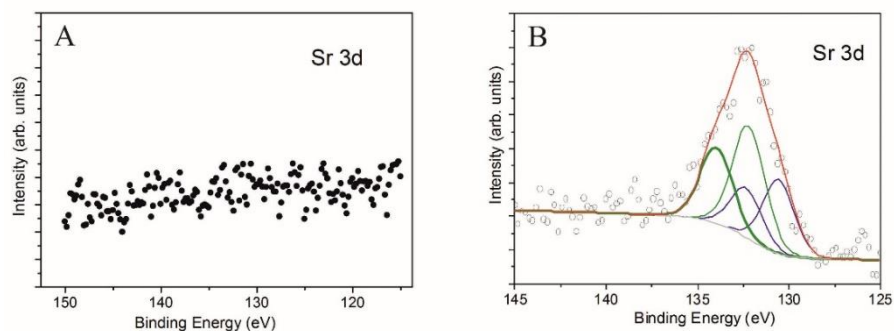


Figure 24. High-resolution XPS spectra Sr 3d electrons of the film formed at the Ti/TiO₂ substrate by hydrothermal route before (A) and after (B) 1000 potential cycles within 0.05 to -0.35 V vs. RHE potential range.

Table 1. The contamination of elements at the surface side of as-grown and etched film by XPS data in at%.

Sample	C	O	S	Sr	Mo
As-received	39.0	25.0	23.4	0	12.6
After hydrogen ion irradiation	11.6	23.2	24.2	1.4	39.6

These results show that the ratio of sulfur and oxygen at the surface and in the deeper layers remains similar. However, a large amount of carbon fixed at the surface decreased markedly after the film top-side etching and this can be explained by contamination of the layer surface with various organic compounds. There is also revealed some amount of Sr indicating that during the synthesis Sr compounds are formed in the deeper layers or closer to the interface with the substrate, thus forming a hybrid MoS₂-MoO_x-SrMoO₄ film.

To make sure that we have Sr and its compounds only at deeper coating levels, we performed ToF SIMS (time-of-flight secondary ions mass spectrometry) analysis. As can be seen, the signals obtained in the m/z range from 85 to 90 at the m/z 87.9 are attributable to strontium ions (Fig. 25). It is hypothesized that during the synthesis, Sr ions adhere to the TiO_2 substrate and a coating of the nanoplatelet MoS_2 structure is formed on top with no or severe strontium compounds at the $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ interface.

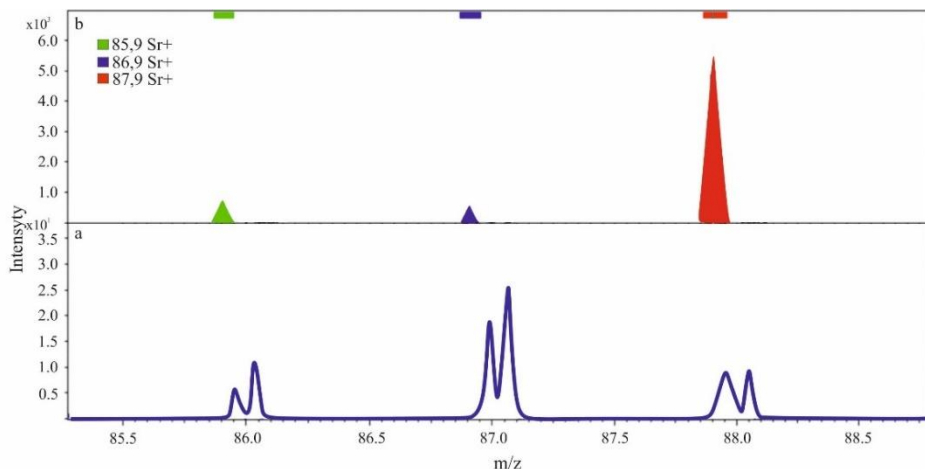


Figure 25. MoS_2 -based film surface as-deposited (a) and cleaned by Ar ions (b) ToF-SIMS spectra.

The catalytic activity of the hybrid $\text{MoS}_2\text{-MoO}_x\text{-SrMoO}_4$ electrode formed on the Ti/TiO_2 nanotube substrate was tested further by linear sweep voltammetry using $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ and $0.25 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{CO}_2$ solution in a range of 0.05V to -0.35V. As shown in Fig. 26a, the conventional nanoplatelet MoS_2 electrode starts working at 0.21V and reaches a current density of $\sim 55 \text{ mA cm}^{-2}$ at -0.35 V, but already after 250 cycles the current density is only 15-18 mA cm^{-2} . Meanwhile, our hybrid $\text{MoS}_2\text{-MoO}_x\text{-SrMoO}_4$ electrode remains stable in the same potential range after 1000 cycles and maintains a relatively high current density of 70 mA cm^{-2} (Fig. 26b).

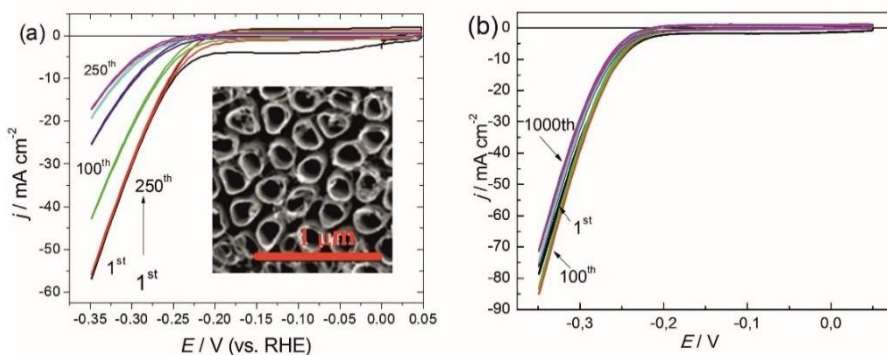
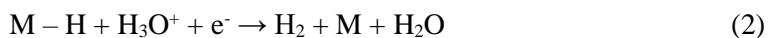
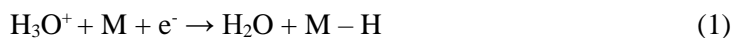


Figure 26. Figure. HER voltammograms at an indicated potential scan number for the MoS₂-based films formed at the Ti/TiO₂ substrate (inset in a fig. 22a) by the hydrothermal synthesis in the solution without (a) and containing (b) 2 mmol L⁻¹ Sr(NO₃)₂.

Moreover, in the case of a hybrid electrocatalyst the Tafel slope of 85 mV per decade, characteristic of the initial HER process, decreased markedly after 1000 potential cycles to 66 mV per decade indicating the significant decrease in proton adsorption energy at this catalyst surface and reaction pathway through a Volmer-Heyrovsky mechanism outlined by Eq. (1) and Eq. (2), respectively:



Here, according to the classic theory of HER, M denotes an active edge site of the catalyst and M-H denotes a hydrogen atom adsorbed at that edge [233].

Summarizing the section, we can assume that the improvement in the activity and stability of our hybrid electrode compared to pure 2H-MoS₂ is due to the hierarchical structure of strontium molybdate formation during the synthesis between the substrate and MoS₂ layers and subsequently forming a compound with MoO_x. The structural and compositional characterization by SEM, XRD, XPS, Raman, and ToF-SIMS techniques implied the formation of densely packed MoS₂-MoO_x nanostructured film interfaced to Ti/TiO₂ substrate by a layer with entrapped perovskite-type strontium molybdate. We believe that these conditions allow the formation of more catalytically active sites both on the surface and inside the layer. Although the mechanism of growth of the hybrid layer itself is not completely clear, we consider that during hydrothermal synthesis hybridization of MoS₂-MoO_x films interfaced to titania substrate by a layer with the entrapped strontium molybdate, resulted

in the formation of more disordered structures with abundant unsaturated edges.

Conclusions

1. Development of hydrothermal synthesis of nanoplatelet MoS₂ structures on various substrates revealed that the Ti substrate with anodized Ti nanotubes morphology was found to be the most effective support for electrocatalytic hydrogen evolution reaction in the acidic solutions.
2. It was found an effective electrochemical decoration method of MoS₂ nanoplatelets with Pt nanoparticles at catalytically active sites using only 6 mg m⁻² of Pt instead of a bulk Pt electrode.
3. Amino acid glycine was used to improve the activity and stability of nanoplatelet MoS₂ electrocatalysts for the first time. Its additives in MoS₂ hydrothermal synthesis solution enable the formation of hybrid 1T/2H-MoS₂/MoO₃ structures with better catalytic performance and high stability compared to glycine-free electrodes.
4. Hybrid Sr molybdate and 2H-MoS₂ structure was synthesized to increase catalytic activity and stability of molybdenum disulfide 2D coatings. Strontium molybdate was trapped on the anodized titanium surface during synthesis which enables the formation of a more defective and well-adhered MoS₂ nanoplatelet structure.

List of publication

1. Jagminas A, **Naujokaitis A**, Gaigalas P, Ramanavičius S, Kurtinaitienė M, Trusovas R. Substrate Impact on the Structure and Electrocatalyst Properties of Molybdenum Disulfide for HER from Water. *Metals*. 2020;10(9):1251.
2. Kovger J, **Naujokaitis A**, Niaura G, Juodkazyte J, Valušis G, Jagminas A. Research on Hydrothermal Decoration of TiO₂ Nanotube Films with Nanoplatelet MoS₂ Species. *Nanomaterials and Nanotechnology*. 2016;6:37.
3. **Naujokaitis A**, Žalnėravičius R, Arlauskas K, Pakštas V, Jagminas A. MoS₂ Nanoplatelet Arrays as a Support for Decoration with Pt Nanoparticles and its Effect on Electrochemical Water Splitting. *J Nanomater Mol Nanotechnol* 6: 1. of. 2017;8:2.
4. Jagminas A, **Naujokaitis A**, Žalnėravičius R, Jasulaitiene V, Valušis G. Tuning the activity of nanoplatelet MoS₂-based catalyst for efficient hydrogen evolution via electrochemical decoration with Pt nanoparticles. *Applied Surface Science*. 2016;385:56-62.
5. **Naujokaitis A**, Gaigalas P, Bittencourt C, Mickevičius S, Jagminas A. 1T/2H MoS₂/MoO₃ hybrid assemblies with glycine as highly efficient and stable electrocatalyst for water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(44):24237-45.
6. Ramanavicius S, Bittencourt C, **Naujokaitis A**, Pakstas V, Jagminas A. Interfacing perovskite strontium molybdate to molybdenum disulfide nanoplatelets for boosting HER from water. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021, 46(27), pp. 14359–14368. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.01.202.

Apie autorių

Arnas Naujokaitis 2008 m. baigė studijas Vilniaus universitete fizikos fakultete ir įgijo fizikos bakalauro laipsnį, o 2010 m. medžiagų mokslo magistro laipsnį. Po to pasirinko medžiagų mokslo krypties doktorantūros studijas. Daugumą laiko praleido dirbdamas su plonų sluoksnių sintezės ir nusodinimo metodais, plonų sluoksnių charakterizavimo technikomis ir duomenų rinkimu bei analize, o sukauptas žinias panaudojo šios disertacijos rengimui.

NOTES

NOTES

Vilniaus universiteto leidykla
Saulėtekio al. 9, III rūmai, LT-10222 Vilnius
El. p. info@leidykla.vu.lt, www.leidykla.vu.lt
bookshop.vu.lt, journals.vu.lt
Tiražas 15 egz.