

ФОРМИРОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА $\text{MoS}_{x>2}$ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ, СОПРОВОЖДАЮЩЕЙСЯ ОСАЖДЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ Mo

© 2020 г. Д. В. Фоминский¹, В. Н. Неволин¹, В. Ю. Фоминский^{1*}, Р. И. Романов¹,
О. В. Комлева¹, П. Ф. Карцев¹, Г. В. Голубков²

¹Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова,
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: vyfominskij@mephi.ru

Поступила в редакцию 20.05.2019;

после доработки 09.09.2019;

принята в печать 20.09.2019

Исследованы механизмы формирования пленок при импульсной лазерной абляции мишени MoS_2 . Установлены условия осаждения лазерного эрозионного факела, которые позволяли получать покрытия с пористой структурой, состоящей из округлых наночастиц Mo , покрытых тонкой оболочкой из аморфного сульфида молибдена $\text{MoS}_{x>2}$. Гибридная структура наноматериала $\text{MoS}_{x>2}/\text{Mo}$ обуславливает возможность его эффективного применения для электро- и фотокатализа расщепления воды. Для осажденных на подложку из стеклоглассера пленок $\text{MoS}_{x>2}/\text{Mo}$ характерно хорошее токопрохождение и большая площадь активной поверхности. Рост толщины пленки за счет увеличения времени осаждения обеспечивал монотонное уменьшение перенапряжения выделения водорода в кислотном растворе до 142.5 мВ, необходимое для получения плотности тока реакции выделения водорода, равной 10 мА/см². Загрузка катализатора при этом составляла 230 мкг/см². Дальнейшее увеличение загрузки не позволяло заметно снизить перенапряжение. Полученные результаты указывают на перспективность применения наночастиц Mo в качестве ультрадисперсного носителя каталитических нанослоев из аморфного сульфида молибдена.

Ключевые слова: сульфиды молибдена, тонкие пленки, наноструктура, электрокатализ, выделение водорода, импульсное лазерное осаждение.

DOI: 10.31857/S0207401X20070043

ВВЕДЕНИЕ

Халькогениды переходных металлов, в частности, сульфиды молибдена MoS_x с достаточно высоким содержанием серы ($x \geq 2$), обладают уникальными свойствами по активированию электрохимической реакции выделения водорода в кислотных и щелочных растворах. Это обуславливает нарастающий интерес к разработке новых гибридных и нанокompозитных материалов, содержащих такие нанокompоненты [1–3], и изучению механизмов реакции выделения водорода на халькогеноносодержащих нанофазах с аморфной или кристаллической структурой [4, 5]. Известно, что использование нескольких наноструктурированных компонентов в одном функциональном покрытии позволяет усиливать их полезные свойства и даже реализовывать качественно новые характеристики [6, 7]. В большинстве опубликованных ис-

следований показано, что каталитически активные материалы на основе MoS_x получают методами химического синтеза с применением недешевых и часто экологически вредных прекурсоров. Иногда для получения сплошного покрытия из наночастиц-катализаторов применяются связующие (ионно-обменные смолы), которые могут снижать эффективность наночастиц и ухудшать химическую стойкость каталитического слоя.

Физическое осаждение каталитических слоев из паровой фазы, такое как импульсное лазерное осаждение (ИЛО), является более экологически чистым процессом, если оно проводится с применением природных материалов в вакууме или инертной газовой атмосфере. Эрозионный лазерный факел, образующийся при импульсной лазерной абляции мишени MoS_2 , состоит из атомов S и Mo, обладающих высокой кинетической энергией. С

одной стороны, это обеспечивает хорошую адгезию создаваемых пленок MoS_x к подложкам (носителям); с другой стороны, при этом формируются, как правило, плотные пленки MoS_x с дефицитом серы ($x < 2$) из-за самораспыления формируемой пленки высокоэнергетичными атомами лазерного факела [8]. Очевидно, что последнее обстоятельство усложняет задачу формирования методом ИЛО пористых структур с развитой поверхностью и высокой плотностью каталитически активных состояний. Установлено, что повышенная концентрация серы ($x \geq 2$) способствует формированию каталитически активных центров в аморфных пленках MoS_x . Это обусловлено тем, что в таких аморфных структурах высока вероятность образования кластеров Mo-S , содержащих мостиковые и терминальные лиганды серы. Согласно теоретическому анализу с применением квантово-механических методов (DFT), на поверхности с такими кластерами создаются наиболее благоприятные условия для эволюции водорода [9, 10].

В первых опубликованных исследованиях по импульсной лазерной абляции мишеней MoS_2 было обнаружено, что эрозионный факел может содержать сферические частицы субмикронных и нанометровых размеров [8, 11]. Такие особенности импульсной лазерной абляции халькогенидов металлов, в особенности тугоплавких, обусловлены сильным различием теплофизических свойств компонентов этих соединений [12]. Концентрация наночастиц в факеле зависела от плотности лазерной энергии в пятне абляции (лазерный “флюенс”). При определенных условиях абляции в результате осаждения образующегося потока частиц могли формироваться пленки MoS_x с пористой структурой. Исследования [8, 9] ориентировались на получение пленок трибологического назначения, поэтому пористость пленок обуславливала снижение интереса к их изучению.

Представляет интерес получение тонкопленочных катализаторов из халькогенидов металлов методом ИЛО [3, 13–16]. Получаемые пленки, в частности MoS_x , обладают достаточно хорошими электрокаталитическими свойствами при использовании их на катодах для получения водорода. Однако вопрос о предельно достижимых характеристиках таких катализаторов остается не изученным.

При создании электрокатализаторов реакции выделения водорода методом ИЛО формирование пористой структуры пленок MoS_x требует детального изучения. Также необходимо решать проблему регулирования структурного и химического состава поверхности катализатора, в частности, проблему повышения концентрации серы и фор-

мирования каталитически активных состояний с ее участием.

Цель работы – разработать лазерную методику получения эффективных, тонкопленочных электрокатализаторов выделения водорода на основе сульфида молибдена и исследовать факторы, оказывающие существенное влияние на каталитическую активность таких материалов. При этом следовало использовать для абляции мишени из дисульфида молибдена MoS_2 без применения серосодержащих реактивных газовых сред (например, сероводорода). Применение таких сред упрощают проблему регулирования состава и структуры MoS_x [13], однако они не удовлетворяют требованиям экологичности и безопасности.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНОК MoS_x/Mo

Для реализации импульсного лазерного осаждения пленок MoS_x/Mo создавались мишени, состоящие из прессованного порошка дисульфида молибдена. Лазерное облучение мишени (Nd:YAG лазер, модель LQ529, “Solar LS”, Беларусь) проводилось импульсами наносекундной длительности с длиной волны 1.06 мкм, энергией 12 мДж и частотой повторения 25 Гц. Плотность энергии облучения мишени составляла 4 Дж/см². Такой режим обеспечивал равномерную эрозию поверхности мишени из-за лазерного воздействия, достаточно высокую скорость осаждения пленки и слабые потери серы в процессах самораспыления пленки. Воздействие серии из 10 одиночных лазерных импульсов не вызывало образования глубокого кратера на поверхности мишени, что обуславливало формирование относительно гладкого рельефа в зоне сканирования лазерного луча по мишени и, как следствие, стабильность основных характеристик лазерного факела (угловой диаграммы разлета, состава и энергетических параметров абляционного потока) в процессе получения покрытий MoS_x .

Лазерный факел, образующийся при облучении мишени, направлялся по нормали к поверхности на подложку, установленную на расстоянии 3.5 см от мишени. Камеру для осаждения откачивали турбомолекулярным насосом до давления не выше 10^{-4} Па. Осаждение проводилось в условиях сравнительно высокого вакуума и в атмосфере аргона при давлении $P = 8$ Па. Анализ оптического изображения лазерного факела, полученного фотосъемкой, показал, что при этом давлении аргона область свечения факела распространялась практически до поверхности мишени, т.е. грани-

ца области свечения располагалась вблизи поверхности подложки. В соответствии с существующими представлениями о прохождении импульсной лазерной плазмы через инертный газ (см., например, [17, 18]), это указывало на то, что основной поток высокоскоростных атомов терял кинетическую энергию в столкновениях с молекулами газа (процесс термализации) в пространстве от мишени до подложки и достигал мишени в составе ударной волны. Важно, что при осаждении сильно рассеянного в столкновениях потока атомов Mo и S возрастала эффективность формирования однородной оболочки MoS_x на большой части поверхности каждой наночастицы Mo.

Длительность воздействия лазерно-иницированного потока атомов и частиц на поверхность мишени составляла примерно 20 мкс. Из-за низкой энергетики осаждаемого потока и высокой скважности импульсов ($2 \cdot 10^3$) заметного нагрева подложки не наблюдалось.

Пленки MoS_x осаждались на пластины из полированного кремния, покрытого слоем оксида (подложки SiO_2/Si), на кристаллы NaCl и подложки из стеклогуглерода. Пленки на подложки осаждались при комнатной температуре ($\sim 22^\circ\text{C}$); время осаждения варьировали в интервале от 1 мин до 1.5 ч.

Отношение атомных концентраций $x = \text{S}/\text{Mo}$ в осажденных пленках определяли методом спектроскопии обратного резерфордского рассеяния ионов (ОРРИ) гелия. Энергия ионов в анализирующем пучке составляла 1.3 МэВ; угол рассеяния — 160° . Измерения ОРРИ позволяли также оценить загрузку (удельную массу) полученных пленок. Химическое состояние поверхностного слоя пленок анализировали с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием пучка монохроматического $\text{Al}(K_\alpha)$ -излучения (1486.6 эВ). Морфологию и структуру пленок исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), комбинационного рассеяния света (КРС) с длиной волны 632.8 нм и рентгеновской дифракции. СЭМ-исследования дополнены измерениями химического состава в локальных точках методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Очень тонкие пленки, осажденные на кристаллы NaCl, переносились на металлические сетки, и их исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии и микродифракции (ПЭМ/МД) и ЭДС.

Для исследования электрокаталитических свойств в реакции выделения водорода использовали трехэлектродную ячейку Э-1С (ООО “Элинс”) с хлорсеребряным электродом сравнения и платиновым вспомогательным электродом. Для расчета

потенциала относительно стандартного водородного электрода учитывались кислотность раствора. Измерения проводили в 0.5 М растворе H_2SO_4 при комнатной температуре. Для удаления растворенного кислорода через раствор предварительно пропускали газ H_2 . На основе измерений линейных и циклических вольтамперграмм, а также импеданса определяли основные характеристики катализатора, такие как: перенапряжение выделения водорода (U_{10}) для плотности тока $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$, тафелевский наклон, площадь электрохимически активной поверхности (ЕССА), емкость двойного электрического слоя (C_{dl}). При измерениях использовали методики, обычно применяемые для изучения катализаторов такого типа [19, 20]. Более подробное описание этих методики и ячейки для электрохимических исследований приведено в работе [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты ОРРИ-исследования пленок MoS_x/Mo , полученных методом ИЛО на подложках SiO_2/Si . Время осаждения пленок в вакууме и в аргоне составляло 4 мин. Обработку спектров проводили по программе SIMNRA. Согласно расчетам, при осаждении в вакууме получена пленка $\text{MoS}_{2.0 \pm 0.1}$, содержащая $1.7 \cdot 10^{17}$ атомов Mo/ cm^2 (27.3 мкг/ cm^2) и $3.6 \cdot 10^{17}$ атомов S/ cm^2 (19.4 мкг/ cm^2). При определении величины x рассмотрено два способа расчета, проведенных с учетом наложения сигнала от атомов S на сигнал от атомов Mo ($x \sim 1.9$) и без такового ($x \sim 2.1$). Суммарная загрузка катализатора при осаждении в вакууме за 4 мин составила 46.7 мкг/ cm^2 . При плотности материала пленки $\sim 5.06 \text{ g}/\text{cm}^3$ это соответствует толщине 92 нм.

По интенсивности и форме спектров ОРРИ (рис. 1) видно, что использование буферного газа заметно снижало скорость осаждения атомарного потока, определяющего формирование тонкой однородной пленки (пик сигнала детектируется около 320-го канала). При повышении давления аргона заметен вклад в сигнал от ионов гелия, рассеянных в диапазон каналов 300–230 (“хвост” в спектре Mo). Возможно, это обусловлено увеличением относительной доли субмикро- и наночастиц Mo в составе осажденных пленок. Поверхностная плотность таких осажденных частиц, определяющих интенсивность “хвоста” в спектрах ОРРИ, практически не меняется при использовании буферного газа при давлении $P = 8 \text{ Па}$. Заметим, что наложение ОРРИ-сигнала от атомов Mo на ОРРИ-сигнал от атомов S реализуется при рассеянии

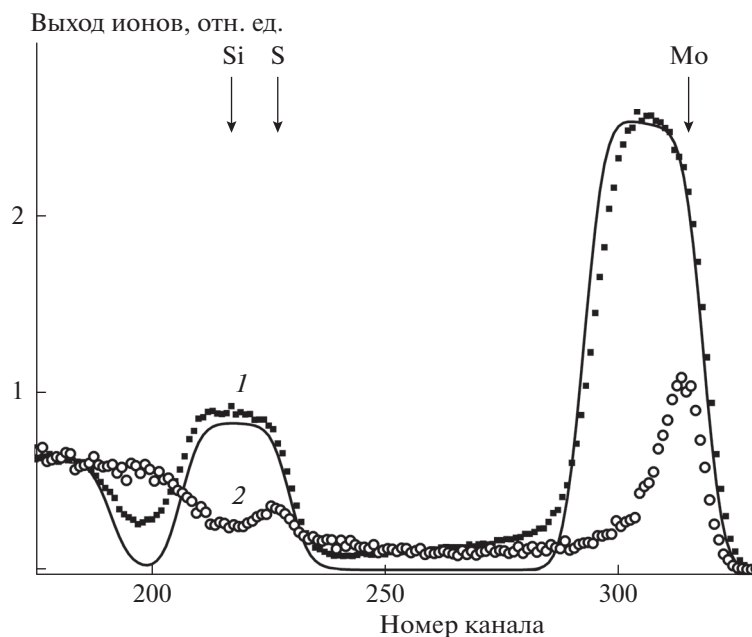


Рис. 1. Спектры ОРРИ для пленок MoS_x/Mo , лазерно-осажденных за 4 мин на подложки SiO_2/Si в вакууме (спектр 1, квадраты – экспериментальный, линия – расчетный) и в Ar при давлении $P = 8$ Па (спектр 2, экспериментальный). Вертикальные стрелки указывают каналы, соответствующие детектированию ионов гелия, рассеянных на поверхностных атомах Mo, S и Si.

ионов гелия на частицах Mo с размерами более 230 нм.

Заметное влияние частиц Mo на морфологию пленки MoS_x/Mo , осажденной в аргоне при давлении $P = 8$ Па, подтверждается результатами СЭМ-исследования. Изображение во вторичных электронах показывает (рис. 2а), что пленка MoS_x/Mo характеризуется однородным распределением по поверхности стеклоглеродной подложки, несмотря на наличие на ней полостей (углублений) субмикронных размеров. При анализе СЭМ-изображения, полученного обратно-рассеянными электронами, частицы Mo округлой формы выделяются более ярким контрастом (рис. 2б). Для определения распределения частиц по их размеру проведена обработка СЭМ-изображений, полученных с различным увеличением, с помощью программы ImageJ. Для расширения диапазона исследуемых частиц в область малых размеров такой же обработке подвергались изображения, полученные на просвечивающем электронном микроскопе для пленок, осажденных на кристаллы NaCl. Установлено, что в распределении доминировали частицы с размером 20 ± 10 нм; количество их уменьшается практически экспоненциально при увеличении размера частиц до 200 нм. В распределении обнаружены отдельные частицы размером до 800 нм.

При анализе спектра ОРРИ для пленки MoS_x/Mo , осажденной в аргоне на подложку SiO_2/Si , установлено, что сплошная тонкая пленка соответствует формуле $\text{MoS}_{2.4 \pm 0.2}$ и содержит $\approx 3 \cdot 10^{16}$ атомов Mo/ cm^2 (5.4 мкг/ cm^2) и $7.6 \cdot 10^{16}$ атомов S/ cm^2 (4.1 мкг/ cm^2). Суммарная загрузка катализатора в виде тонкой сплошной пленки за 4 мин осаждения в аргоне составила 9.5 мкг/ cm^2 , т.е. ≈ 16 нм. Сопоставление площадей под кривыми спектров ОРРИ, соответствующих тонкой пленке MoS_x и частицам Mo, показало, что масса загрузки частиц сопоставима с массой загрузки Mo в тонкой пленке. Это позволило оценить загрузку катализатора MoS_x/Mo за 4 мин осаждения величиной ~ 15 мкг/ cm^2 .

Следует отметить, что математическая обработка спектра ОРРИ для пленки, осажденной в аргоне, усложнена заметным влиянием сигнала от наночастиц Mo. Для определения состава “тонкопленочного компонента” MoS_x в композитной пленке MoS_x/Mo в спектре ОРРИ предварительно вычитался спектр, соответствующий наночастицам Mo. Такой подход к обработке спектра мог обуславливать существенную ошибку в измерении отношения атомных концентраций S и Mo. Поэтому результаты ОРРИ-измерения сопоставлялись с результатами ЭДС-анализа спектров тонких пленок, осажденных на кристаллы NaCl за 1 мин, в просве-

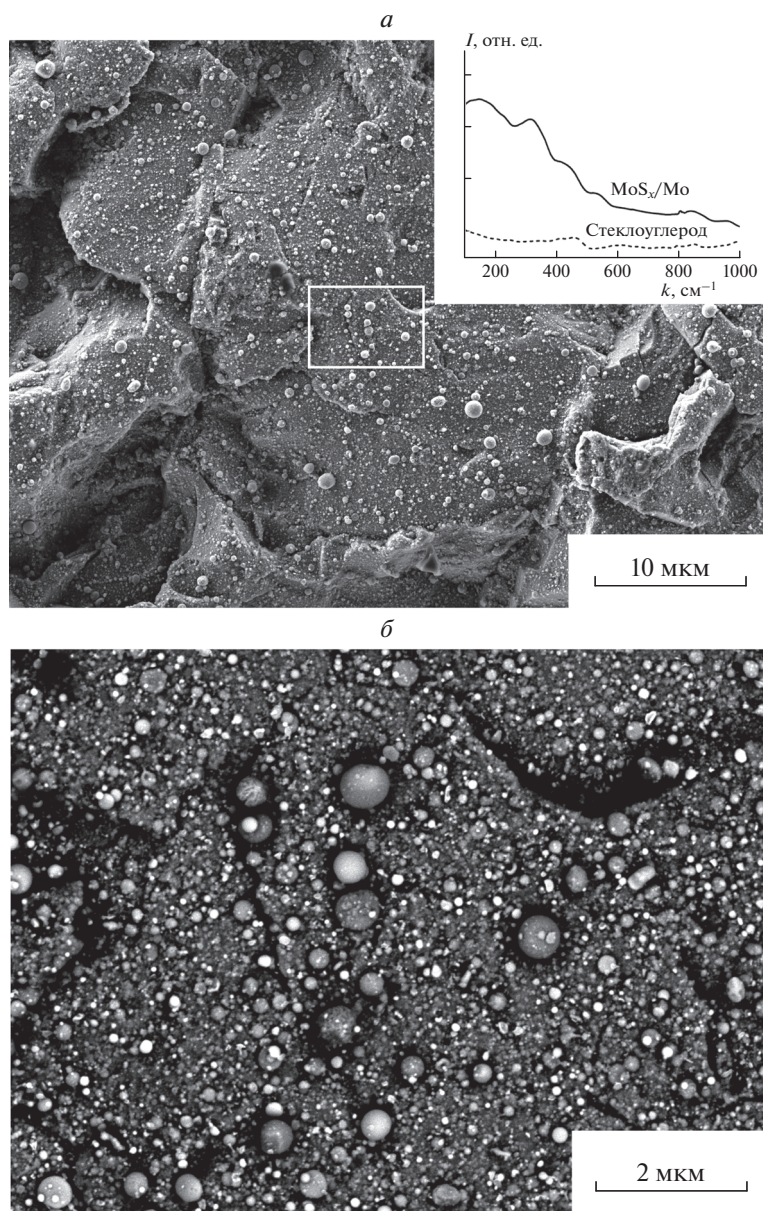


Рис. 2. Изображения СЭМ для пленки MoS_x/Mo , лазерно-осажденной на подложку из стеклогуглерода в Аг при $P = 8$ Па, полученные во вторичных (а) и обратно-рассеянных электронах (б). Белым квадратом выделена область, показанная на рис. 2б, на которой представлены спектры КРС для пленки и чистой стеклогуглеродной подложки (I – интенсивность, k – волновое число).

чивающем электронном микроскопе. При этих измерениях удавалось выделить область для анализа, не содержащую наночастиц Мо. Измерения ЭДС-спектров в просвечивающем электронном микроскопе показали, что состав пленок, полученных в аргоне, соответствовал формуле $\text{MoS}_{2.5}$, что хорошо коррелировало с результатами ОРПИ-анализа.

Структурные исследования наночастиц в пленках, осажденных на NaCl, проведенные методом электронной микродифракции, показали, что

наночастицы имели кристаллическую структуру с кубической объемноцентрированной решеткой, характерной для Мо. Признаков окисления наночастиц Мо не обнаружено. Результат исследования наночастиц Мо в пленках MoS_x во многом повторял результат их исследования в пленках MoSe_x , также полученных методом импульсного лазерного осаждения [3]. Косвенное подтверждение того, что частицы состояли из кристаллического Мо, получено также методом рентгеноструктурного анализа. На рентгеновской дифрактограмме

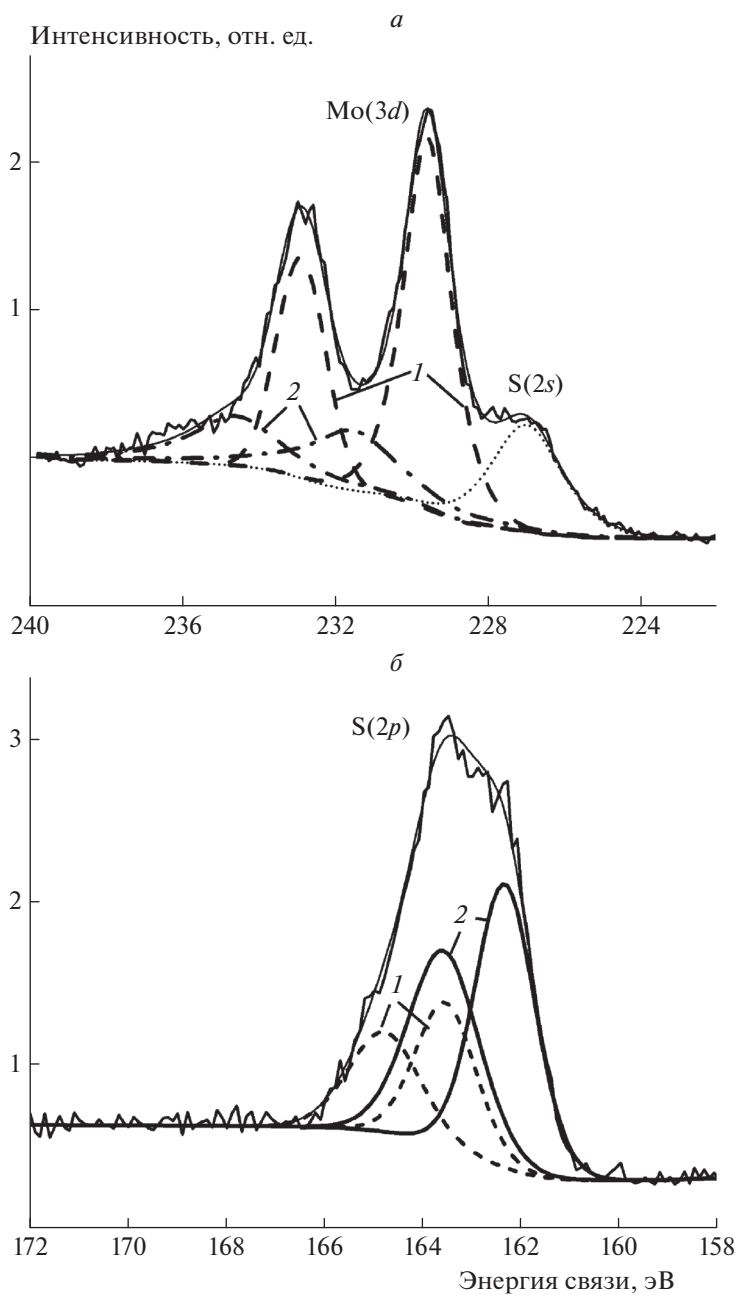


Рис. 3. Участки спектров РФЭС Mo 3d (а) и S 2p (б) на поверхности пленки MoS_x/Mo, лазерно-осажденной на подложку из стеклоглуглера в Ar при P = 8 Па. Модель разложения спектров на составляющие дублеты описана в тексте.

исследуемых пленок MoS_x/Mo кроме диффузно-уширенных полос, характерных для аморфного материала (стеклоглугродной подложки и аморфной пленки MoS_x), также обнаружен небольшой по интенсивности пик, соответствующий отражению (110) для кубической решетки Mo. Дифракционных пиков от оксидов молибдена не обнаружено.

Исследования методом ОРРИ пленок MoS_x/Mo, формируемых за длительные времена осаждения,

показали, что загрузка этого катализатора возрастала примерно линейно с увеличением времени осаждения. Так, загрузка катализатора MoS_x/Mo, осажденного за 60 мин, составила примерно 230 мкг/см².

Исследования методом РФЭС показали, что поверхность пленок MoS_x/Mo, осажденных в аргоне, не содержала металлического молибдена (рис. 3а). В спектре Mo(3d), измеренного на поверхности осажденной пленки, присутствовали два дублета, содержащие пики 3d_{5/2} и 3d_{3/2}. Энер-

гия связи для линий $\text{Mo}(3d_{5/2})$ в этих дублетах составляла 229.6 эВ (дублет 1) и 231.6 эВ (дублет 2), что соответствовало Mo^{4+} и Mo^{6+} . Такие химические состояния Mo реализуются в соединениях с серой и кислородом соответственно. Анализ опубликованных результатов по РФЭС-анализу пленок MoS_x , полученных различными методами, показал, что формирование MoO_3 могло протекать в результате взаимодействия пленки MoS_x с воздухом после выноса образца с пленкой из камеры осаждения [21]. Отсутствие металлического Mo на поверхности пленок MoS_x/Mo указывало на то, что основное количество наночастиц Mo обволакивалось оболочкой MoS_x толщиной не менее 2 нм (глубина зондирования образцов методом РФЭС).

Кроме влияния на концентрацию серы, буферный газ изменял и химическое состояние серы на поверхности катализатора (рис. 3б). Это проявилось в том, что в спектре РФЭС $S(2p)$ увеличивался вклад от дублета $S(2p_{3/2})-S(2p_{1/2})$, соответствующего атомам S с повышенной энергией связи к атомам Mo. Энергия связи для линии $S(2p_{3/2})$ в этом дублете превышала 163.6 эВ (дублет 1). Согласно литературным данным из [17], этот дублет принято соотносить с апикулярными (S^{2-}) или моستيковыми лигандами серы (S_2^{2-}), связывающими атомы Mo в аморфной упаковке пленки MoS_x . В другом дублете (дублет 2) энергия связи для линии $S(2p_{3/2})$ составляла 162.4 эВ. Этот дублет мог соответствовать ненасыщенным (S^{2-}) или терминальным (S_2^{2-}) состояниям серы в аморфной пленке MoS_x . Для пленок, осажденных в условиях вакуума, отношение интенсивностей дублетов с высокой и низкой энергиями связи составляло 0.6, а для пленок, осажденных в аргоне, эта величина достигала 0.85. Увеличение вклада дублета $S(2p_{3/2})-S(2p_{1/2})$ с повышенной энергией связи при осаждении в аргоне указывало на возрастание в пленке MoS_x концентрации таких состояний серы, которые проявляют повышенную каталитическую активность в реакции выделения водорода [15, 19].

Следует отметить, что в РФЭС-спектрах серы отсутствовали линии, соответствующие свободной сере. Следовательно, лазерное осаждение обеспечивало высокую химическую активность осаждаемых атомов, что способствовало формированию химических связей в пленке MoS_x . Анализ отношения атомных концентраций Si Mo по результатам исследования пленок MoS_x/Mo методом РФЭС показал, что в химическом соединении MoS_x значение $x = 2.8 \pm 0.2$. Повышенное значение x , установленное по результатам РФЭС-измерений,

по сравнению с данными исследований методами ОРРИ и ЭДС, может обуславливаться двумя факторами. Ранее было установлено, что концентрация S на поверхности тонких пленок MoS_x , получаемых импульсным лазерным осаждением, может превышать ее концентрацию в самих пленках [8]. К тому же измерения РФЭС проводились на частично окисленной поверхности пленок после того, как часть атомов Mo изменила валентность с $4+$ на $6+$, т.е. перешла из сульфидной в оксидную фазу.

Концентрация кислорода в поверхностном слое полученных пленок не превышала 10 ат.%. После ионного распыления поверхности в течение 30 с концентрация кислорода упала до 2–3 ат.%. Возможно, что исходный кислород, находящийся в слое поверхностных загрязнений, смешивался с приповерхностным слоем в результате ионного перемешивания. Другая возможная причина сохранения кислорода после ионной очистки заключалась в том, что осажденная пленка содержала небольшое количество кислорода (≤ 2 ат.%), атомы которого замещали атомы серы в аморфной структуре MoS_x . Источником кислорода мог быть остаточный газ в камере осаждения. Очевидно, что при такой малой концентрации кислород не мог оказывать существенного влияния на электрокаталитические свойства пленок MoS_x .

Структурные исследования методом КРС показали (вставка на рис. 2а), что пленки обладали аморфной структурой, для которой характерно наличие нескольких уширенных полос вблизи частот, равных: 200, 330, 450 и 540 см^{-1} . Слабый по интенсивности пик на ~ 800 см^{-1} обуславливался присутствием небольшого количества фазы MoO_3 , обнаруженной при РФЭС-исследованиях. Согласно модели, предложенной в [22], спектр из нескольких уширенных полос может соответствовать структуре, состоящей из небольших кластеров MoS_2 и аморфной серы. Приведенные выше результаты РФЭС-исследований не выявили присутствия свободной серы в осажденных пленках MoS_x/Mo , поэтому форма спектра КРС указывает на формирование аморфной структуры, характерной для соединений типа MoS_x $x > 2$ [13, 23]. В спектре таких соединений полоса в области 200 см^{-1} соответствует колебаниям Mo–Mo. Полоса в области 330 см^{-1} обусловлена растягивающим колебанием связей Mo–S. Полоса в области 450 см^{-1} приписывается колебаниям связей атомов Mo с апикулярными лигандами S в аморфных структурах, содержащих кластеры типа Mo_3S . В этих кластерах три атома Mo связаны в треугольной конфигурации через несколько атомов S. Частота колебания полисульфидных связей в таких кластерах

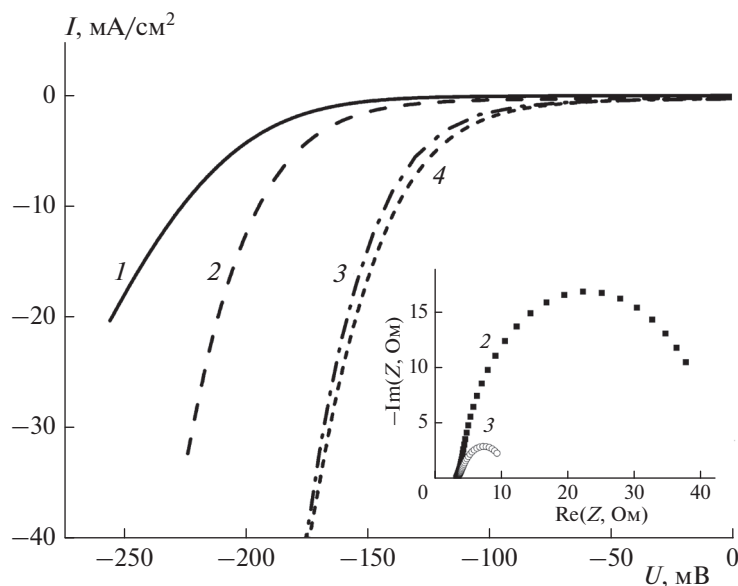


Рис. 4. Линейные вольтамперные диаграммы, измеренные для различных пленок MoS_x/Mo в кислотном растворе. Осаждение проводилось на подложку из стеклоглассера в вакууме (1) за 4 мин и в Ar при $P = 8$ Па за 4 (2), и 60 (3) и 90 мин (4). На вставке показаны соответствующие годографы импеданса, измеренные при -400 мВ.

зависит от их типа и составляет $\sim 520 \text{ см}^{-1}$ для терминальных атомов S и $\sim 540 \text{ см}^{-1}$ для мостиковых атомов S. Перекрывание резонансных полос от таких колебаний, наблюдаемое в экспериментальном КРС-спектре пленки MoS_x/Mo , указывало на слабую упорядоченность локальной упаковки атомов Mo и S в аморфной структуре, содержащей кластеры $\text{Mo}_3\text{-S}$. Исследования, проведенные авторами методами ПЭМ/МД тонких пленок MoS_x , осажденных на кристаллы NaCl, подтвердили аморфный характер структуры этих пленок.

Результаты измерения линейных вольтамперных диаграмм для пленок MoS_x/Mo , осажденных на подложку из стеклоглассера, показаны на рис. 4. Анализ результатов сравнительного исследования тонких пленок, осажденных в вакууме и в аргоне, показал, что осаждение в аргоне позволяло получить более эффективный электрокатализатор, хотя его полная загрузка была в три раза меньше, чем загрузка катализатора в вакууме. Сопоставление по загрузке атомов S давало значение отношения, равное 4.7. Величина U_{10} в случае осаждения в аргоне снижалась с 226 до 195.5 мВ/см². Наклон кривых на линейных участках тафелевских зависимостей уменьшался с 55.3 до 53 мВ. Из этого следует, что важными факторами являются: повышение значения x и связанное с этим изменение природы каталитически активных центров и образование развитой поверхности за счет увеличения относительного вклада частиц Mo в формировании топографии поверхности.

Увеличение времени импульсного лазерного осаждения в аргоне вызвало монотонное снижение величины U_{10} , пока время обработки не достигло 60 мин. В этом случае величина U_{10} составила 142.5 мВ. Дальнейшее увеличение времени осаждения позволило лишь немного снизить ее (до 137 мВ). Тафелевский наклон для этих пленок составлял 50.1 мВ. Наименьшая полученная для лазерно-осажденных пленок величина U_{10} близка к наилучшим опубликованным данным для U_{10} для аморфных пленок MoS_6 (130 мВ) и превосходит значения, известные для пленок MoS_4 (178 мВ) [9]. При этом загрузка катализаторов MoS_6 и MoS_4 составляла 1 мг/см², что превышало загрузку лазерно-осажденного катализатора MoS_x/Mo в 4 раза.

Исследование других важных характеристик созданных тонкопленочных катализаторов показало, что увеличение толщины вызывало не только увеличение ESCA, но и снижение омического сопротивления для токопрохождения через каталитический слой (вставка на рис. 4). Наибольшее значение C_{dl} составило 14 мФ/см², что соответствовало величине ESCA $\approx 360 \text{ см}^2$. Сопротивление токопрохождению для наиболее толстой пленки MoS_x/Mo не превышало 10 Ом. Для проверки стабильности каталитических свойств проводили типовые измерения линейных вольтамперных диаграмм после длительных циклических вольтамперных испытаний. После 10^3 циклов значения U_{10} возрастали не более чем на 10%.

Положительное влияние носителя из молибдена на электрокаталитические свойства пленок $\text{MoS}_{x>2}$, в частности MoS_3 , показано в работе [10]. Для пленки MoS_3 толщиной в 1 мкм применение носителя Мо позволяло снизить значение U_{10} с 520 до 247 мВ. Использование в качестве носителя материалов из углеродных нанотрубок и графена позволяло снизить значение U_{10} до ~200 мВ [24, 25]. На никелевой подложке с носителем из дендритных структур в фосфидах никеля и меди, аморфный электрокатализатор из нанопластин MoS_2 обеспечивал $U_{10} \sim 186$ мВ [26]. Все измерения в приведенных работах проводили в 0.5 М растворе H_2SO_4 . Изменение носителя могло вызывать как комплекс изменений в процессах структурирования каталитического слоя и сопротивления переноса заряда к поверхности катализатора, так и оказывать влияние на каталитическую активность MoS_x из-за квантовохимического взаимодействия тонкой пленки MoS_x с носителем. С этой точки зрения, носитель электрокаталитических нанослоев $\text{MoS}_{x>2}$ на основе наночастиц молибдена не уступает по эффективности другим современным наноматериалам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Импульсная лазерная абляция мишени MoS_2 сопровождается не конгруэнтным испарением материала, что проявилось в образовании округлых субмикро- и наночастиц Мо и паровой фазы, обогащенной атомами серы. Комбинированное осаждение высокоскоростных частиц Мо и паровой фазы было использовано для получения наноструктурированных пленок, которые состояли из частиц Мо, покрытых тонкой аморфной оболочкой $\text{MoS}_{x>2}$.

Полученные пленки $\text{MoS}_{x>2}/\text{Mo}$ проявляли высокую эффективность в активировании электрохимической реакции выделения H_2 в кислотном растворе. При загрузке 230 мкг/см² значение характерного параметра U_{10} не превышало 142.5 мВ, что превосходит значения U_{10} для многих современных электрокатализаторов на основе сульфидов молибдена, полученных методами химического синтеза. Высокая эффективность лазерно-осажденных тонкопленочных катализаторов $\text{MoS}_{x>2}/\text{Mo}$ обусловлена спецификой локальной упаковки атомов в аморфной оболочке $\text{MoS}_{x>2}$ и высокой проводимостью заряда в пористой структуре катализатора, формирующейся при осаждении частиц Мо. Возможно, что удачное сочетание материалов катализатора и носителя может оказывать положительное влияние на каталитическую активность

нанопленки $\text{MoS}_{x>2}$ вследствие квантовохимического взаимодействия с носителем Мо.

Работа выполнена при финансовой поддержке НИЯУ МИФИ Российским научным фондом (грант № 19-19-00081).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vesborg P.C.K., Seger B., Chorkendorff I.* // J. Phys. Chem. Lett. 2015. V. 6. P. 951; <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b00306>
2. *Gupta A., Ankireddy K., Kumar B. et al.* // Nanotechnology. 2019. V. 30. P. 175401; <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaffac>
3. *Романов Р.И., Фоминский В.Ю., Шеляков А.В., Голубков Г.В.* // Хим. физика 2016. Т. 35. № 4. С. 12; <https://doi.org/10.7868/S0207401X16040105>
4. *Hinnemann B., Moses P.G., Bonde J. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 5308; <https://doi.org/10.1021/ja0504690>
5. *Jaramillo T.F., Jorgensen K.P., Bonde J. et al.* // Science. 2007. V. 317. P. 100; <https://doi.org/10.1126/science.1141483>
6. *Харитонов В.А., Гришин М.В., Уласевич С.А., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 10; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19010084>
7. *Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В., Колченко Н.Н., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 3; <https://doi.org/10.1134/S0207401X18120063>
8. *Fominski V.Yu., Markeev A.M., Nevolin V.N. et al.* // Thin Solid Films 1994. V. 248. P. 240; [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)90018-3](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)90018-3)
9. *Mabayaje O., Wygant B.R., Wang M. et al.* // ACS Appl. Energy Mater. 2018. V. 1. No. 9. P. 4453; <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00973>
10. *Liu B., Jin Z., Bai L. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 14204; <https://doi.org/10.1039/C6TA04789K>
11. *Walck S.D., Zabinski J.S., Donley M.S., Bultman J.E.* // Surf. Coat. Technol. 1993. V. 62. P. 412; [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(93\)90276-T](https://doi.org/10.1016/0257-8972(93)90276-T)
12. *Fominski V.Yu., Romanov R.I., Fominski D.V., Shelyakov A.V.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B. 2018. V. 416. P. 30; <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.12.002>
13. *Fominski V.Yu., Romanov R.I., Fominski D.V., Shelyakov A.V.* // Thin Solid Films. 2017. V. 642. P. 58; <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.09.020>
14. *Wang R., Sun P., Wang H., Wang X.* // Electrochim. Acta. 2017. V. 258. P. 876; <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.138>
15. *Fominski V.Yu., Romanov R.I., Fominski D.V. et al.* // Opt. Laser Technol. 2018. V. 102. P. 74; <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.12.028>

16. *Schenato M., Ricardo C.L.A., Scardi P. et al.* // *Appl. Catal., A*. 2016. V. 510. P. 156;
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.11.009>
17. *Bailini A., Di Fonzo F., Fusi M. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2007. V. 253. P. 8130;
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.02.145>
18. *Wood R.F., Leboeuf J.N., Chen K.R. et al.* // *Ibid.* 1998. V. 127–129. P. 151;
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)00625-9](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00625-9)
19. *Ting L.R.L., Deng Y., Ma L. et al.* // *ACS Catal.* 2016. V. 6. P. 861;
<https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02369>
20. *Deng H., Zhang C., Xie Y. et al.* // *J. Mater. Chem. A*. 2016. V. 4. P. 6824;
<https://doi.org/10.1039/c5ta09322h>
21. *Escalera-López D., Lou Z., Rees N.V.* // *Adv. Energy Mater.* 2019. V. 9. P. 1802614;
<https://doi.org/10.1002/aenm.201802614>
22. *McDevitt N.T., Bultman J.E., Zabinski J.S.* // *Appl. Spectrosc.* 1998. V. 52. P. 1160;
<https://doi.org/10.1366/0003702981945165>
23. *Chang C.H., Chan S.S.* // *J. Catal.* 1981. V. 72. P. 139;
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90085-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90085-3)
24. *Lin T.-W., Liu C.-J., Lin J.-Y.* // *Appl. Catal., B*. 2013. V. 134–135. P. 75;
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.004>
25. *Lee K.E., Sasikala S.P., Lee H.J. et al.* // *Part. Part. Syst. Char.* 2017. V. 34. 1600375;
<https://doi.org/10.1002/ppsc.201600375>
26. *Ahn B.-W., Kim T.-Y., Kim S.-H. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 432. P. 183;
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.262>