

Влияние условий сульфидирования нанокристаллической пленки WO_3 на фотоэлектрокаталитическую активность гибридной структуры WS_2/WO_3 при получении водорода

В. Н. Неволин, Д. В. Фоминский, Р. И. Романов, О. В. Рубинковская, А. А. Соловьев, П. В. Швец, Е. А. Мазницына, В. Ю. Фоминский

Исследованы особенности термохимической обработки наноструктурированных пленок триоксида вольфрама (WO_3) в сероводороде, направленной на формирование слоев дисульфида вольфрама (WS_2) в гибридной структуре WS_2/WO_3 . Установлено влияние температуры и времени обработки на структурно-фазовое состояние, морфологию и оптические свойства фотокатода $WS_2/WO/FTO$ (на подложках фторированного оксида олова — fluorinated tin oxide (FTO)), а также на его фотоэлектрокаталитическую активность в реакции выделения водорода в кислотном растворе. Показано, что сульфидирование нано-игольчатых пленок WO_3 в оптимальных условиях приводит к формированию нанокристаллической гибридной структуры WS_2/WO_3 , которая обеспечивает разделение фото-генерированных носителей (электронов и дырок) на межфазных границах (гетеропереходах), необходимое для эффективного протекания фото-активированной реакции выделения водорода по Z-схеме. Расчеты термодинамических свойств гибридного нанокатализатора WS_2/WO_3 показали, что в нем возможно синергетическое влияние нанопаз, повышающее каталитическую активность выделения водорода как на базисных плоскостях нанокластеров WS_2 , так и на поверхности нанокластеров оксида металла.

Ключевые слова: расщепление воды, выделение водорода, гибридный наноматериал, фотоэлектрокатализ, оксид вольфрама, дисульфид вольфрама.

DOI: 10.30791/1028-978X-2021-5-5-17

Введение

Для ускоренного развития “зеленой” энергетики требуются новые каталитические материалы, способные обеспечить эффективное получение водородного топлива путем расщепления воды, активированном солнечным светом [1]. При комплексном подходе к решению этой глобальной проблемы рассматриваются различные варианты использования солнечной энергии, в том числе, с применением полупроводниковых фотоэлектрокаталитических наноматериалов, в которых фото-генерируемые неравновесные носители (электроны и дырки) создаются непосредственно в фотоэлектро-

дах и обеспечивают протекание окислительно-восстановительных процессов в электролитах [2]. Для реализации высокой эффективности фото-активированных процессов (в частности, выделение водорода) на полупроводниковых электродах требуется формирование определенной схемы фотореакции с применением гетеропереходов, необходимых для разделения неравновесных носителей заряда. Механизм фотокатализа, протекающий по прямой Z-схеме, позволяет реализовать достаточно высокую эффективность фотоэлектрохимического процесса расщепления воды [3, 4]. Такой фотокатализатор состоит из двух или более различных полупроводников, и эффективность переноса заряда

между полупроводниками имеет важное значение для достижения высокой фото-активности при расщеплении воды.

Одним из перспективных компонентов гибридного полупроводникового катализатора является оксид вольфрама (WO_3). Этот металлооксид обладает значительными преимуществами, включая простой синтез, нетоксичность, имеет высокую химическую стойкость, относительно высокую оптическую активность в видимой области спектра, и др. В ряде работ показано, что полупроводник WO_3 может быть с успехом использован для создания фотокатализаторов прямой Z-схемы в комбинации с рядом сульфидов, в частности, с сульфидом молибдена MoS_x [5, 6]. При формировании гибридных структур из оксида вольфрама и сульфидов металлов, как правило, используется последовательность процессов синтеза (осаждения) компонентов таких структур. В результате может возникать проблема хорошего электрического контакта на межфазной границе, что оказывает негативное влияние на фото-активность таких структур. С научной и практической точек зрения представляется важным исследовать возможность *in situ* синтеза структуры WS_2/WO_3 , в которой межфазная граница формируется в результате сульфидирования металлооксида и таким образом реализуются условия для образования качественного контакта между фазами. Следует отметить, что электронная (зонная) структура дисульфида вольфрама подходит для формирования такого гетероперехода с оксидом вольфрама, который способствует фотокатализу водорода по Z-схеме [4]. Следует отметить, что при этом поверхность гибридного материала должна обладать качественными каталитическими свойствами для эффективного восстановления водорода.

Использование метода реакционного импульсного осаждения позволяет создавать слои наноструктурированного WO_3 с различной структурой, морфологией и функциональными свойствами [7, 8]. В частности, удастся формировать пленки, состоящие из микронных стержней (иглолок) поперечный размер которых не превышает 50 нм [9]. Нанесение сокатализатора из аморфного сульфида молибдена (MoS_x) обеспечивает значительное улучшение электрокаталитических свойств гибридного материала в реакции выделения водорода [9]. Вопрос о каталитической активности слоев WS_2 , образующихся в результате *in situ* сульфидирования наноструктурированного металлооксида WO_3 остается недостаточно изученным. В большинстве работ по получению дисульфида вольфра-

ма проводится сульфидирование слоя WO_3 в парах серы при температуре около 600 °С. При этом каталитическая активность слоя WS_2 может быть невысокой и для ее улучшения наносится платиновый со-катализатор [4]. В работе [10] на вольфрамовой фольге получен качественный наноструктурированный электрокатализатор водорода из WS_2 , однако толщина полученного слоя WS_2 превышала 1 мкм, и для его синтеза использовали относительно толстый слой прекурсора WO_3 , не обладающий наноструктурными особенностями.

Цель работы — исследование возможностей получения перспективных для фотоэлектрохимического расщепления воды полупроводниковых наноматериалов на основе тонкопленочной гибридной структуры WS_2/WO_3 на подложках FTO (FTO, fluorinated tin oxide — фторированный оксид олова). Для этого применена относительно простая методика *in situ* термохимической обработки наноструктурированных пленок WO_3 , предварительно полученных методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО). Акцент исследований сделан на выявлении влияния температуры и времени сульфидирования слоев WO_3 на структурное и химическое состояние, морфологию и оптические свойства формируемых гибридных слоев WS_2/WO_3 и определении влияния этих параметров на эффективности реакции выделения водорода в кислотном растворе при облучении этой структуры светом.

Методика эксперимента

Реактивное ИЛО пленок WO_3 проводили по стандартной методике. Излучение лазера Solar LQ529 laser (Беларусь) направляли под углом 45° к поверхности вольфрамовой мишени, установленной в вакуумной камере. Подложку для осаждения пленки устанавливали по нормали к направлению разлета лазерного эрозионного факела и параллельно поверхности мишени. Расстояние от подложки до мишени составляло 4 см. Для получения наноигольчатых пленок WO_3 были выбраны следующие режимы реактивного ИЛО: длина волны лазерного излучения — 1064 нм, длительность импульса излучения — 15 нс, частота следования импульсов — 20 Гц, энергия излучения в импульсе — ~40 мДж, лазерный флюенс на мишени — ~10 Дж/см². После установки мишени W и подложки камеру откачивали до давления остаточного газа равного 40 Па, а подложку нагревали до 450 °С. Время осаждения пленок составляло 20 мин. В качестве подложек для получения фотоэлектрокатализатора использовали стеклянные

пластины толщиной 0,5 мм покрытые слоем FTO. Размер обрабатываемой площади на поверхности образцов равнялся $0,5 \times 1 \text{ см}^2$. После нанесения пленки WO_3 образец охлаждали до определенной температуры и в камеру напускали сероводород до давления 48 Па. Сульфидирование образцов проводили при температурах 350 и 450 °С. Время сульфидирования изменяли от 1 до 15 мин.

Структуру и фазовый состав осажденных пленок WO_3 исследовали методом рентгеновской дифракции (РД) на дифрактометре PANalytical Empyrean Series 2 с использованием CoK_α излучения. Химическое состояние элементов в гибридных пленках WS_2/WO_3 исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью прибора Thermo Fisher Scientific spectrometer. Применяли монохроматическое излучение AlK_α (энергия фотона $h\nu = 1486,7 \text{ эВ}$). Размер анализирующего пятна составлял 400 мкм. Калибровку проводили по положению энергии связи основного уровня $Au4f_{7/2}$ на 84,0 эВ. Морфологию пленок и их состав до и после термохимической обработки исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) на приборе Tescan LYRA 3. Формирование нанопазы после сульфидирования определяли методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Для КРС исследований использовали излучение He – Ne лазера с длиной волны 632,8 нм. Диаметр анализирующего лазерного пучка не превышал 1 мкм. Зависимости коэффициента поглощения созданных структур α от длины волны света λ рассчитывали из экспериментальных зависимостей коэффициентов отражения и пропускания, измеренных при угле падения, близкому к нулевому, на двухлучевом спектрофотометре.

Фотоэлектрохимические свойства сформированных гибридных структур WS_2/WO_3 в реакции выделения водорода измеряли по трех электродной схеме в растворе 0,5 М H_2SO_4 с электродом сравнения Ag/AgCl. Скорость изменения потенциала при измерении линейных вольтамграмм составляла 2 мВ/с. Исследуемые образцы применяли в качестве фотокатода. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую фольгу. Для исследования фотоэлектрокаталитической активности созданные образцы $WS_2/WO_3/FTO$ облучали прерывистым потоком света от Хе лампы мощностью 100 Вт. Плотность мощности светового потока составляла $\approx 100 \text{ мВт/см}^2$. При измерении линейных вольтамграмм излучение лампы

периодически перекрывали заслонкой. В статье потенциал облучаемого светом катода представлен относительно стандартного водородного электрода. Линейные вольтамграммы приведены без корректировки на электрическое сопротивление образца и электролита.

Результаты и их обсуждение

При выборе экспериментальных условий получения нано-игольчатых пленок WO_3 учитывали результаты предварительных исследований по формированию пленок с подобной морфологией на подложках из стеклоуглерода [9]. СЭМ исследования пленок WO_3 , осажденных на подложки FTO, показали, что природа подложки не оказывает заметного влияния на структурообразование пленок металлооксида при реакционном ИЛО. На рис. 1а, 1б видно, что при реализованных условиях реакционного ИЛО на подложке FTO сформировалась пленка, состоящая из неплотно упакованных кристаллов, имеющих форму сплюснутых иголок (стержней). Характерная длина кристаллов составляла 500 нм, их поперечный размер не превышал 50 нм, и они были ориентированы произвольным образом относительно поверхности подложки. Исследования методом РД показали, что нано-стержни имели кристаллическую структуру и могли содержать как моноклинную, так и триклинную фазу WO_3 (рис. 2). КРС исследования подтвердили формирование достаточно совершенного по упаковке атомов триоксида вольфрама (рис. 3). На КРС-спектре кристаллического WO_3 наиболее интенсивными оказываются узкие пики, расположенные на частотах 271,8, 722,3 и 806,7 см^{-1} [6, 9, 11].

Рис. 1с, 1д иллюстрирует влияние термохимической обработки на морфологию пленок WO_3 в сероводороде при 350 °С в течение 7 мин. Видно, что сульфидирование даже при относительно низкой температуре вызывало заметное изменение размеров структурных элементов в пленке. Наиболее отчетливо выявляется эффект укорачивания нанопластинок (наноиголок). В результате термохимической обработки сформировалась пленка, состоящая из более плотно упакованных нанокристаллов с размером до 100 нм. Только в локальных участках сульфидированной пленки обнаружены частицы микронных размеров, состоящие из скопления наноиголок толщиной до 50 нм. При этом вдоль всей поверхности таких иголок формируются наночастицы еще более мелких размеров.

КРС исследования показали, что в процессе сульфидирования в пленках WO_3 наряду с фазой

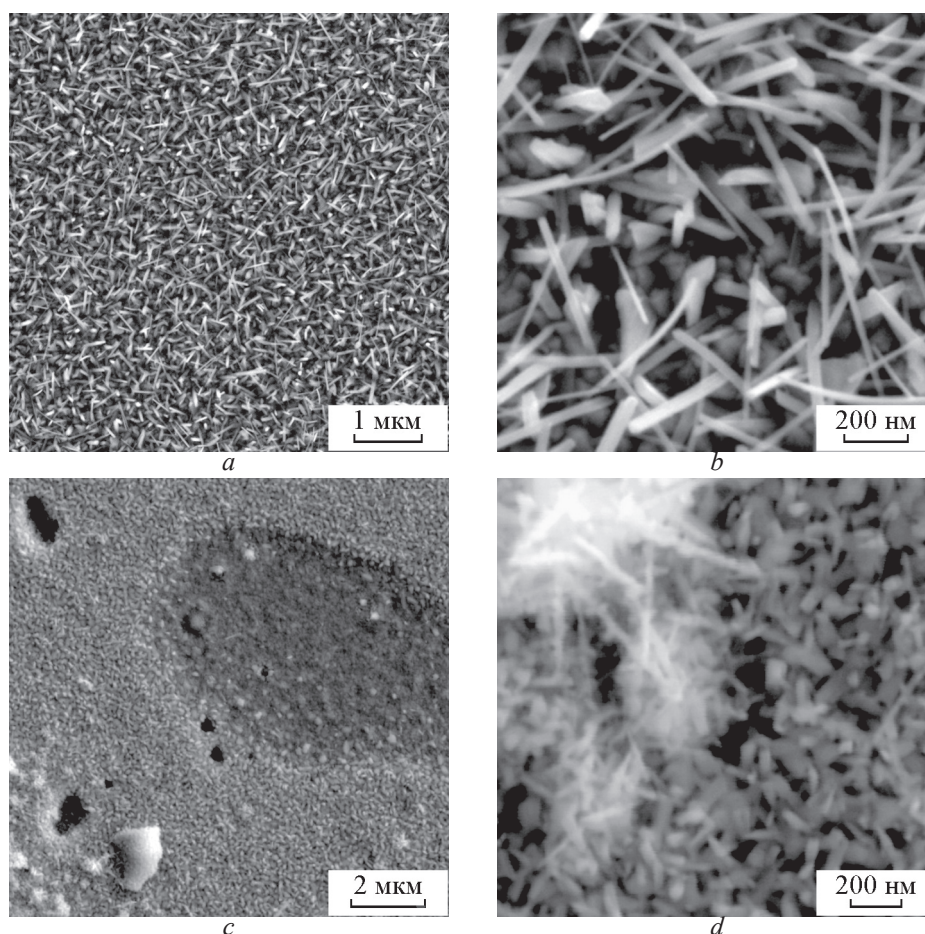


Рис. 1. СЭМ изображения лазерно-осажденных на подложки FTO тонкопленочных слоев WO_3 : *a, b* — до сульфидирования, *c, d* — после сульфидирования в сероводороде при 350 °C в течение 7 мин.

Fig. 1. SEM images of WO_3 thin-film layers laser-deposited on FTO substrates: *a, b* — before sulfuration, *c, d* — after sulfuration in hydrogen sulfide at 350 °C for 7 min.

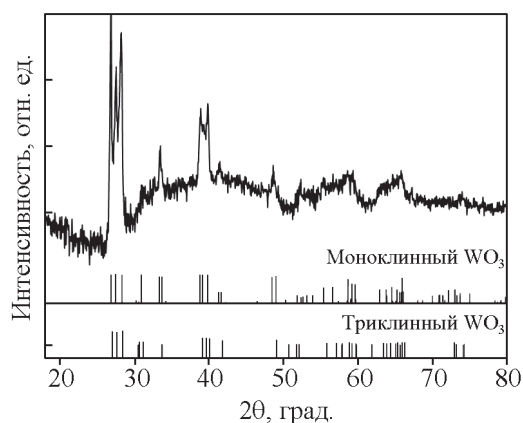


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма для пленки WO_3 , полученной реакционным ИЛО на подложке FTO. Проведено вычитание фона от подложки.

Fig. 2. X-ray diffraction pattern for the WO_3 film obtained by reactive PLD on the FTO substrate. Background from the substrate was subtracted.

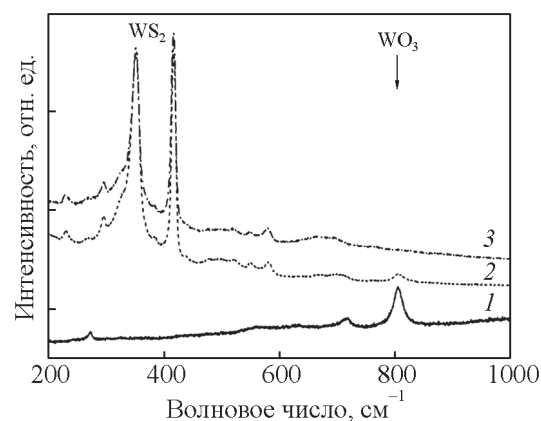


Рис. 3. Спектры КРС для лазерно-осажденных тонкопленочных слоев WO_3 , измеренные до (1) и после сульфидирования в сероводороде при 350 °C (2) и 450 °C (3) в течение 15 мин.

Fig. 3. Raman spectra measured for laser-deposited WO_3 thin-film layers before (1) and after sulfuration in hydrogen sulfide at 350 °C (2) and 450 °C (3) for 15 min.

WO₃ формируется фаза 2H-WS₂ (рис. 3). На это указывало появление в спектре КРС новых линий. Наиболее интенсивные новые пики в спектрах возникали на 350 см⁻¹ (наложение пиков от колебательных мод 2LA(M) и E_{2g}¹) и на 416 см⁻¹ (колебательная мода A_{1g}). Более слабые пики в диапазоне от 100 до 600 см⁻¹ соответствуют колебательным модам второго порядка. Повышение температуры и/или увеличение времени термохимической обработки вызывало заметное снижение интенсивности или полное исчезновение пиков от фазы WO₃ на спектрах КРС.

На настоящий момент нет полной ясности в механизме сульфидирования наночастиц оксида вольфрама при варьировании условий термохимической обработки в парах серы и/или сероводороде. В [12] показано, что сульфидирование при температурах до 600 °C может приводить к образованию слоя 2H-WS₂ толщиной до ~ 10 нм на поверхности металлооксида. Однако сцепление такого слоя WS₂ с носителем WO₃ оказывается не всегда достаточно сильным и пленка WS₂ может отслаиваться от металлооксида, что вызывает образование кристаллических нано-лепестков, развернутых на различные углы относительно поверхности WO₃ [10, 13]. При более высокой температуре (~ 800 °C) оболочка WS₂ может сохраняться на поверхности частицы WO₃, что при достаточной длительности процесса приводит к формированию фуллерено-подобной многослойной частицы WS₂ [13]. Сульфидирование может не оказывать существенного влияния на морфологию наночастиц WO₃, в частности, игольчатых WO₃ [12], но может и приводить к образованию наночастиц другой формы [14].

Согласно результатам представленных СЭМ и КРС исследований, сульфидирование наноструктурированных пленок WO₃ в сероводороде в выбранных условиях приводило к уменьшению размеров наночастиц, при этом наночастицы металлооксида могла сохраняться в модифицированных наночастицах. Методом РФЭС показано (рис. 4), что сульфидирование протекало по механизму прямой трансформации WO₃ в дисульфид вольфрама без образования субоксидов вольфрама или тройного соединения W – S – O. Действительно, в РФЭС спектре W4f присутствуют только два дублета. Наиболее интенсивный дублет с положением линии W4f_{7/2} на 32,65 эВ и величиной спин-орбитального расщепления 2,1 эВ соответствует состоянию W⁴⁺ в соединении WS₂. Дублет с положением линии W4f_{7/2} на 36,3 эВ соответствует состоянию W⁶⁺ в соединении WO₃. Доля атомов W в соединении

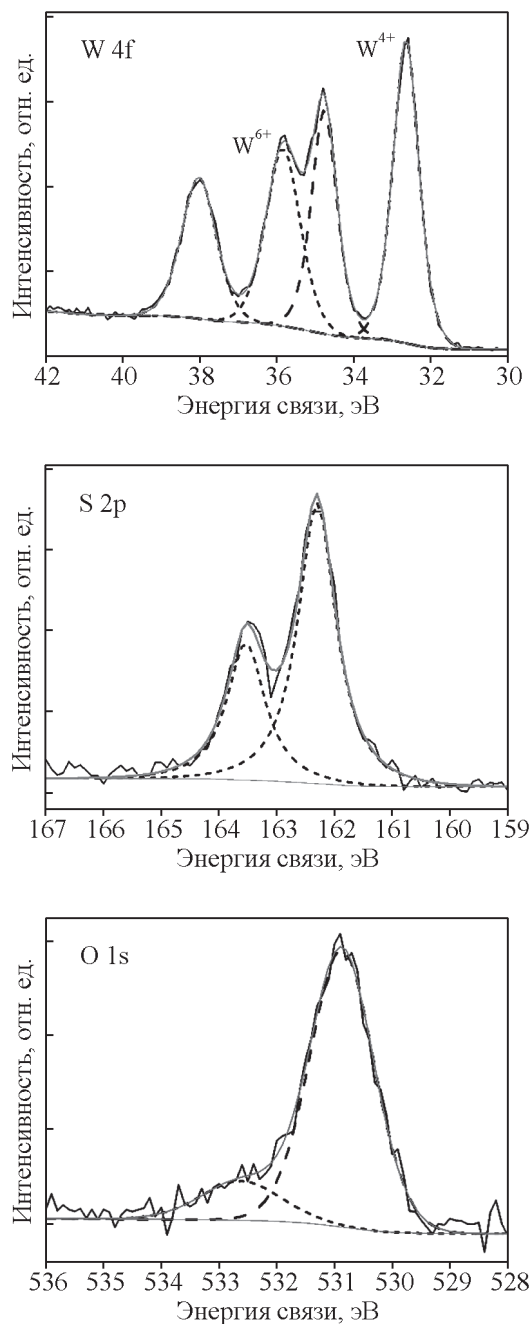


Рис. 4. РФЭС-спектры W 4f, S 2p и O 1s для поверхности пленки WO₃, подвергнутой сульфидированию в сероводороде при 350 °C в течение 15 мин. Разложение спектров описано в тексте.

Fig. 4. XPS spectra of W 4f, S 2p, and O 1s for the surface of the WO₃ film subjected to sulfuration in hydrogen sulfide at 350 °C for 15 min. Deconvolution of the spectra is described in the text.

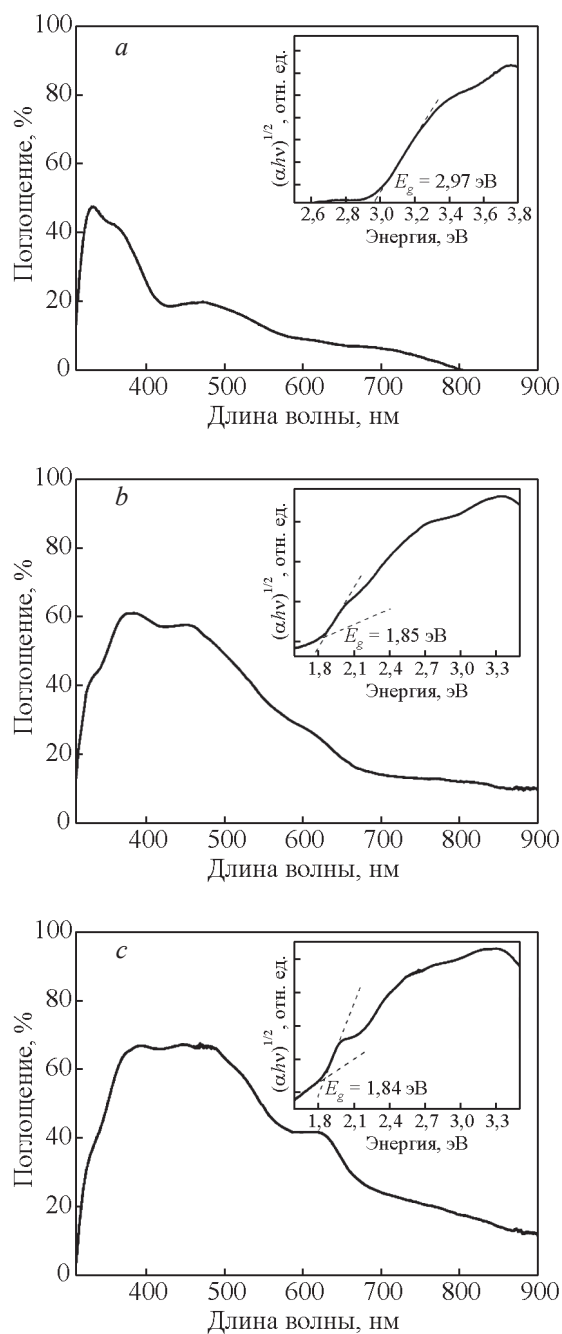


Рис. 5. Спектральные зависимости коэффициента поглощения для пленок WO_3 , измеренные до (a) и после сульфидирования при $350\text{ }^\circ\text{C}$ (b) и $450\text{ }^\circ\text{C}$ (c) в течение 15 мин. На вставках приведены зависимости Тауца, использованные для определения ширины запрещенной зоны в WO_3 и WS_2 .

Fig. 5. Spectral dependences of the absorption coefficient which were measured for WO_3 films before (a) and after their sulfuration in hydrogen sulfide at $350\text{ }^\circ\text{C}$ (b) and $450\text{ }^\circ\text{C}$ (c) for 15 min. The insets show the Tauc plots used for determining the band gaps in WO_3 and WS_2 .

WS_2 составляет 56,7 %. Спектр S2p моделировали дублетом с положением линии S2p_{3/2} на 162,3 эВ и величиной спин-орбитального расщепления 1,3 эВ, который соответствует положению серы в соединении WS_2 . Спектр O1s раскладывался на две одиночные линии. Линия с центром на 530,9 эВ соответствует решеточному кислороду в соединении WO_3 , а линия с центром на 532,85 эВ — нерешеточному кислороду или O – H группам.

На рис. 5 представлены результаты исследования оптических свойств пленок WO_3 до и после достаточно эффективного сульфидирования при температурах 350 и $450\text{ }^\circ\text{C}$. Видно, что образцы пленки WO_3 слабо поглощали излучение в видимой области спектра. Ширина запрещенной зоны, рассчитанной по результатам измерения зависимости Тауца, составила для WO_3 примерно 2,97 эВ. Сульфидирование вызывало смещение края поглощения до длины волны равной 700 нм. Повышение температуры сульфидирования обуславливало как усиление поглощения света, так и уширение области поглощения в область больших длин волн. Поглощение на длине волны 500 нм увеличивалось от $\sim 20\%$ для WO_3 до $\sim 65\%$ для WS_2 . Ширина запрещенной зоны для WS_2 составила примерно 1,85 эВ. При расчете ширины запрещенных зон E_g использовали выражение $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim (h\nu - E_g)$, где α — коэффициент поглощения, $h\nu$ — энергия фотона.

Исследования фотоэлектрокаталитических свойств образцов $\text{WS}_2/\text{WO}_3/\text{FTO}$ показали, что для реализации эффективного фото-активированного выделения водорода необходимо обеспечивать определенное соотношение нанопаз WS_2 и WO_3 в каталитическом слое. На рис. 6a видно, что при увеличении времени сульфидирования при $350\text{ }^\circ\text{C}$ от 1 до 7 мин величина фототока сначала возрастала, а затем при сульфидировании в течение 12 мин снижалась. В случае сульфидирования в течение 7 мин фототок при напряжении 0 В достигал $0,4\text{ мА/см}^2$. При этом потенциал появления фототока составлял 700 мВ. В результате ЭДРС анализа показано, что в образцах $\text{WS}_2/\text{WO}_3/\text{FTO}$, полученных сульфидированием при $350\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 7 мин, содержание фазы WS_2 могло быть в 3 раза меньше, чем фазы WO_3 . Увеличение времени сульфидирования не только негативно сказывалось на фотоэлектрокаталитических свойствах, но и снижало эффективность электрокатализа водорода. Это видно по величине плотности “теневого” тока при напряжениях менее -300 мВ . Повышение температуры сульфидирования, которое обеспечивало формирование монофазной пленки WS_2 ,

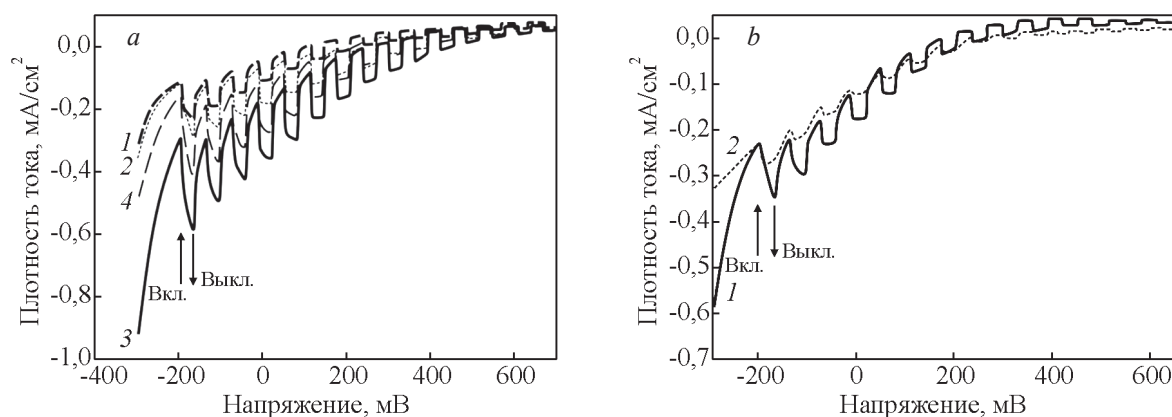


Рис. 6. Линейные вольтамперограммы, измеренные при включении/выключении света для образцов $\text{WS}_2/\text{WO}_3/\text{FTO}$: *a* — влияние времени сульфидирования пленки металлооксида в сероводороде при 350 °C (1 — 1, 2 — 4, 3 — 7 и 4 — 12 мин); *b* — влияние температуры сульфидирования (1 — 350 и 2 — 450 °C) в течение 15 мин.

Fig. 6. Linear sweep voltammetry curves measured under light chopping for $\text{WS}_2/\text{WO}_3/\text{FTO}$ samples: *a* — the effect of the time of sulfidization of the metal oxide film in hydrogen sulfide at 350 °C (1 — 1, 2 — 4, 3 — 7, and 4 — 12 min); *b* — the effect of sulfidization temperature (1 — 350 and 2 — 450 °C) for 15 min.

отрицательно влияло на эффективности фотоэлектро- и электрокатализа водорода (рис. 6*b*).

Следует отметить, что электрокаталитическая активность образцов $\text{WS}_2/\text{WO}_3/\text{FTO}$ с высоким содержанием WS_2 при напряжениях менее –300 мВ оказывается не очень высокой по сравнению с рядом опубликованных данных о электрокаталитических свойствах наноструктурированных слоев WS_2 [10, 13 – 15]. Наиболее важным фактором, негативно влияющим на электрокаталитические свойства образцов $\text{WS}_2/\text{WO}_3/\text{FTO}$, может быть высокое сопротивление токопрохождению носителя каталитического слоя — стеклянной пластины со слоем FTO. Измерения импеданса показали, что это сопротивление превышало 40 Ом, что на порядок выше сопротивления широко распространенных носителей из различных модификаций углерода.

На рис. 7 представлена диаграмма энергетических уровней в образце $\text{WS}_2/\text{WO}_3/\text{FTO}$ и показано положение потенциалов реакций выделения водорода и кислорода. Фотокаталитическая активность таких образцов во многом зависит как от кинетики процессов фото-активированной генерации неравновесных носителей заряда и эффективности накопления электронов на поверхности образца, так и токопрохождения между фазовыми границами пленок. Толщина пленки WS_2 влияет на оба этих фактора. При увеличении толщины пленки WS_2 с одной стороны растет количество неравновесных носителей под облучением, с другой стороны, мо-

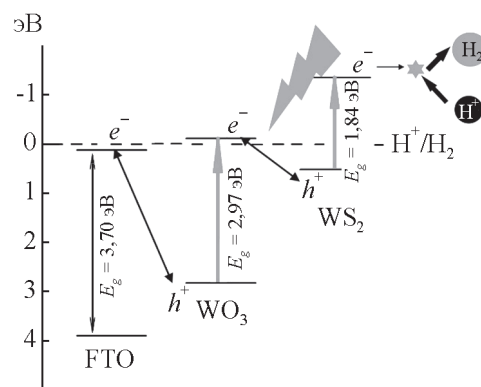


Рис. 7. Структура энергетических зон в фотокатоде $\text{WS}_2/\text{WO}_3/\text{FTO}$ и механизм реакции выделения водорода в кислотном растворе под световым потоком. Освещение вызывало образование электронов и дырок в слоях WS_2 и WO_3 , электроны поступали в FTO из внешнего контура. Положение энергетических уровней для запрещенных зон (нижние края зоны проводимости и верхние края валентной зоны) полупроводниковых материалов указано относительно потенциала реакции восстановления водорода.

Fig. 7. The structure of energy bands in the $\text{WS}_2/\text{WO}_3/\text{FTO}$ photocathode and the mechanism of the hydrogen evolution in an acidic solution under a sunlight flux. Illumination caused the formation of electrons and holes in the WS_2 and WO_3 layers, electrons migrated to FTO from the external circuit. The position of the energy levels for the forbidden bands (the lower edges of the conduction bands and the upper edges of the valence bands) of semiconductor materials is indicated relative to the potential of the hydrogen reduction reaction.

жет увеличиваться сопротивление контактной области с металлооксидной фазой из-за расслоения на границе гетероструктуры. Требуется оптимизация толщины слоя WS_2 в том числе и для того, чтобы неравновесные электроны, образующиеся в этом слое, эффективно достигали поверхности катализатора, а образующиеся дырки рекомбинировали на интерфейсе WS_2/WO_3 с электронами, образующимися в облучаемом слое WO_3 . При чрезмерной толщине слоя WS_2 интенсивность светового потока в WO_3 слое может сильно снижаться, а неравновесные электроны, образующиеся в поверхностных слоях толстой пленки WS_2 не достигнут поверхности образца из-за рекомбинации с дырками.

Каталитические свойства поверхности образцов $WS_2/WO_3/FTO$ оказывают влияние на фотоэлектрохимические процессы выделения водорода. Исследования полученных образцов $WS_2/WO_3/FTO$ показали, что на поверхности этих катализаторов могли образоваться нанокристаллы (или нанокластеры) $2H-WS_2$ с различной ориентацией базисных плоскостей относительно поверхности. При этом возможен контакт таких кластеров с оксидной фазой, имеющей моноклинную или триклинную решетку. Известно, что на бездефектной базисной плоскости кристалла $2H-WS_2$ выделение водорода протекает неэффективно по сравнению с ее краевыми состояниями. При первопринципных расчетах по теории функционала плотности этот факт проявляется в сильно различающихся величинах свободной энергии адсорбции водорода [16]. При адсорбции водорода на бездефектной базисной плоскости (0001) изменение свободной энергии составляет $\Delta G_H = 2,23$ эВ. Присутствие вакансий в базисной плоскости WS_2 значительно понижает расчетную величину ΔG_H [15]. Для краевых участков ламинарной упаковки атомов ΔG_H не превышает (по модулю) величину $-0,06$ эВ.

Очевидно, что в гибридном материале необходимо учитывать возможность взаимного влияния нанопаз на каталитическую активность наноразмерных компонентов. В работе проведен теоретический анализ термодинамических характеристик ряда наноструктур, которые могли оказывать влияние на катализ водорода образцами $WS_2/WO_3/FTO$. Исследованы комбинации кластеров WS_2 и WO_3 , различающиеся структурным состоянием компонентов. Расчёты термодинамических характеристик выбранных модельных структур проводили в рамках теории функционала плотности с использованием программного пакета для квантово-механических расчётов Quantum ESPRESSO в базисе плоских волн на высокопроизводительном вычис-

лительном кластере НИЯУ МИФИ на базе модуля Tensor с графическими ускорителями GPGPU. Для описания электрон-ионного взаимодействия использовали метод первопринципного псевдопотенциала USPP (Ultrasoft (Vanderbilt) pseudopotentials). Обменно-корреляционные эффекты между электронами рассчитывали с помощью приближения аппроксимации локальной плотности (LDA — local density approximation) для корреляционного функционала Perdew – Zunger. Обрезка по энергии для плоских волн, в соответствии с рекомендованным значением, составила 60 Ry для разложения по электронным волновым функциям и 500 Ry для представления зарядовой плотности и потенциала. Оптимизацию геометрии осуществляли с помощью алгоритма Бройдена – Флетчера – Гольдфарба – Шанно (Broyden – Fletcher – Goldfarb – Shanno algorithm — BFGS). Критерий сходимости по суммарному силовому взаимодействию составил в среднем $\sim 0,05$ эВ/Å. Интегрирование в зоне Бриллюэна проводили на сетке $4 \times 1 \times 1$, составленной по схеме Монхроста – Пака.

На рис. 8a, 8b показаны модельные кластеры, соответствующие структуре из ультратонкой пленки WS_2 на слое WO_3 , который имеет моноклинную или триклинную кристаллическую решетку. Для моделирования кластера WS_2 использовали цепочку атомов, в которых 2 атома S образуют связи с двумя соседними атомами W. Для моделирования моноклинной и триклинной сингоний WO_3 применяли ячейку размером $12,28 \times 9,2 \times 17$ Å. Величина ΔG_H для моноклинной и триклинной структур составила $-0,66$ эВ и $-0,12$ эВ, соответственно. Хотя эти значения оказываются несколько больше, чем значения свободной энергии для краевых состояний WS_2 , важно, что они значительно ниже изменения свободной энергии при адсорбции водорода к бездефектной базисной плоскости WS_2 . При этом триклинная фаза WO_3 оказывается более предпочтительной в фотоэлектрокатализаторах WS_2/WO_3 , чем моноклинная фаза.

В случае неоднородного сульфидирования поверхности наночастиц WO_3 допускается возможность сохранения на поверхности катализатора слоя триоксида вольфрама. Расчеты термодинамических свойств такой поверхности показали (рис. 8c), что синергетическое взаимодействие нанопаз WS_2 и WO_3 может значительно повысить каталитическую активность металлооксида. Величина ΔG_H для комбинации WO_3/WS_2 составила $-0,28$ эВ. Для исходной поверхности WO_3 значения ΔG_H зависели от фазового состояния и составляли 0,49 эВ для моноклинной и 1,78 эВ для триклинной фаз.

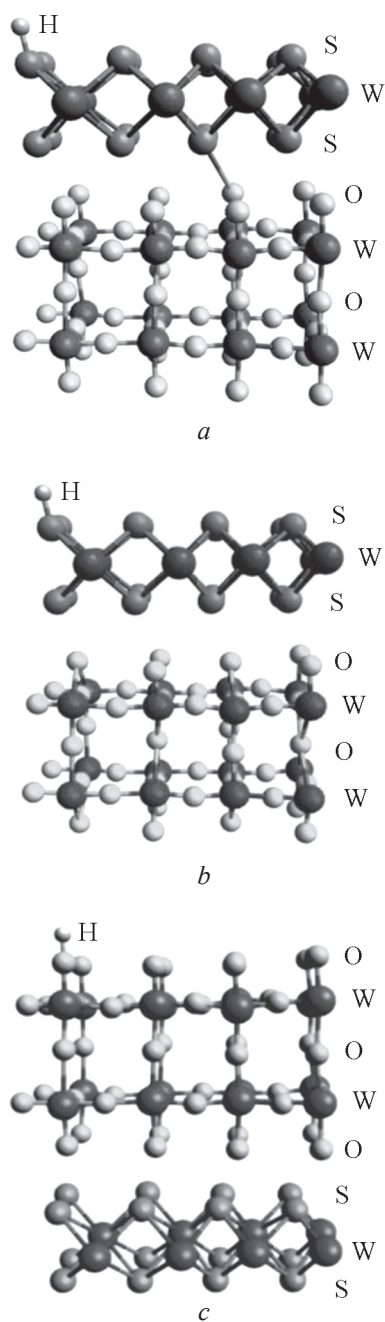


Рис. 8. Моделирование адсорбции водорода на поверхности гибридных структур, состоящих из: *a*, *b* — кластеров WS_2 на поверхности WO_3 с моноклинной и триклинной кристаллической решеткой, соответственно, *c* — кластеров WO_3 на поверхности WS_2 .

Fig. 8. Simulation of hydrogen adsorption on the surface of hybrid structures consisting of: *a*, *b* — WS_2 clusters on the surface of WO_3 with monoclinic and triclinic crystal lattices, respectively, *c* — WO_3 cluster on the surface of WS_2 .

Таким образом, согласно анализу при формировании тонкой пленки WS_2 на поверхности кристаллического WO_3 каталитическая активность будет существенно зависеть от ориентации базисной плоскости нанокристалла 2H-WS_2 относительно поверхности нанокристаллов WO_3 , а также фазового состояния металлоксида. Для реализации наивысшей активности нанокристаллы WS_2 должны быть ориентированы таким образом, чтобы в катализе активно участвовали их краевые состояния. Но даже в том случае, когда нанокристаллы WS_2 будут иметь базисную ориентацию, то есть при послойном росте сульфида вольфрама на металлооксиде, синергетическое влияние носителя WO_3 может способствовать достаточно эффективному катализу реакции выделения водорода на ультратонкой пленке WS_2 .

Выводы

Применение реакционного импульсного лазерного осаждения позволяет наносить различные по морфологии наноструктурированные пленки WO_3 , в том числе, игольчатые с моноклинной и триклинной кристаллической решеткой. Температура осаждения таких пленок не превышает 450°C , что позволяет использовать прозрачные стеклянные подложки с проводящим слоем из фторированного оксида олова (FTO) для создания фотоэлектродов для расщепления воды. Прозрачность фотоэлектродов особенно необходима при создании фотоэлектрохимических ячеек тандемного типа.

Для получения фотокатодов на основе наноструктурированных пленок WO_3 может быть применена достаточно простая методика *in situ* сульфидирования этих пленок в сероводороде при температурах до 450°C . При сульфидировании формируется гибридная структура, содержащая нанопазы 2H-WS_2 и WO_3 .

Фотоэлектрокаталитическая активность фотокатодов $\text{WS}_2/\text{WO}_3/\text{FTO}$ во многом зависит от соотношения нанопаз в гибридном материале и токопрохождения в нем. Для реализации высокой эффективности фото-активированного выделения водорода в кислотном растворе необходимо формировать структуру, содержащую относительно тонкие слои 2H-WS_2 на металлооксидной нанопазе. Это достигается оптимизацией условий сульфидирования пленок WO_3 , в частности, подбором температуры и времени термохимической обработки при выбранном давлении реакционного газа. В таких структурах обеспечиваются условия для эффективного протекания реакции выделения

водорода из-за реализации Z-схемы разделения неравновесных носителей заряда, качественного контакта между сульфидной и оксидной компонентой катализатора, синергетического взаимодействия между нанофазами. Основной недостаток гибридного фотоэлектрокатализатора $WS_2/WO_3/FTO$ заключается в относительно высоком сопротивлении токопрохождению в FTO-слое.

Исследования по формированию гибридных наноматериалов $WS_2/WO_3/FTO$, изучению их структурно-фазовых характеристик, экспериментальному и теоретическому анализу фотоэлектрокаталитических свойств выполнены в НИЯУ МИФИ при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания (FSWU-2020-0035). Оптические свойства созданных наноматериалов исследованы в БФУ при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках госзадания (FZWM-2020-0008).

Литература

1. Maeda K., Teramura K. Photocatalyst releasing hydrogen from water. *Nature*, 2006, v. 440, p. 295, doi: 10.1038/440295a
2. Yang W., Ramanujam Prabhakar R., Tan J., David Tilley S., Moon J. Strategies for enhancing the photocurrent, photovoltage, and stability of photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting. *Chem. Soc. Rev.*, 2019, v. 48, pp. 4979 – 5015, doi: 10.1039/c8cs00997j
3. Huang Z., Song J., Lun Pan, Zhang X., Li Wang, Zou J. Tungsten oxides for photocatalysis, electrochemistry and phototherapy. *Adv. Mater.*, 2015, v. 27, pp. 5309 – 5327, doi: 10.1002/adma.201501217.
4. Zhang S., Chen S., Liu D., Zhang J., Peng T. Layered WS_2/WO_3 Z-scheme photocatalyst constructed via an in situ sulfurization of hydrous WO_3 nanoplates for efficient H_2 generation. *Applied Surface Science*, 2020, v. 529, article no. 147013, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147013.
5. Liu D., Zhang S., Wang J.M., Peng T.Y., Li R.J. Direct Z-scheme 2D/2D photocatalyst based on ultrathin $g-C_3N_4$ and WO_3 nanosheets for efficient visible-light driven H_2 generation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, v. 11, pp. 27913 – 27923, doi: 10.1021/acsami.9b08329.
6. Fominski V., Romanov R., Fominski D., Soloviev A., Rubinkovskaya O., Demin M., Maksimova K., Shvets P., Goikhman A. Performance and mechanism of photoelectrocatalytic activity of MoS_x/WO_3 heterostructures obtained by reactive pulsed laser deposition for water splitting. *Nanomaterials*, 2020, v. 10 (5), pp. 871; doi:10.3390/nano10050871
7. Фоминский В.Ю., Григорьев С.Н., Романов Р.И., Зуев В.В., Григорьев В.В. Свойства тонких пленок оксида вольфрама, формируемых методами ионно-

плазменного и лазерного осаждения для детектора водорода на основе структуры $MOSiC$. *Физика и техника полупроводников*, 2012, т. 46, № 3, с. 416 – 424. doi: 10.1134/S1063782612030098.

8. Fominski V., Gnedovets A., Fominski D., Romanov R., Kartsev P., Rubinkovskaya O., Novikov S. Pulsed laser deposition of nanostructured $MoS_3/np-Mo/WO_{3-y}$ hybrid catalyst for enhanced (photo) electrochemical hydrogen evolution. *Nanomaterials*, 2019, v. 9(10), p. 1395; doi: 10.3390/nano9101395.
9. Неволин В.Н., Григорьев С.Н., Фоминский В.Ю., Романов Р.И., Волосова М.А., Фоминский Д.В., Джумаев П.С. Применение импульсного лазерного осаждения в реактивных газовых средах для получения эффективного гибридного MoS_x/WO_y катализатора восстановления водорода. *Перспективные материалы*, 2017, № 7, с. 34 – 45, doi: 10.1134/S2075113318020211.
10. Li J., Hong W., Jian C., Cai Q., Liu W. Seamless tungsten disulfide-tungsten heterojunction with abundant exposed active sites for efficient hydrogen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, v. 244, pp. 320 – 326, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.11.042.
11. Chen S., Xiao Y., Xie W., Wang Y., Hu Z., Zhang W., Zhao H. Facile strategy for synthesizing non-stoichiometric monoclinic structured tungsten trioxide (WO_{3-x}) with plasma resonance absorption and enhanced photocatalytic activity. *Nanomaterials*, 2018, v. 8, p. 553, doi: 10.3390/nano8070553.
12. Kumar P., Singh M., Gopal P., Reddy G.B. Sulfurization of WO_3 nanorods into WS_2 as a function of H_2S/Ar partial pressure, *AIP Conference Proceedings*, 2018, v. 1953, art. 030252, doi: 10.1063/1.5032587.
13. Wu Z., Fang B., Bonakdarpour A., Sun A., Wilkinson D.P., Wanga D. WS_2 nanosheets as a highly efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, vol. 125, pp. 59 – 66, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.05.013.
14. Liu M., Geng A., Yan J. Construction of WS_2 triangular nanoplates array for hydrogen evolution reaction over a wide pH range, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, v. 45, iss. 4, pp. 2909 – 2916, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.053.
15. Wang X., Gan X., Hu T., Fujisawa K., Lei Y., Lin Z., Xu B., Huang Z., Kang F., Terrones M., Lv R. Noble-metal-free hybrid membranes for highly efficient hydrogen evolution. *Adv. Mater.*, 2016, vol. 29, art. 1603617, doi: 10.1002/adma.201603617.
16. Tsai Ch., Chan K., Abild-Pedersen F., Nørskov J.K., Active edge sites in $MoSe_2$ and WSe_2 catalysts for the hydrogen evolution reaction: a density functional study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, v. 16, art. 13156, doi: 10.1039/c4cp01237b.

References

1. Maeda K., Teramura K. Photocatalyst releasing hydrogen from water, *Nature*, 2006, vol. 440, p. 295, doi: 10.1038/440295a.

2. Yang W., Ramanujam Prabhakar R., Tan J., David Tilley S., Moon J. Strategies for enhancing the photocurrent, photovoltage, and stability of photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, vol. 48, pp. 4979 – 5015, doi: 10.1039/c8cs00997j.
3. Huang Z., Song J., Lun Pan, Zhang X., Li Wang, Zou J. Tungsten oxides for photocatalysis, electrochemistry and phototherapy, *Adv. Mater.*, 2015, vol. 27, pp. 5309 – 5327, doi: 10.1002/adma.201501217.
4. Zhang S., Chen S., Liu D., Zhang J., Peng T. Layered WS₂/WO₃ Z-scheme photocatalyst constructed via an in situ sulfurization of hydrous WO₃ nanoplates for efficient H₂ generation, *Applied Surface Science*, 2020, vol. 529, art. 147013, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147013.
5. Liu D., Zhang S., Wang J.M., Peng T.Y., Li R.J. Direct Z-scheme 2D/2D photocatalyst based on ultrathin g-C₃N₄ and WO₃ nanosheets for efficient visible-light driven H₂ generation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, vol. 11, pp. 27913 – 27923, doi: 10.1021/acsami.9b08329.
6. Fominski V., Romanov R., Fominski D., Soloviev A., Rubinkovskaya O., Demin M., Maksimova K., Shvets P., Goikhman A. Performance and mechanism of photoelectrocatalytic activity of MoS_x/WO₃ heterostructures obtained by reactive pulsed laser deposition for water splitting, *Nanomaterials*, 2020, vol. 10 (5), p. 871, doi:10.3390/nano10050871.
7. Fominski V., Grigoriev S., Romanov R., Zuev V., Grigoriev V. Properties of tungsten oxide thin films formed by ion-plasma and laser deposition methods for MOSiC-based hydrogen sensors. *Semiconductors*, 2012, vol. 46, iss. 3, pp. 401 – 409, doi: 10.1134/S1063782612030098.
8. Fominski V., Gnedovets A., Fominski D., Romanov R., Kartsev P., Rubinkovskaya O., Novikov S. Pulsed laser deposition of nanostructured MoS₃/np-Mo//WO_{3-y} hybrid catalyst for enhanced (photo) electrochemical hydrogen evolution, *Nanomaterials*, 2019, vol. 9(10), art. 1395, doi: 10.3390/nano9101395.
9. Nevolin V.N., Grigoriev S.N., Fominski V.Yu., Romanov R.I., Volosova M.A., Fominski D.V., Dzhumaev P.S. Application of pulsed laser deposition in reactive gaseous media to fabricate an effective hybrid MoS_x/WO_y catalyst for the reaction of hydrogen evolution, *Inorganic Mater. Appl. Res.*, 2018, vol. 9, iss. 2, pp. 297 – 304, doi: 10.1134/S2075113318020211.
10. Li J., Hong W., Jian C., Cai Q., Liu W. Seamless tungsten disulfide-tungsten heterojunction with abundant exposed active sites for efficient hydrogen evolution, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, vol. 244, pp. 320 – 326, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.11.042.
11. Chen S., Xiao Y., Xie W., Wang Y., Hu Z., Zhang W., Zhao H. Facile strategy for synthesizing non-stoichiometric monoclinic structured tungsten trioxide (WO_{3-x}) with plasma resonance absorption and enhanced photocatalytic activity, *Nanomaterials*, 2018, vol. 8, p. 553, doi: 10.3390/nano8070553.
12. Kumar P., Singh M., Gopal P., Reddy G. B. Sulfurization of WO₃ nanorods into WS₂ as a function of H₂S/Ar partial pressure, *AIP Conference Proceedings*, 2018, vol. 1953, art. 030252, doi: 10.1063/1.5032587.
13. Wu Z., Fang B., Bonakdarpour A., Sun A., Wilkinson D.P., Wang D. WS₂ nanosheets as a highly efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, vol. 125, pp. 59 – 66, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.05.013.
14. Liu M., Geng A., Yan J. Construction of WS₂ triangular nanoplates array for hydrogen evolution reaction over a wide pH range, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, iss. 4, pp. 2909 – 2916, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.053.
15. Wang X., Gan X., Hu T., Fujisawa K., Lei Y., Lin Z., Xu B., Huang Z., Kang F., Terrones M., Lv R. Noble-metal-free hybrid membranes for highly efficient hydrogen evolution, *Adv. Mater.*, 2016, vol. 29, art. 1603617, doi: 10.1002/adma.201603617.
16. Tsai Ch., Chan K., Abild-Pedersen F., Nørskov J.K., Active edge sites in MoSe₂ and WSe₂ catalysts for the hydrogen evolution reaction: a density functional study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, vol. 16, art. 13156, doi: 10.1039/c4cp01237b.

Статья поступила в редакцию — 02.12.2020 г.
после доработки — 09.02.2021 г.
принята к публикации — 10.02.2021 г.

Неволин Владимир Николаевич — Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (115409, Москва, Каширское ш., 31), доктор физико-математических наук, профессор, специалист в области физики тонких пленок и наносистем. E-mail: nevolin@sci.lebedev.ru.

Фоминский Дмитрий Вячеславович — Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (115409, Москва, Каширское ш., 31), инженер, специалист в области импульсного лазерного осаждения тонких пленок и наноструктур. E-mail: dmitryfominski@gmail.com.

Романов Роман Иванович — Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ” (115409, Москва, Каширское ш., 31), кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, специалист в области физико-химических методов получения и исследования тонкопленочных структур различного функционального назначения. E-mail: limpro2003@mail.ru.

Рубинковская Оксана Владимировна — Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ” (115409, Москва, Каширское ш., 31), аспирант, специалист в области получения и исследования полупроводниковых катализаторов на основе халькогенидов переходных металлов. E-mail: oxugenofunt@gmail.com.

Соловьев Алексей Андреевич — Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ” (115409, Москва, Каширское ш., 31), аспирант, специалист в области формирования и исследования тонкопленочных наноматериалов для сенсорики и катализа. E-mail: ale7@inbox.lv.

Швец Пётр Валерьевич — Балтийский федеральный университет имени И. Канта НОЦ “Функциональные наноматериалы” (236041, Калининград, ул. Александра Невского 14), кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией сложных оксидов, специалист в области спектроскопии комбинационного рассеяния света. E-mail: pshvets@kantiana.ru.

Мазницына Елена Александровна — Балтийский федеральный университет имени И. Канта НОЦ “Функциональные наноматериалы” (236016, Калининград, ул. А. Невского, д. 14), научный сотрудник, специалист в области роста тонких пленок и исследование тонкопленочных структур различного функционального значения. E-mail: emaznitsyna@kantiana.ru.

Фоминский Вячеслав Юрьевич — Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ” (115409, Москва, Каширское ш., 31), доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, специалист в области физики тонких пленок, наноструктур и пучковых технологий модифицирования поверхности. E-mail: vyfominskij@mephi.ru.

Role of conditions of WO_3 sulfurization on the photoelectrocatalytic activity of WS_2/WO_3 hybrid structure in hydrogen evolution

**V. N. Nevolin, D. V. Fominski, R. I. Romanov, O. V. Rubinkovskaya, A. A. Soloviev,
P. V. Shvets, E. A. Maznitsina, V. Yu. Fominski**

Features of thermochemical treatment of nanostructured tungsten trioxide (WO_3) films in hydrogen sulfide aimed at the formation of tungsten disulfide (WS_2) nanolayers in the hybrid WS_2/WO_3 structure are investigated. The effect of temperature and treatment time on the structure, chemical state, morphology, and optical properties of the $\text{WS}_2/\text{WO}_3/\text{FTO}$ photocathode (on the fluorinated tin oxide substrate), as well as on its photoelectrocatalytic activity in the reaction of hydrogen evolution in an acidic solution has been established. It is shown that sulfurization of nano-needle WO_3 films under optimal conditions leads to the formation of a nanocrystalline hybrid WS_2/WO_3 structure that ensures the separation of photogenerated carriers (electrons and holes) at interphase boundaries (heterojunctions). This facilitates the efficient photo-activated hydrogen evolution reaction according to the Z-scheme. First-principal calculations of the thermodynamic properties of the hybrid WS_2/WO_3 nanocatalyst showed that a synergistic effect of nanophases is possible. This increases the catalytic activity of hydrogen evolution on both the basal planes of WS_2 nanoclusters and the surface of metal oxide nanoclusters.

Keywords: water splitting, hydrogen evolution, hybrid nanomaterial, photoelectrocatalysis, tungsten oxide, tungsten disulfide.

Nevolin Vladimir — National Research Nuclear University “MEPhI” (Moscow, 115409 Kashirskoe sh., 31), Dr Sci (Phys-Math), professor, specialist in the field of physics of thin-films and nanosystems. E-mail: nevolin@sci.lebedev.ru.

Fominski Dmitry — National Research Nuclear University “MEPhI” (Moscow, 115409, Kashirskoye sh., 31), engineer, specialist in the field of pulsed laser deposition of thin films and nanostructures. E-mail: dmitryfominski@gmail.com.

Romanov Roman — National Research Nuclear University “MEPhI” (Moscow, 115409 Kashirskoe sh., 31), PhD (Phys-Math), researcher, specialist in the field of physical and chemical methods for obtaining and studying thin-film structures of various functional purposes. E-mail: limpo2003@mail.ru.

Rubinkovskaya Oksana — National Research Nuclear University “MEPhI” (31 Kashirskoye sh., Moscow, 115409), PhD student, specialist in the field of production and research of semiconductor catalysts based on transition metal chalcogenides. E-mail: oxygenofunt@gmail.com.

Solovyov Alexey — National Research Nuclear University “MEPhI” (31 Kashirskoe Shosse, Moscow, 115409), post-graduate student, specialist in the formation and research of thin-film nanomaterials for sensorics and catalysis. E-mail: ale7@inbox.lv.

Shvets Peter — Immanuel Kant Baltic Federal University, Research and Educational Center “Functional Nanomaterials” (14 A. Nevskogo st., Kaliningrad, 236016), PhD (Phys-Math), sciences, head of the laboratory of complex oxides, specialist in the field of Raman spectroscopy. E-mail: pshvets@kantiana.ru.

Maznitsyna Elena — Immanuel Kant Baltic Federal University, Research and Educational Center “Functional Nanomaterials” (14 A. Nevskogo st., Kaliningrad, 236016), researcher, specialist in the field of thin film growth and the study of thin-film structures of various functional significance. E-mail: emaznitsyna@kantiana.ru.

Fominski Vyacheslav — National Research Nuclear University “MEPhI” (Moscow, 115409, Kashirskoye sh., 31), Dr Sci (Phys-Math), professor, chief researcher, specialist in the field of physics of thin-films, nanostructures and beam technologies of surface modification. E-mail: vyfominskij@mephi.ru.