

**МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИЯ
ДЛЯ НОВЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ**

УДК 539.23

**СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ
ПЛЕНОК MoS_x В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА
НА ФОТОКАТОДЕ С ГЕТЕРОПЕРЕХОДОМ $\text{MoS}_x/\text{WSe}_2$**

© 2025 г. О. В. Рубинковская^а, *, Р. И. Романов^а, Д. В. Фоминский^а,
В. Н. Неволин^а, Х. Цзян^б, В. Ю. Фоминский^а

^аНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

^бНаньчанский авиационный университет, Наньчан, провинция Цзянси, 330063 КНР

*E-mail: ovrubinkovskaya@mephi.ru

Поступила в редакцию 22.05.2024 г.

После доработки 25.07.2024 г.

Принята к публикации 26.07.2024 г.

В последние годы метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО) привлекает все больше внимания, как перспективный способ формирования катализаторов для улучшения их эффективности в различных областях применения. Одной из актуальных задач является простой и контролируемый синтез материалов на основе халькогенидов переходных металлов (в частности, MoS_x), способных проявлять повышенную каталитическую активность в реакции выделения. В работе путем варьирования лазерного флюенса и давления буферного газа созданы пленки MoS_x , различающиеся химическим состоянием на фотоактивном слое WSe_2 . Определены режимы осаждения пленок, в результате которых получены каталитические слои с минимальным содержанием субстехиометрических состояний, ответственных за смещение уровня Ферми ко дну запрещенной зоны. Объединив экспериментальные результаты по измерению фототоков и расчеты методом DFT определены каталитически активные участки поверхности пленок MoS_x .

Ключевые слова: импульсное лазерное осаждение, халькогениды переходных металлов, реакция выделение водорода, кластеры, каталитически активные участки

DOI: 10.56304/S2079562924060344

ВВЕДЕНИЕ

Аморфный сульфид молибдена (MoS_x , $x \geq 2$) считается хорошей альтернативой драгоценным металлам, таким как Pt, так как он проявляет хорошую производительность при электрокаталитическом и фотокаталитическом выделении водорода [1]. Это объясняется локальной структурой кристаллов/нанокластеров (активные центры ненасыщенных Mo и S), уникальными химическими свойствами и настраиваемой атомной структурой в аморфных соединениях $a\text{-MoS}_x$. Во многом оптимальные свойства поглощения света в пленках MoS_x стимулируют и увеличивают скорость реакции выделения водорода. Аморфные сульфиды молибдена обладают высокой концентрацией каталитически активных центров, природа которых до сих пор является предметом дискуссий. При локальной упаковке атомов Mo и S в аморфной/кластеризованной матрице $a\text{-MoS}_x$ каталитически активные центры [2], такие как концевые дисульфидные звенья, равномерно распределены по объему и поверхности катализатора.

Такое распределение упрощает формирование каталитического слоя на поверхности носителя/электрода по сравнению с 2D, квази-2D и текстурными нанокристаллическими каталитическими слоями MoS_2 .

Методы физического осаждения из паровой фазы для формирования пленки $a\text{-MoS}_x$ (PVD: магнетронное и импульсное лазерное осаждение) кажутся более экологичными и гибкими, чем химические методы синтеза этих соединений. Особый интерес здесь представляет импульсное лазерное осаждение (ИЛО) [3]. Для получения пленок $a\text{-MoS}_x$ требуется только порошок MoS_2 , который впоследствии прессуется в пластины при нормальных условиях. Этот метод позволяет гибко регулировать структуру, морфологию и химический состав нанесенных пленок $a\text{-MoS}_x$. Мишень MoS_2 облучается высокоинтенсивными лазерными импульсами наносекундной длительности. Затем поток плазмы и пара, образующийся при лазерной абляции, осаждается в условиях вакуума на подложку, установленную на некотором расстоянии от мишени. Неравновесный характер им-

пульсного лазерного осаждения приводит к синтезу самоподдерживающихся иерархических наноструктур. Фоминский и др. [4] исследовали физические явления, лежащие в основе механизма ИЛО, что позволило определить несколько процессов, характерных исключительно для ИЛО.

В данной работе рассмотрена возможность применения пленок MoS_x , создаваемых методом импульсного лазерного осаждения в варьируемых условиях для создания фотокатода с гетеропереходом $\text{MoS}_x/\text{WSe}_2$. Пленка MoS_x в первом случае была получена при использовании низкого лазерного флюенса ($\sim 2 \text{ Дж/см}^2$) в буферном газе (аргоне). Этот режим обеспечивал эффективное насыщение серой пленки сульфида молибдена. Во втором случае каталитическая пленка MoS_x была получена при высоком флюенсе ($\sim 10 \text{ Дж/см}^2$) в вакууме (давление остаточного газа 10^{-4} Па), что способствует получению пленок субстехиометрического состава с плотной локальной упаковкой атомов. Выбранные режимы отличаются и энергетикой воздействия лазерной плазмы на поверхность фотокативного подслоя WSe_2 , а, следовательно, возможно изменение электронной структуры (промежуточных состояний) интерфейса $\text{MoS}_x/\text{WSe}_2$.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Пленки $a\text{-MoS}_x$ были получены были получены методом ИЛО путем абляции мишени MoS_2 с помощью лазера Solar LQ529. Лазерный луч падал под углом 45° к поверхности мишени. Длина волны составила 1064 нм , энергия излучения в импульсе 14 мДж , лазерный флюенс для одной серии образцов составил $\sim 2 \text{ Дж/см}^2$ и давления аргона $\sim 10\text{--}15 \text{ Па}$; для другой серии образцов флюенс повышали до 10 Дж/см^2 , а осаждение проводилось при давлении остаточного газа не более 10^{-4} Па . Расстояние от мишени до подложки составляло 3 см , время осаждения выбиралось равным 300 с . Температура подложки поддерживалась вблизи комнатной.

Пленки диселенида вольфрама использовались как фотокативный подслой. Для их получения предварительно методом ИЛО создавались тонкопленочные прекурсоры WO_y , которые осаждались на подложки из стеклоуглерода. Термохимическую обработку полученных пленок-прекурсоров в парах Se проводили в кварцевой трубе диаметром 32 мм при температуре 900°C в течение 15 мин . Скорость увеличения температуры составляла 30°C/мин . Тигель с селеном (99.99 мас. \%) помещали в зону, нагреваемой до температуры 400°C . Для переноса паров Se в зону реакции использовали несущий газ — аргон. Скорость прокачки газа составляла $25 \text{ ст. см}^3/\text{мин}$. Процесс селенирования проводили при атмосферном давлении.

Химическое состояние элементов в осажденных пленках исследовалось с помощью спектрометра Thermo Fisher Scientific методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Использовалось монохроматическое излучение $\text{AlK}\alpha$ (энергия фотона $h\nu = 1486.7 \text{ эВ}$). Калибровка проводилась по положению энергии связи основного уровня $\text{Au}4f_{7/2}$ на 84.0 эВ . При исследовании тонких пленок MoS_x определены сдвиги валентных зон этих материалов в контактной области.

Измерены (фото)электрокаталитические свойства пленок в реакции выделения водорода в растворе $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ с электродом сравнения Ag/AgCl по трех электродной схеме. Для этого проведены измерения хроноамперометрических кривых для фотокатодов $a\text{-MoS}_x/\text{WSe}_2$ с различными катализаторами из сульфида молибдена. Измерения проводились в условиях включения/выключения света от Хе лампы, плотность мощности светового потока которой составляла около 100 мВт/см^2 .

С помощью теоретического анализа методом DFT определены участки поверхности пленок $a\text{-MoS}_x$, которые могут проявлять повышенную каталитическую активность в реакции выделения водорода. Учитывалась возможность частичного окисления поверхности каталитической пленки, которая была выявлена по результатам экспериментального анализа. Квантово-химические расчеты производились путем определения изменений свободной энергии Гиббса, где рассчитывалась энергия адсорбции водорода на некоторых участках поверхности катализатора. Выявлялось влияние локальной конфигурации кластеров типа MoS_3 и Mo_3S_{13} на адсорбцию водорода при замене некоторых атомов S нижнего слоя на атомы O. Расчеты структур производились в рамках DFT с использованием программного пакета для квантово-химических расчетов Quantum ESPRESSO в базе плоских волн. Параметры расчетов были выбраны следующие. Для описания электрон-ионного взаимодействия использовался метод первого принципового псевдопотенциала PAW. Обменно-корреляционные эффекты между электронами рассчитывались с помощью приближения локальной плотности (LDA) для корреляционного функционала Perdew—Zunger. Оптимизация геометрии осуществлялась с помощью алгоритма Бройдена—Флетчера—Гольдфарба—Шанно (BFGS). Обрезка по энергии для плоских волн, в соответствии с рекомендованным значением, составила 50 Ry для разложения по электронным волновым функциям и 600 Ry для представления зарядовой плотности и потенциала. Критерий сходимости по суммарному силовому взаимодействию составил в среднем значении $\sim 0.04 \text{ эВ/А}$. Интегрирование в зоне Бриллюэна проводилось на сетке $4 \times 1 \times 1$, составленной по схеме Монкхорста—Пака.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования химического состояния поверхности созданных фотокатализаторов и возможной направленности процессов его модификации при функционировании в электролите проведены измерения РФЭС-спектров. Спектры основных уровней Mo3d и S2p образцов до и после электрохимических испытаний приведены на рис. 1 и 2. Электрохимические испытания проводились в сернокислом электролите в течение 10 мин. Спектры Mo3d раскладывались на следующие составляющие: металлический молибден (Mo^0); субстехиометрических сульфид молибдена (MoS_x , $x < 2$); стехиометрический дисульфид молибдена MoS_2 (Mo^{4+}); окисульфидные соединения молибдена (Mo^{5+}) и триоксид молибдена MoO_3 (Mo^{6+}). Предварительные исследования пленок такого типа не выявил формирования диоксида молибдена MoO_2 (Mo^{4+}). Кроме того, в спектрах присутствуют две линии S2s. Следует отметить, что в спектрах Mo3d для пленок, нанесенных при низком флюенсе, концентрация состояний Mo^{6+} явно выше, чем при высоком флюенсе. Это вызвано тем, что из-за более низкой скорости осаждения сильнее сказывается взаимодействие с кислородом из остаточной атмосферы.

Другой особенностью пленок, полученных при низком флюенсе, является присутствие дублета, соответствующего металлическому молибдену. Интенсивность этого дублета возрастает при увеличении давления буферного газа. Это указывает на то, что в таких условиях молибден недостаточно эффективно взаимодействует с серой. В спектре РФЭС Mo3d для пленки $a\text{-MoS}_x$, осажденной при высоком флюенсе, доминировал дублет, соответствующего субстехиометрической фазе. Положение этого дублета зависит от того, насколько состав пленки отличается от стехиометрического. В соответствии с результатами работы [5] сдвиг положения пика $\text{Mo3d}_{5/2}$ на 0.8 эВ соответствует уменьшению величины $x = \text{S}/\text{Mo}$ от 2 до примерно 1.3.

РФЭС-спектры основных уровней S2p на рис. 2 раскладывались на следующие состояния: низкоэнергетичное, высокоэнергетичное и соединение с кислородом (S—O). Из данных спектров видно, что при низком флюенсе в буферном газе создаются условия для увеличения концентрации высокоэнергетических состояний серы и увеличения общего отношения $x = \text{S}/\text{M}$.

При анализе изменений, происходящих в результате электрохимических испытаний, можно сделать ряд заключений. Во-первых, для всех образцов концентрация состояний Mo^{6+} приходит примерно к одинаковой стабильной величине (примерно 25%). При этом, для “низкофлюенсных” образцов она уменьшилась, а для “высокофлюенсного” образца — увеличилась. Во-вторых,

состояния, соответствующие металлическому Mo, исчезли, и в спектрах S2p существенно уменьшилась доля высокоэнергетических состояний, а сами спектры немного (примерно на 0.2 эВ) сместились в сторону уменьшения энергии связи. Увеличилась интенсивность дублета S—O. Положения линий в разложениях спектров Mo3d существенно не изменились.

На рис. 3 приведены спектры валентных зон созданных пленок $a\text{-MoS}_x$. Следует обратить внимание, что край валентной зоны для “низкофлюенсных” пленок смещен относительно уровня Ферми (“0” на шкале абсцисс) примерно на 0.8 эВ. Поскольку измеренная ранее ширина запрещенной зоны для этих пленок составляла 1.3–1.5 эВ, можно сделать вывод, что уровень Ферми располагается вблизи середины запрещенной зоны этой пленки. В отличие от этого, для “высокофлюенсных” пленок уровень Ферми расположен на самом дне запрещенной зоны, и, как следствие, такие пленки должны обладать p-типом проводимости. Сдвиг уровня Ферми ко дну запрещенной зоны может быть обусловлен наличием металлоподобных состояний [6]. Известно также, что высокая концентрация вакансий серы приводит к образованию p-типа проводимости в MoS_2 [7]. Образование p-типа проводимости в пленках $a\text{-MoS}_x$ можно объяснить высокой концентрацией субстехиометрических состояний.

Электрохимического исследования фото-активированной реакции выделения водорода на фотокатоде $a\text{-MoS}_x/\text{WSe}_2$ показали, что наблюдалось принципиальное различие эффективности выделения водорода на пленках $a\text{-MoS}_x$, различающихся использованным для их осаждения лазерным флюенсом. Пленки $a\text{-MoS}_x$, осажденные под низким лазерным флюенсом, обеспечивали заметное усиление реакции выделения водорода (рост фототока) при включении светового потока. При этом значительного влияния давления буферного газа не выявлено. Плотность фототока при нулевом потенциале (J_0) достигла $\sim 3 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Характеристики этого фотокатода за время фото-электрохимических испытаний практически не изменились, что говорит о стабильности работы в электролите. Для фотокатода $a\text{-MoS}_x/\text{WSe}_2$ с пленкой сульфида молибдена, осажденной под высоким лазерным флюенсом, заметная реакция на свет отсутствовала.

Наиболее очевидная причина выявленного влияния химического состояния пленок $a\text{-MoS}_x$ на фотокаталитическую активность гетероструктуры $a\text{-MoS}_x/\text{WSe}_2$ могла заключаться в формировании барьера для транспорта неравновесных электронов из пленки WSe_2 к поверхности пленки $a\text{-MoS}_x$, осажденной под высоким флюенсом.

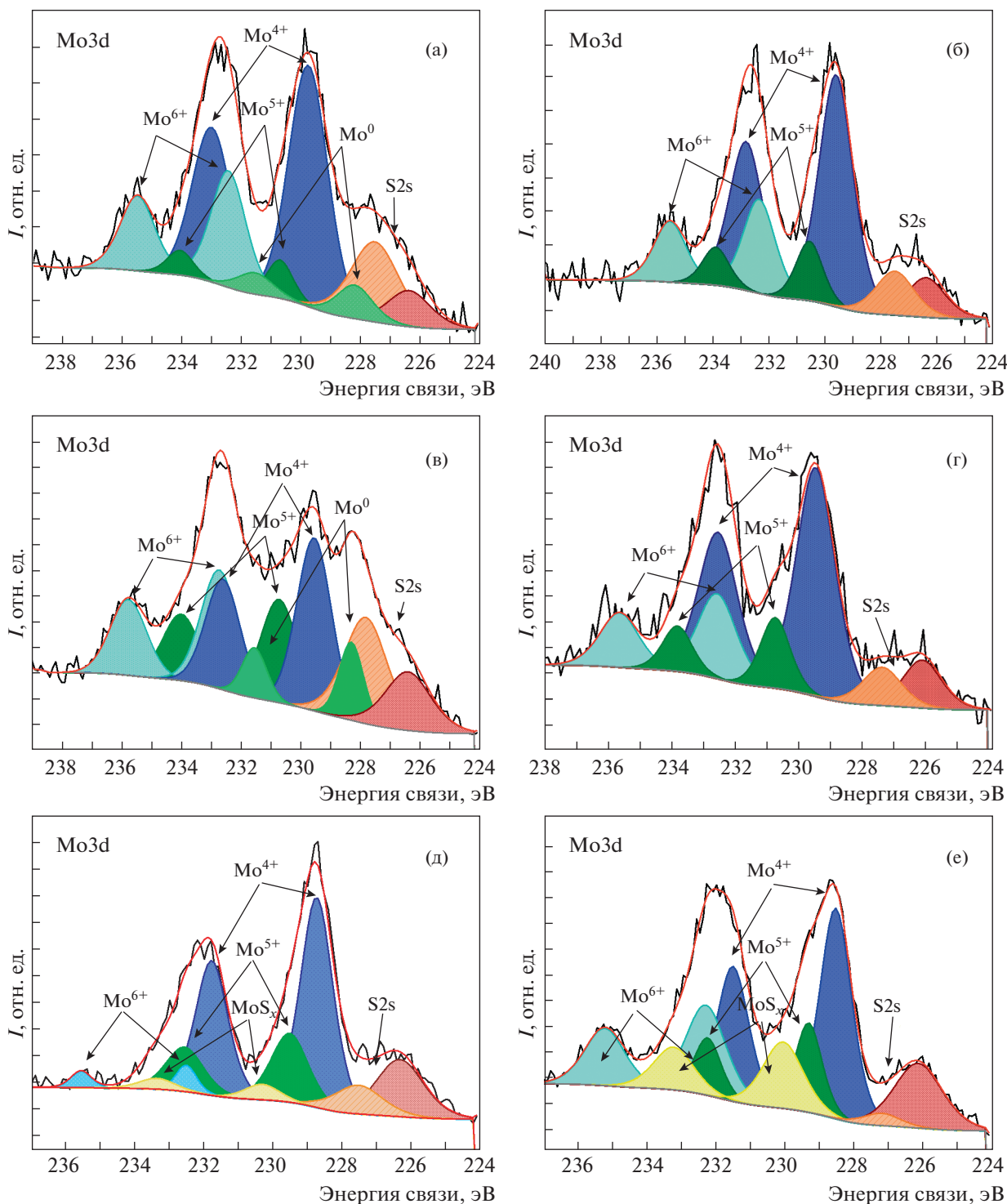


Рис. 1. Фотоэлектронные спектры остовных уровней Mo3d для пленок a-MoS_x, сформированных при (а–г) низком и (д, е) высоком флюенсе. При низком флюенсе осаждение проведено при давлениях аргона (а, б) 10 Па и (в, г) 15 Па. Изменения спектров проведены (а, в, д) до и (б, г, е) после электрохимических испытаний.

Ранее было установлено, что пленка WSe₂ обладает p-типом проводимости [4]. Поэтому на гетеропереходе p-MoS/p-WSe₂ Нижний край зоны проводимости пленки p-MoS_x может оказаться выше

нижнего края зоны проводимости p-WSe₂. При такой конфигурации энергетических зон фотокаталитическая реакция, в принципе, может протекать по S-схеме. Однако в реализованной в эксперимен-

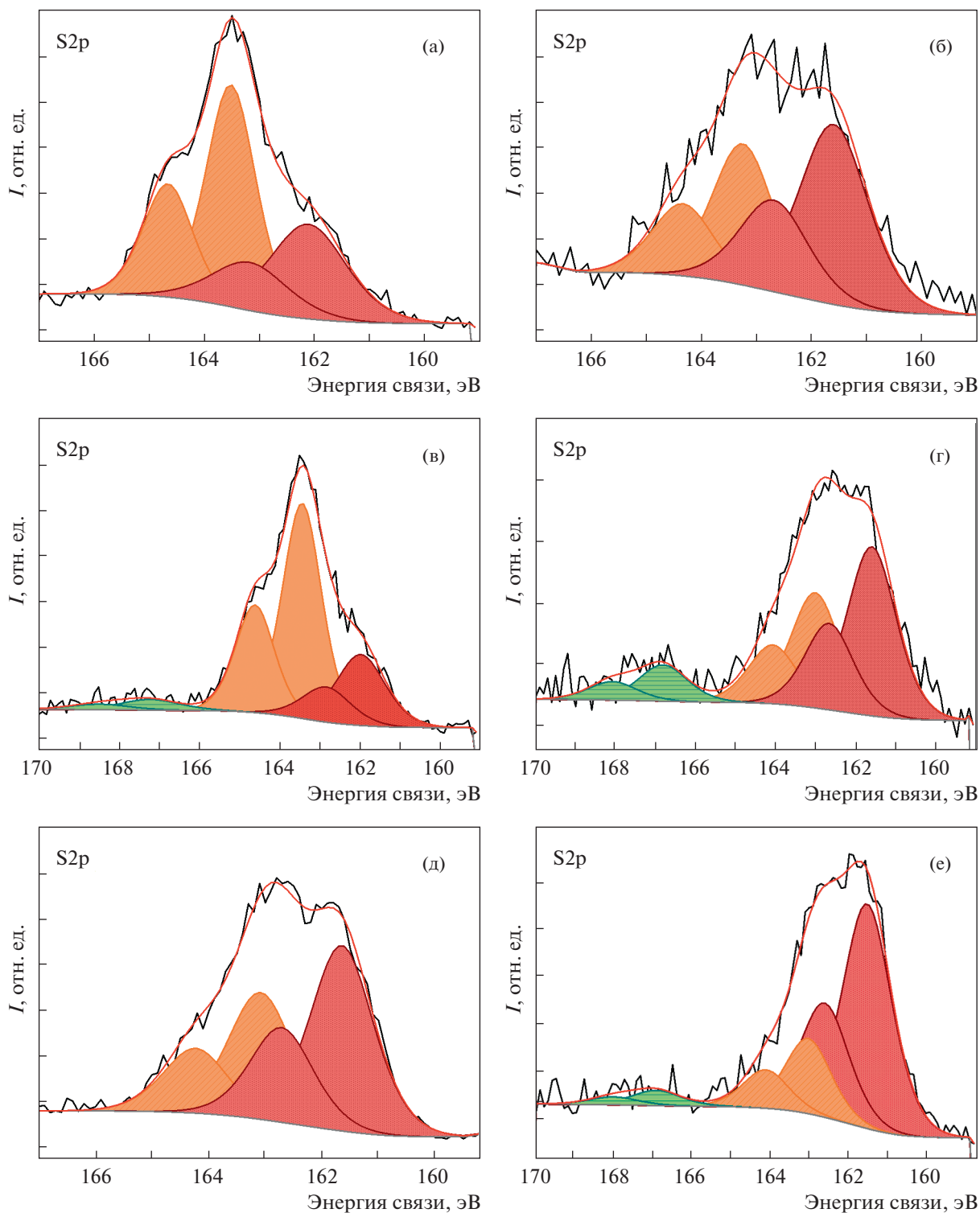


Рис. 2. Фотоэлектронные спектры остовных уровней S2p для пленок $a\text{-MoS}_x$, сформированных при (а–г) низком и (д, е) высоком флюенсе. При низком флюенсе осаждение проведено при давлениях аргона (а, б) 10 Па и (в, г) 15 Па. Измерения спектров проведены (а, в, д) до и (б, г, е) после электрохимических испытаний.

те комбинации $p\text{-MoS}_x/p\text{-WSe}_2$ неравновесные носители — дырки, возникающие при освещении в пленке $p\text{-MoS}_x$, с большей вероятностью реком-

бинировали с неравновесными электронами, сгенерированными светом в той же пленке $a\text{-MoS}_x$, чем с электронами из пленки WSe_2 .

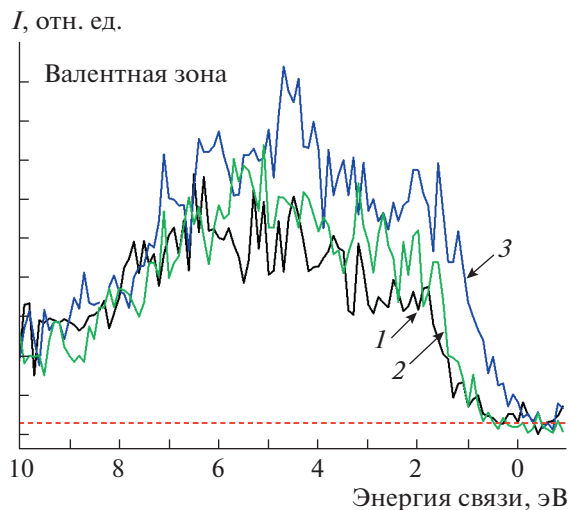


Рис. 3. Фотоэлектронные спектры валентных зон пленок $a\text{-MoS}_x$, осажденных при низком лазерном флюэнсе в буферном газе при давлениях 10 (спектр 1) и 15 Па (спектр 2) и при высоком флюэнсе в вакууме (спектр 3).

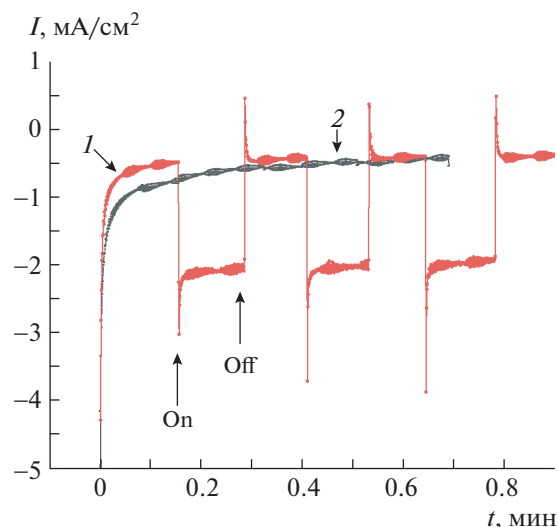


Рис. 4. Хроноамперометрические зависимости при облучении светом (открытии/On и закрытии/Off затвора) для фотокатодов $a\text{-MoS}_x/\text{WSe}_2$, в которых пленки сульфида молибдена осаждались при низком (кривая 1) и высоком лазерном флюэнсе (кривая 2).

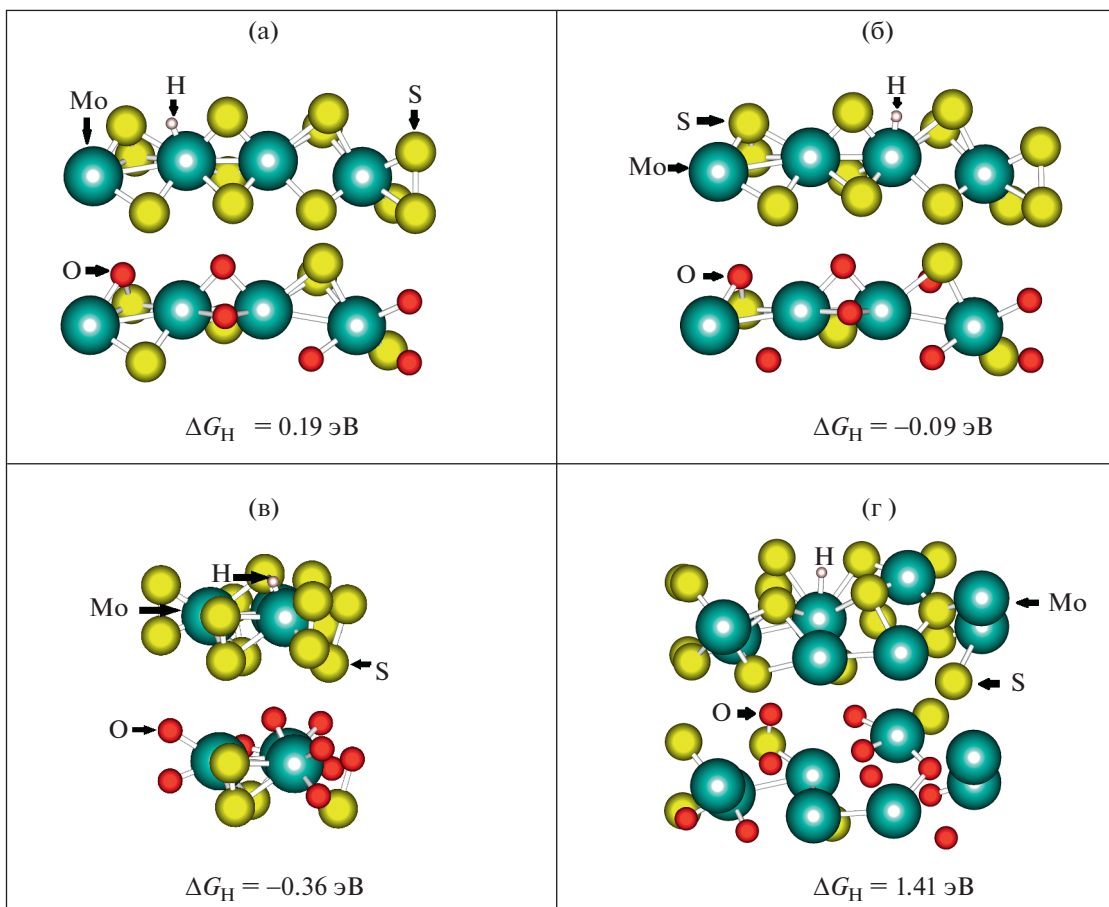


Рис. 5. Сравнение изменений свободной энергии Гиббса ΔG_{H} при адсорбции водорода на нескольких комбинациях каталитических кластеров: (а) кластер MoS_3 с добавлением кислорода 50%, (б) кластер MoS_3 с добавлением кислорода 70%, (в) Mo_3S_{13} с добавлением кислорода 70%, и (г) кластер MoS_2 с добавлением кислорода 70%.

Теоретический анализ процессов адсорбции атомов водорода на поверхности каталитических пленок $a\text{-MoS}_x$ показал следующее. Наилучшая каталитическая активность может реализоваться при формировании аморфного сульфоксида (сочетание Mo^{4+} и Mo^{5+}), при этом процесс катализа происходит на кластерах $\text{MoS}_{2 \leq x \leq 3}$. Каталитическая активность кластеров может заметно увеличиваться при замещении атомов S атомами O. Заметное уменьшение ΔG происходит при увеличении атомов O до 70%. Эти результаты указывали на то, что частичное окисление поверхности каталитического сульфида молибдена может способствовать повышению каталитической активности при условии, что при этом реализуются условия для эффективного разделения и переноса неравновесных носителей в гетероструктуре $a\text{-MoS}_x/\text{WSe}_2$.

ВЫВОДЫ

В результате оптимизации режимов осаждения были получены каталитические слои с минимальным содержанием субстехиометрических состояний, ответственных за смещение уровня Ферми ко дну запрещенной зоны. Взаимное расположение электронных энергетических зон для WSe_2 и $\text{MoS}_x(\text{O})$ оказалось более предпочтительным для эффективного разделения фото-генерированных носителей заряда на интерфейсе $\text{WSe}_2/\text{MoS}_x(\text{O})$. Это в конечном счете привело к повышению эффективности генерации водорода. Фотокатод обладал стабильными характеристиками в электро-

лите. Плотность фототока при нулевом потенциале достигла $\sim 3 \text{ mA/cm}^2$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания на НИР (проект FSWU-2023-0070).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Li B., Jiang L., Li X., Cheng Z., Ran P., Zuo P., Qu L., Zhang J., Lu Y. // *Adv. Funct. Mater.* 2019. V. 29. P. 1806229. <https://doi.org/10.1002/adfm.201806229>
2. Laursen A., Kegnæs S., Dahl S., Chorkendorff I. // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. P. 557. <https://doi.org/10.1039/C2EE02618J>
3. Mathankumar M., Balasubramanian S., Hasin P., Lin J.-Y. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2024. V. 60. P. 668–687. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.02.170>
4. Romanov R., Fominski V., Demin M., Fominski D., Rubinkovskaya O., Novikov S., Volkov V., Doroshina N. // *Hydrogen Evolution. Nanomater.* 2021. V. 11. P. 1461. <https://doi.org/10.3390/nano11061461>
5. Baker M. A., Gilmore R., Lenardi C., Gissler W. // *Appl. Surf. Sci.* 1999. V. 150. P. 255–262. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00253-6](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00253-6)
6. Krbal M. et al. // *ACS Appl. Nano Mater.* 2021. V. 4 (9). P. 8834–8844. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c01504>
7. Lee D. H., Sim Y., Wang J., Kwon S.-Y. // *APL Mater.* 2020. V. 8. P. 030901. <https://doi.org/10.1063/1.5142601>

Comparative Characteristics of Catalytically Active MoS_x Films in the Hydrogen Evolution Reaction on a $\text{MoS}_x/\text{WSe}_2$ Heterojunction Photocathode

O. V. Rubinkovskaya¹*, R. I. Romanov¹, D. V. Fominski¹,
V. N. Nevolin¹, Huali Jiang², and V. Yu. Fominski¹

¹ National Research Nuclear University MEPHI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

² Nanchang Hangkong University, Nanchang, Jiangxi Province, 330063 People's Republic of China

*e-mail: ovrubinkovskaya@mephi.ru

Received May 22, 2024; revised July 25, 2024; accepted July 26, 2024

Abstract—Method of pulsed laser deposition (PLD) has attracted increasing attention as a promising approach for optimizing catalysts to enhance their efficiency in various applications. One of the current challenges is the simple and controllable synthesis of materials based on transition metal chalcogenides (in particular, MoS_x), which can exhibit an increased electrocatalytic activity in the hydrogen evolution reaction. Changes in the chemical states of sulfur and molybdenum as a result of photo-electrochemical tests are studied in this work. By varying the laser fluence and buffer gas pressure, deposition regimes have been determined, resulting in catalytic layers with minimal sub-stoichiometric states, which are responsible for shifting the Fermi level to the conduction band edge. Combining experimental results and DFT calculations, catalytically active sites on the film surfaces have been identified.

Keywords: pulsed laser deposition, transition metal chalcogenides, hydrogen evolution reaction, clusters, catalytically active sites