

06

Влияние локальной атомной упаковки тонких пленок MoS_x на их электрокаталитические свойства при восстановлении водорода

© В.Ю. Фоминский, В.Н. Неволин, Р.И. Романов, Д.В. Фоминский, П.С. Джумаев

Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва
E-mail: vyfominskij@mephi.ru

Поступило в Редакцию 26 апреля 2017 г.

Исследуются особенности структуры, состава и электрокаталитические свойства тонких пленок MoS_x , полученных методом импульсного лазерного осаждения из мишени Mo в реактивном газе H_2S . Факел направлялся по касательной и по нормали к поверхности подложки, что позволило сформировать аморфные пленки с различной локальной упаковкой атомов в аморфной матрице пленок, состоящей из кластеров $\text{Mo}_3\text{-S}$. Установлено, что ориентация кластеров $\text{Mo}_3\text{-S}$ может оказывать влияние на токопрохождение в катализаторе, а также на тип и поверхностную плотность каталитически активных участков в реакции восстановления водорода. При малых и примерно равных количествах Mo и Pt ($\sim 4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), осажденных на стеклоуглерод, пленки MoS_x уступали пленке Pt по перенапряжению водорода в кислотном растворе на 90 mV, однако при больших катодных потенциалах тонкопленочные катализаторы MoS_x превосходили по эффективности тонкопленочную Pt.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.16.44938.16837

Всесторонние исследования новых материалов и активируемой ими реакции расщепления воды с выделением водорода имеют как фундаментальный, так и большой практический интерес. Рост интереса заметен в последние десятилетия в связи с реальным спросом на возобновляемые источники энергии и потребностью использования топливных элементов в качестве экологически чистых устройств для энергетики. Благородные металлы платиновой группы являются иде-

альными электрокатализаторами, однако высокая стоимость и дефицит этих материалов сдерживают широкое практическое применение и актуализируют проблему поиска более дешевых альтернативных материалов.

Определенные надежды на получение дешевых и эффективных катализаторов восстановления водорода в настоящее время связываются с халькогенидами переходных металлов (ХПМ) [1]. Если на начальном этапе акцент ставился на формирование ультратонких в том числе монослойных, кристаллических структурных элементов таких катализаторов, то в последнее время сформировался устойчивый интерес к аморфным ХПМ [2]. Это обусловлено тем, что у кристаллических „пластинчатых“ элементов базисные плоскости не проявляют высокой каталитической активности. Теоретические и экспериментальные исследования взаимодействия водорода с ХПМ показали, что при определенной локальной атомной упаковке аморфного ХПМ энергетические характеристики потенциального активного участка могут приближаться к характеристикам активных участков, существующих на краях базисных плоскостей ультратонкого кристаллического ХПМ [3]. Для описания аморфного ХПМ, в частности MoS_x , наиболее часто используется кластерная модель, в которой аморфная матрица формируется из кластеров $\text{Mo}_3\text{-S}$, содержащих три атома Мо, связанных через атомы серы в полимерную сетку. Атомы серы в окружении атома Мо образуют несколько видов химических связей с различной каталитической активностью [3].

Очевидно, что для получения качественных электрокатализаторов на основе аморфных ХПМ важно разрабатывать эффективные и относительно простые методики формирования, позволяющие направленно регулировать локальную атомную упаковку атомов для получения высокой поверхностной плотности каталитически активных участков и снизить сопротивление токопрохождению. Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния условий осаждения тонких пленок MoS_x на их структурные и электрофизические характеристики, определяющие каталитические свойства MoS_x на стеклоглеродной подложке в кислотном растворе. Для получения MoS_x впервые использовался метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО) из мишени Мо в активной газовой среде — H_2S . Абляция мишени Мо проводилась лазерными импульсами наносекундной длительности. Использовались две геометрии осаждения лазерного факела из мишени Мо. В одном

случае факел направлялся по касательной, в другом — перпендикулярно поверхности подложки. Это позволяло реализовать различные режимы воздействия лазерной плазмы на поверхность растущей пленки. В первом случае на поверхность осаждались в основном низкоэнергетические атомы Мо, испытывавшие рассеяние на большие углы при столкновении с молекулами H_2S . Во втором случае в осаждаемом потоке могли присутствовать атомы Мо с более высокими энергиями, способными оказывать влияние на кинетику поверхностных процессов [4,5].

В результате предварительных исследований были выбраны такие условия осаждения по касательной и по нормали, которые обеспечивали примерно одинаковое количество нанесенного Мо ($\sim 4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), но структурное состояние пленок MoS_x существенно различалось. Осаждение Мо контролировалось методом обратного резерфордовского рассеяния ионов гелия. Давление H_2S составляло 36 и 18 Па, время осаждения 2 и 1 мин (частота импульсов 20 Гц) при осаждении по касательной и по нормали соответственно. На рис. 1 показаны результаты исследования пленок MoS_x методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и микродифракции (МД). Пленки осаждались на кристаллы NaCl и переносились на металлические сетки для анализа. Исследования методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показали, что отношение атомных концентраций $x = \text{S}/\text{Mo}$ составляло ~ 6 и ~ 3.5 при осаждении по касательной и по нормали соответственно. Картины МД для обоих образцов указывали на аморфный характер упаковки атомов, однако периоды структуры, которым соответствовали диффузные кольца, заметно различались.

При исследовании осажденной по касательной пленки MoS_x методом ПЭМ высокого разрешения выявлены признаки формирования слоистой упаковки молекулярных плоскостей, ориентированных перпендикулярно поверхности и удаленных друг от друга на расстояние $\sim 0.65 \text{ nm}$. Взаимная ориентация распространялась на достаточно большую площадь пленки (рис. 1, а). Такая особенность локальной структуры обуславливала возникновение соответствующего диффузного кольца относительно малого диаметра на картине МД. Исследования этих пленок методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС) (длина волны лазерного излучения 632.8 nm) показали (рис. 2), что в пленке сформировалась локальная структура, характерная для аморфной фазы на основе кластеров $\text{Mo}_3\text{-S}$ с достаточно совершенной упаковкой атомов по типу $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ [3]. На это указывало присутствие

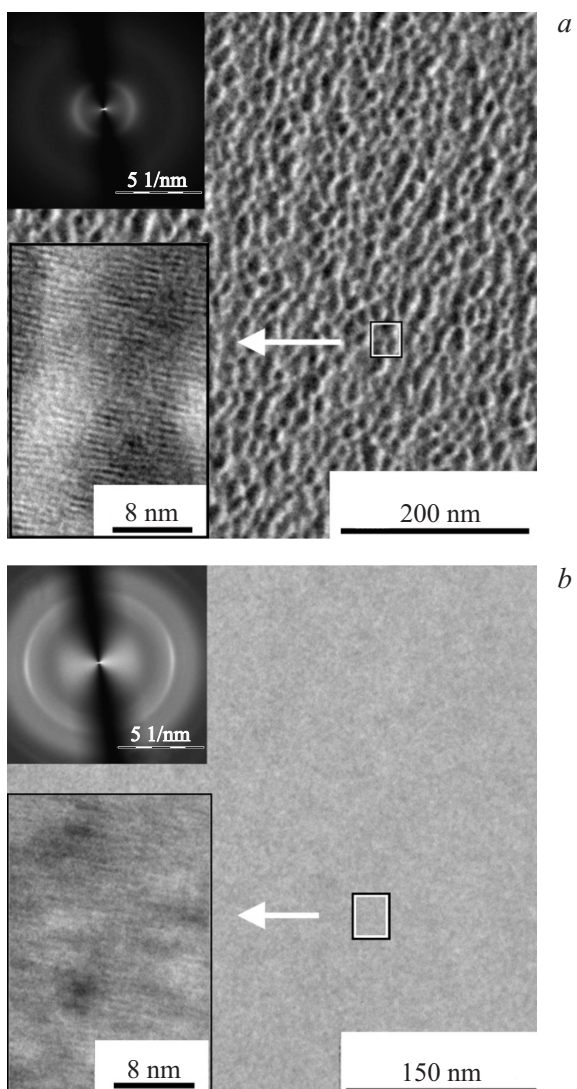


Рис. 1. Изображения ПЭМ и МД для пленок MoS_x, полученных на NaCl методом ИЛО в H₂S по касательной (*a*) и по нормали (*b*) к поверхности подложки.

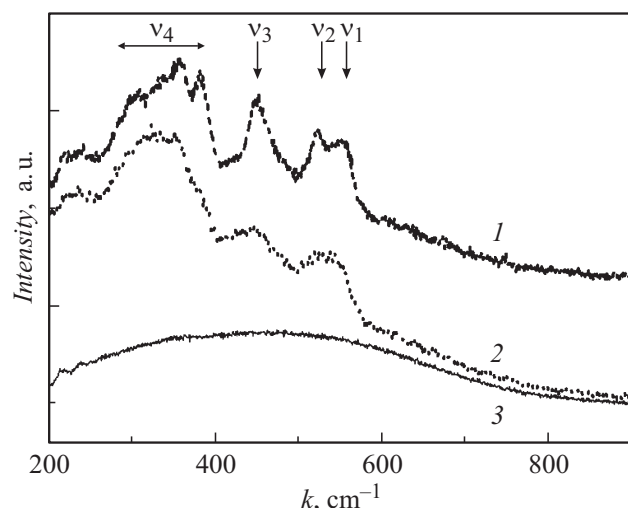


Рис. 2. Спектры КРС пленок MoS_x , полученных на NaCl методом ИЛО в H_2S по касательной (1) и по нормали (2) к поверхности подложки. 3 — спектр чистой подложки NaCl .

в спектрах КРС относительно узких линий, характерных для колебаний мостиковых атомов S-S (ν_1), терминальных атомов S-S (ν_2) и апикальных атомов S (ν_3), связанных с тремя атомами Mo . Полоса частот ν_4 обусловлена колебаниями Mo-S в аморфной сетке. Сопоставление результатов ПЭМ и КРС позволяет предположить, что видимые на ПЭМ-изображении молекулярные плоскости могли состоять из взаимно ориентированных кластеров $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$. Следует отметить, что каждый такой кластер является фактически фрагментом базисной плоскости — основного элемента ламинарной структуры ХПМ.

Спектр КРС пленки MoS_x , полученной осаждением по нормали, состоял из сильно уширенных линий (рис. 2), что указывало на меньшую степень упорядоченности атомной упаковки. Однако это не исключало возможности формирования кластеров $\text{Mo}_3\text{-S}$ с сильно искаженной (вследствие недостатка S) упаковкой атомов. На картине МД этих пленок явно выделялось кольцо, соответствующее межплоскостному расстоянию ~ 0.3 nm, которое отвечает расстоянию между атомами Mo

Основные характеристики тонкопленочных катализаторов MoS_x на стеклоуглероде

Условия осаждения	η_1 , mV ($j = 1 \text{ mA/cm}^2$)	Тафельский наклон, mV/dec	j_0 , $\mu\text{A/cm}^2$	C_{dl} , mF/cm ²	Q , mC	n , mol
По касательной	195	42	0.03	1.3	5.3	$2.8 \cdot 10^{-8}$
По нормали	208	45	0.03	1.1	6.1	$3.2 \cdot 10^{-8}$

в кластерах $\text{Mo}_3\text{-S}$. Таким образом, возможно такое локальное упорядочение этих кластеров, при котором их плоскости оказываются преимущественно параллельными поверхности, что и проявляется при МД-анализе. Следует отметить, что базисная ориентация тонких кристаллических пленок ХПМ, формируемых при традиционном ИЛО по нормали к поверхности подложки, обнаружена в ряде работ [6,7].

Каталитические свойства исследовались на пленках MoS_x , сформированных на подложках из стеклоуглерода. Для сравнения методом ИЛО в вакууме создавался тонкопленочный катализатор Pt, содержащий примерно такое же количество (по массе) металла, как и катализаторы MoS_x . Измерения линейных вольтамперограмм проводились в растворе 0.5M H_2SO_4 при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке с платиновым электродом сравнения. Скорость развертки потенциала составляла 2 mV/s, и он измерялся относительно стандартного водородного электрода. Условия измерения важных характеристик полученных пленок MoS_x выбирались из источников, посвященных исследованию катализаторов MoS_x , синтезированных другими методами (например, [8]). Для расчета емкости двойного слоя (C_{dl}) проводилось циклирование в диапазоне от +30 до +145 mV со скоростями развертки от 20 до 200 mV/s. Количество активных центров (n) на единице площади оценивалось по результатам интегрирования заряда (Q) при циклических измерениях от -200 до +600 mV при скорости развертки 50 mV/s. Для анализа токопрохождения в катализаторе проводились измерения импеданса при потенциале -195 mV (диапазон частот $2 \cdot 10^5$ –0.1 Hz, амплитуда 20 mV).

Полученные пленки MoS_x проявляли высокую каталитическую активность, несмотря на небольшое количество осажденного Мо

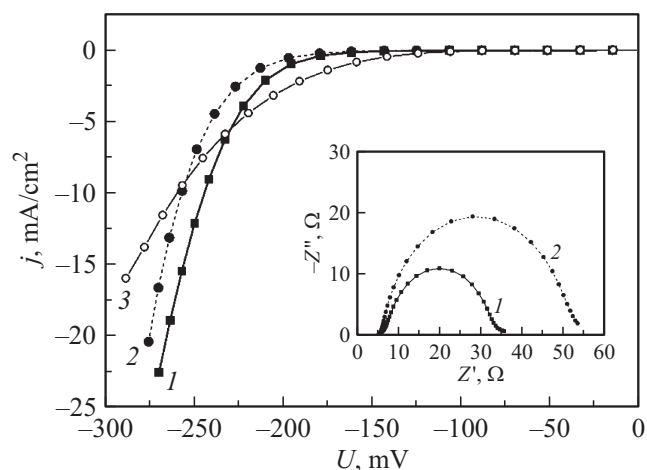


Рис. 3. Линейные вольтамперограммы для стеклоглерида с пленками MoS_x, полученными методом ИЛО в H₂S по касательной (1) и по нормали (2) к поверхности подложки. Для сравнения приводится вольтамперограмма для аналогичной по осажденной массе пленки Pt (3). На вставке показаны результаты измерения импеданса соответствующих пленок MoS_x.

(см. рис. 3 и таблицу). Пленки MoS_x естественно уступали по перенапряжению водорода пленке Pt. Однако при повышенных перенапряжениях каталитические свойства сравнивались, что могло быть обусловлено различием морфологии (сплошности) пленок, осаждаемых в вакууме и в газе на стеклоглериодную подложку с развитой поверхностью. При сравнении пленок MoS_x, полученных при осаждении факела по касательной и по нормали к поверхности, нужно отметить следующее. При осаждении по касательной формировались пленки с меньшим перенапряжением (η_1) и меньшим тафельским наклоном, что может быть обусловлено повышенной площадью активной поверхности (C_{dl}) и низким сопротивлением токопрохождению (см. вставку к рис. 3). Формирование развитого нанорельефа этой пленки действительно обнаружено при ПЭМ-исследованиях (рис. 1, а). Низкое сопротивление токопрохождению, вероятно, обусловлено „текстурой“ пленки, обеспечивающей „каналы“ быстрого токопрохождения вдоль молекуляр-

ных плоскостей, ориентированных от поверхности к подложке. При осаждении по нормали формировались пленки MoS_x с повышенным сопротивлением токопрохождению, однако они не сильно уступают по перенапряжению, тафелевскому наклону и плотности тока обмена (j_0) пленкам, полученным при осаждении по касательной. Это обусловлено тем, что на поверхности этих пленок, вероятно, возникала повышенная плотность каталитически активных участков (n).

Таким образом, ИЛО молибдена в H_2S оказывается эффективным способом получения электрокатализаторов MoS_x с регулируемой локальной структурой. Сопоставление результатов структурных и электрохимических исследований позволяет предположить, что в случае формирования слоистой структуры из кластеров $\text{Mo}_3\text{-S}$, ориентированных перпендикулярно поверхности, можно реализовать более эффективное токопрохождение в самом катализаторе, чем в случае структуры из кластеров, ориентированных параллельно поверхности. Однако ориентация кластеров может оказывать влияние как на тип, так и на поверхностную плотность каталитически активных участков. При перпендикулярной ориентации кластеров поверхность пленки покрыта, вероятно, терминальными и ненасыщенными атомами S. Эти атомы уступают по активности мостиковым атомам S, вероятно локализованным в большей степени на поверхности пленки MoS_x при планарной ориентации кластеров $\text{Mo}_3\text{-S}$.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках программы повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ (договор 02.A03.21.0005). В.Ю. Фоминский благодарит Министерство образования и науки РФ за поддержку в рамках работы „Организация проведения научных исследований“.

Список литературы

- [1] He Z., Que W. // *Appl. Mater. Today*. 2016. V. 3. P. 23–56.
- [2] Lassalle-Kaiser B., Merki D., Vrabel H., Gul S., Yachandra V.K., Hu X., Yano J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. P. 314–321.
- [3] Ting L.R.T., Deng Y., Ma L., Zhang Y.J., Peterson A.A., Yeo B.S. // *ACS Catal.* 2016. V. 6. P. 861–867.
- [4] Grigoriev S.N., Fominski V.Yu., Romanov R.I., Gnedovets A.G., Volosova M.A. // *Appl. Surf. Sci.* 2013. V. 282. P. 607–614.

-
- [5] *Grigoriev S.N., Fominski V.Yu., Romanov R.I., Volosova M.A., Shelyakov A.V.* // *Thin Solid Films*. 2015. V. 592. P. 175–181.
- [6] *Ullah F., Senthilkumar V., Kim S.H., Le C.T., Rock H., Lee D.Y., Park S., Ali A.I., Kim Y.S.* // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2016. V. 16. P. 10284–10285.
- [7] *Loh T.A.J., Chua D.H.C.* // *Chem. Phys. Lett.* 2014. V. 610-611. P. 284–287.
- [8] *Deng H., Zhang C., Xie Y., Tumlin T., Giri L., Karna S.P., Lin J.* // *J. Mater. Chem. A*. 2016. V. 4. P. 6824–6830.