

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546+549.325.2

ФОРМИРОВАНИЕ ИЕРАРХИЧЕСКИ ОРГАНИЗОВАННЫХ ПЛЕНОК MoS_2 В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ГИБКИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

© 2023 г. Т. Л. Симоненко^{а, *}, Н. П. Симоненко^а, А. А. Землянухин^{а, б},
Ф. Ю. Горобцов^а, Е. П. Симоненко^а, Н. Т. Кузнецов^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
(государственный университет), Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: egorova.offver@gmail.com

Поступила в редакцию 27.07.2023 г.

После доработки 19.08.2023 г.

Принята к публикации 26.08.2023 г.

Изучен процесс формирования иерархически организованных пленок MoS_2 на поверхности подложек различной природы гидротермальным методом. С помощью рентгенофазового анализа определено влияние условий синтеза и типа подложки (стеклянная подложка и гибкая углеродная бумага) на кристаллическую структуру сульфидных пленок. С применением растровой электронной микроскопии определено, что пленки на стеклянных подложках состоят из структурных элементов разного типа — плотный сплошной слой из сферических наночастиц, на поверхности которого расположены иерархически организованные сферические агломераты двух типов. Установлено, что на поверхности углеродных волокон, из которых состоит углеродная бумага, сформировалась оболочка из дисульфида молибдена толщиной около 1.5 мкм, состоящая из иерархически организованных нанолayers толщиной менее 10 нм. Для оценки однородности сформированной на поверхности углеродной бумаги пленки MoS_2 построены карты распределения элементов. С помощью атомно-силовой микроскопии определено, что отдельное модифицированное сульфидной пленкой углеродное волокно характеризуется средней квадратической шероховатостью около 13 нм (на площади около 100 мкм²). По данным кельвин-зондовой силовой микроскопии, значение работы выхода электрона с поверхности материала составило 4.53 эВ. Для полученного гибкого электрода на основе иерархически организованных пленки дисульфида молибдена исследованы электрохимические характеристики. Определена удельная емкость, а также стабильность функциональных и микроструктурных свойств полученного электрода суперконденсатора в течение 2000 циклов заряда–разряда. Таким образом, предложенный подход является перспективным для изготовления эффективных иерархически организованных электродов гибких суперконденсаторов на основе MoS_2 .

Ключевые слова: дисульфид молибдена, нанолayers, гидротермальный синтез, пленки, иерархические структуры, суперконденсатор, электрод

DOI: 10.31857/S0044457X23601608, EDN: BYOEJZ

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, сегодня развитие микроэлектроники предполагает не только миниатюризацию ее компонентов, но и повышение их гибкости при сохранении необходимого уровня механической прочности с целью создания портативных гибких (в том числе растягивающихся) и носимых устройств/интеллектуальных систем, таких как гибкие дисплеи, смарт-часы, умная одежда, миниатюрные физиологические датчики и газовые сенсоры [1, 2]. Обеспечение надежного электропитания подобных современных гаджетов требует разработки современных систем хранения энергии,

характеризующихся высокой плотностью мощности и энергии, длительным ресурсом работы, способностью выдерживать необходимое количество циклов сгибания–разгибания (растяжения–сжатия) при поддержании высокого уровня рабочих характеристик, а также имеющих небольшие габариты и массу [3]. Значительное внимание в данном контексте привлекают электрохимические источники, такие как литий- и натрий-ионные аккумуляторы, а также суперконденсаторы [4]. Несмотря на то, что аккумуляторы на сегодняшний день распространены более широко, они имеют ряд существенных недостатков по сравне-

нию с суперконденсаторами, в частности, характеризуются меньшим количеством рабочих циклов заряда–разряда, содержат компоненты, как правило, нестабильные на воздухе и являющиеся достаточно токсичными, что может накладывать жесткие требования к герметизации подобных устройств и соблюдению особых правил их хранения, эксплуатации и утилизации [5]. В свою очередь суперконденсаторы демонстрируют более высокие значения плотности мощности по сравнению с аккумуляторами, повышенную скорость заряда–разряда, а также могут быть изготовлены из относительно безопасных материалов, что делает их более простыми в обращении, а также наносит меньший ущерб окружающей среде [6, 7]. Тем не менее, слабой стороной суперконденсаторов на практике является относительно низкая плотность энергии, а также низкая циклическая стабильность. Решение обозначенных проблем требует создания электродных материалов, обладающих высокой удельной емкостью и скоростью переноса заряда в процессе своей работы [8, 9].

Создание гибких электродных наноструктур требует тщательного выбора материала подложки с точки зрения ее механических характеристик (гибкость, растяжимость), шероховатости, толщины, плотности, химической инертности по отношению к активному материалу электрода и электролиту, термической стабильности (в рабочем диапазоне температур от –40 до +70°C) и коммерческой доступности [10]. Подложки на основе углеродных материалов (углеродная бумага, углеродная ткань, углеродная вуаль), сочетающие высокую электропроводность, необходимый уровень прочности и гибкости, являются перспективным для формирования на их поверхности электродных покрытий различной толщины с использованием различных подходов [11, 12].

В качестве активного материала электрода все большую популярность приобретают слоистые квазидвумерные материалы, в частности дихалькогениды переходных металлов, которые характеризуются высокой электрохимической и каталитической активностью [13]. В частности, дисульфид молибдена, имеющий несколько полиморфных (1T, 1T', 2H, 3R), которые в зависимости от координации атомов молибдена с атомами серы, а также от последовательности расположения атомных плоскостей, могут иметь как полупроводниковый характер проводимости, так и достигать сверхпроводимости [14]. Кроме того, для слоистой структуры MoS₂ характерно большое межплоскостное расстояние (порядка 6.15 Å), что облегчает процессы диффузии и интеркаляции ионов электролита в структуру материала [15, 16]. В настоящее время используются различные синтетические подходы (механическая и жидкофазная эксфолиация [17], вакуумное распыление [18, 19], физическое [20, 21] и химическое [22, 23] осаждение из газовой фазы,

атомно-слоевое осаждение [24, 25], гидротермальный [26, 27] и сольвотермальный [28, 29] методы синтеза) с целью осуществления так называемого структурного инжиниринга наноматериалов на основе дисульфида молибдена с требуемой кристаллической структурой и уровнем ее дефектности, а также микроструктурой, что оказывает определяющее влияние на функциональные характеристики итогового материала. Среди указанных методов необходимо особо отметить гидротермальный синтез, среди преимуществ которого можно выделить возможность формировать не только нанопорошки, но и пленки необходимой толщины на поверхности подложек различного типа, возможность влиять на фазовый состав, степень кристалличности, а также эволюцию микроструктуры получаемых материалов [30–34].

Цель работы – изучение процесса формирования иерархически организованных пленок MoS₂ на поверхности подложек различной природы (в том числе гибких) гидротермальным методом и оценка электрохимических характеристик сформированных гетероструктур в качестве компонентов гибких суперконденсаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Формирование иерархически организованных пленок MoS₂ на поверхности стеклянных подложек и подложек из углеродной бумаги осуществляли с помощью гидротермального метода. В качестве реакционной системы использовали водный раствор парамолибдата аммония ((NH₄)₆Mo₇O₂₄, *c*(Mo) = 0.05 моль/л) и тиомочевину (CS(NH₂)₂, *c* = 0.50 моль/л). В типичном эксперименте соответствующую предварительно очищенную подложку вертикально размещали в тefлоновой вставке стального автоклава (объем автоклава составлял 5 мл), куда далее с помощью дозатора постепенно добавляли 2 мл реакционной системы. Таким образом, степень заполнения автоклава составила 40%. Далее проводили нагрев автоклава в муфельной печи со скоростью 1.5 град/мин до целевой температуры (для стеклянных подложек: 200, 210 или 220°C; для углеродной бумаги: 220°C), с последующей выдержкой при заданной температуре в течение 2 ч. После естественного охлаждения реакционной системы (в течение 15 ч) образец извлекали и промывали дистиллированной водой, а также подвергали сушке при 50°C в течение 2 ч в сушильном шкафу в режиме конвекции.

Исследование кристаллической структуры образцов было проводили с помощью рентгенофазового анализа (РФА) в диапазоне углов 5°–80° на дифрактометре Bruker D8 Advance с CuK_α-излучением (λ = 1.5418 Å, Ni-фильтр, *E* = 40 кэВ, *I* = 40 мА, разрешение 0.02°, время накопления сигнала в точке 0.3 с) и дифрактометре Naoyuan DX-27mini

($E = 40$ кэВ, $I = 12$ мА, разрешение 0.02° , время накопления сигнала в точке 0.3 с).

Микроструктурные характеристики сформированных пленок MoS_2 были изучены с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) (двухлучевая рабочая станция Carl Zeiss NVision-40) с применением детекторов вторичных электронов (детектор Эверхарта—Торнли SE2, внутрилинзовый детектор InLens) при ускоряющем напряжении 1 кВ. Элементный анализ и построение карт распределения элементов по поверхности исследуемых материалов выполняли в рамках SEM с использованием системы рентгеноспектрального элементного микроанализа INCA X-MAX 80 (Oxford Instruments) при ускоряющем напряжении 20 кВ и фокусном расстоянии 5 мм.

Поверхность углеродной бумаги с нанесенной пленкой дисульфида молибдена исследовалась различными методиками в рамках атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием сканирующего зондового микроскопа Solver PRO-M (NT-MDT). Так, с помощью полуконтактной методики была изучена топография материала, параллельно генерировали изображение методом кельвин-зондовой силовой микроскопии (КЗСМ), позволившее получить карты распределения поверхностного потенциала для участков поверхности. На основании на данных карт были рассчитаны значения работы выхода электронов с поверхности исследуемого образца. В контактном режиме при подведении зонда к поверхности образца были построены карты распределения силы тока на участке поверхности образца между зондом и покрытием при приложении электрического напряжения 3 В, также в данном режиме были записаны вольт-амперные характеристики в отдельных точках на поверхности пленки дисульфида молибдена. Для всех измерений использовали зонд серии ETALON с проводящим покрытием на основе W_2C (ScanSens) с радиусом скругления кончика <35 нм; резонансная частота составляла 356 кГц.

Электрохимические свойства полученного образца изучали с использованием потенциостат-гальваностата P-40X, оснащенного модулем измерения электрохимического импеданса FRA-24M, в рамках трехэлектродной схемы в среде водного раствора Na_2SO_4 ($c = 1$ моль/л). Углеродная бумага с выращенной на ее поверхности пленкой дисульфида молибдена (масса MoS_2 составляла 8.5 мг) являлась в данном случае рабочим электродом, а Ag/AgCl-электрод и графитовый стержень использовали в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода, соответственно. Характеризацию полученного материала проводили методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда—разряда, а также спектроскопии электрохимического импеданса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура пленок MoS_2 , сформированных на поверхности стеклянных подложек, была изучена с помощью РФА. Как видно из соответствующих рентгенограмм (рис. 1), температура гидротермального синтеза существенно влияет на фазовый состав полученных материалов. В частности, при повышении температуры с 200 до 220°C рефлекс (002) смещается в область больших углов (с 10° до 13°), что может свидетельствовать о переходе от метастабильной моноклинной (1T-MoS_2) к гексагональной (2H-MoS_2 , JCPDS #37-1492) кристаллической структуре [35]. Для всех образцов на рентгенограммах присутствуют узкие рефлексы при 31.5° и 34.5° , относящиеся к кристаллографическим плоскостям (100) и (102) фазы 2H-MoS_2 . Сигнал, расположенный при 28.9° , авторы [36] относят к кристаллографической плоскости (004) и связывают со степенью поперечного роста двумерных сульфидных наноструктур (интенсивность рефлекса растет с уменьшением толщины слоя). При этом в указанной работе отмечено, что интенсивность данного рефлекса уменьшается при повышении температуры синтеза. В нашем случае наблюдается обратная картина — при повышении температуры гидротермальной обработки интенсивность данного сигнала растет, что может быть связано с уменьшением толщины образующихся нанолayers MoS_2 . Наблюдаемые рефлексы (наиболее интенсивные для пленки, выращенной при 210°C), расположенные при 18.8° и 47.2° (обозначенные маркером *), указанные авторы связывают с тем, что соответствующие условия не являются достаточными для кристаллизации MoS_2 , не относя данные сигналы к какой-то конкретной фазе. Авторы работы [37] относят указанные сигналы к кристаллографическим плоскостям (004) и (200). Так, рефлекс второго порядка (004) более ярко выражен при одновременном смещении сигнала (002) в малоугловую область, что связано с образованием фазы 1T-MoS_2 в результате интеркаляции катионов аммония. В связи с этим в нашем случае на поверхности стеклянных подложек при 200 и 210°C , вероятно, были сформированы гибридные пленки $1\text{T}@2\text{H-MoS}_2$ [38]. Пленка, выращенная на поверхности стеклянной подложки при 220°C , как видно из рентгенограммы, характеризуется гораздо меньшей интенсивностью соответствующих рефлексов, а также смещением сигнала (002) в область больших углов, что свидетельствует о формировании об образовании модификации 2H-MoS_2 с гораздо меньшей долей фазы 1T-MoS_2 . Таким образом, по данным РФА пленок MoS_2 , сформированных на поверхности стеклянных подложек, повышение температуры гидротермального синтеза с 200 до 220°C приводит к переходу от гибридной структуры $1\text{T}@2\text{H-MoS}_2$ к

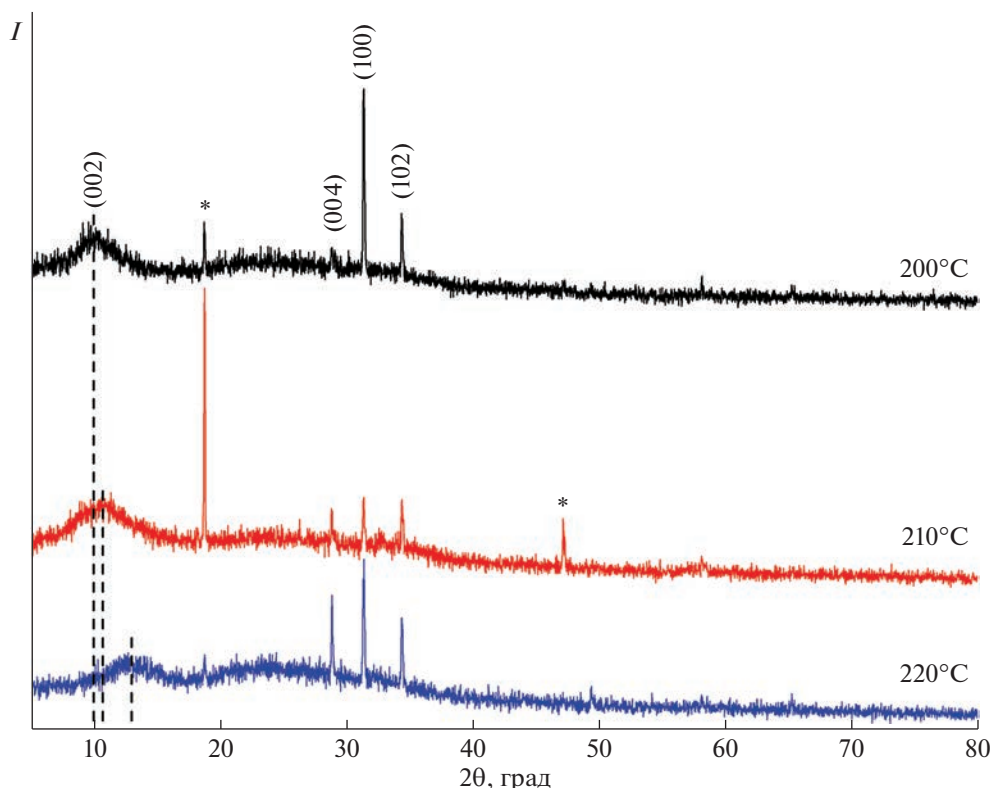


Рис. 1. Рентгенограммы пленок MoS₂, сформированных на поверхности стеклянных подложек при различных температурах.

гексагональной фазе 2H-MoS₂ при постепенном уменьшении доли метастабильной 1T-модификации, что, вероятно, связано с уменьшением толщины нанолистов дисульфида молибдена.

Микроструктурные характеристики выращенных на поверхности стеклянных подложек пленок MoS₂ были изучены с помощью РЭМ. Из соответствующих микрофотографий видно (рис. 2), что материалы состоят из структурных элементов разного типа. Так, во всех случаях наблюдается плотный сплошной слой из сферических наночастиц со средним размером около 70 нм. На поверхности указанного слоя расположены иерархически организованные сферические агломераты, состоящие из нанолистов дисульфида молибдена толщиной менее 10 нм. Данные агломераты подразделяются на два типа — сферические образования диаметром 1–2 мкм и более крупные размером около 4 мкм. При этом можно заметить, что на поверхности практически каждого крупного иерархически организованного агломерата присутствует один или несколько ограниченных кристаллов размером 1–5 мкм (рис. 2б, 2д, 2з), образующихся, вероятно, в процессе рекристаллизации указанных агломератов дисульфида молибдена. С учетом достаточно большого размера данных кристаллов, предположительно, именно им соот-

ветствуют узкие рефлексy на рентгенограммах. Из микрофотографий видно, что при повышении температуры синтеза с 200 до 220°C увеличивается количество сферических иерархически организованных агломератов первого типа (меньшего размера). Кроме того, при температуре гидротермальной обработки 220°C на поверхности сульфидной пленки образуется наименьшее количество крупных агломератов сопутствующих им монокристаллов. Таким образом, многокомпонентная микроструктура нанесенных на поверхность стеклянных подложек пленок MoS₂ хорошо отражает результаты РФА материалов. В связи с тем, что пленка, выращенная при 220°C (в течение 2 ч), характеризуется наименьшим количеством крупных агломератов и монокристаллов, данный режим был выбран для дальнейшего формирования пленки MoS₂ на поверхности углеродной бумаги.

Кристаллическая структура сформированной на поверхности углеродной бумаги пленки дисульфида молибдена была изучена с применением РФА. Полученные результаты (рис. 3) в значительной степени отличаются от данных для пленки MoS₂, выращенной при аналогичных условиях (220°C, 2 ч) на поверхности стеклянной подложки. Так, в данном случае набор рефлексов, по мнению авторов [15], относится не к 2H-модификации,

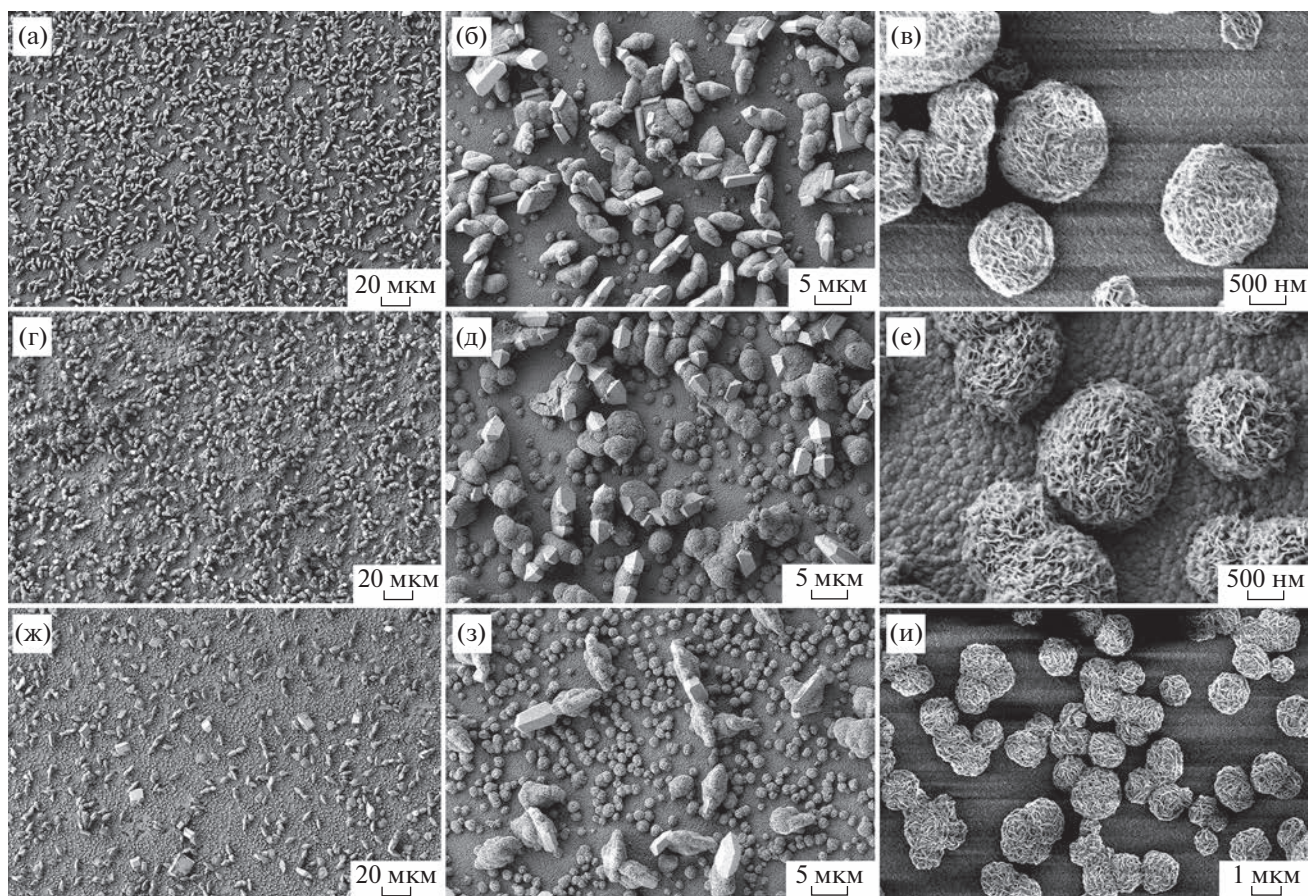


Рис. 2. Микроструктура пленок MoS_2 , сформированных на поверхности стеклянных подложек при различных температурах: а, б, в – 200°C ; г, д, е – 210°C ; ж, з, и – 220°C (по данным РЭМ).

а к димеризованной фазе $1\text{T}'\text{-MoS}_2$. В связи с метастабильностью фазы $1\text{T}'\text{-MoS}_2$ в форме объемного материала ее кристаллическая структура до сих пор достоверно не решена. Некоторое смещение рефлексов в данном случае относительно рентгенограммы аналога (искаженная структура 1T-WS_2) связано с уменьшением объема элементарной ячейки из-за меньшего размера атома молибдена. Уширенные рефлексы подтверждают высокодисперсное состояние сформированной пленки дисульфида молибдена, а характер рентгенограммы хорошо согласуется с морфологией типа нанолитов. На рентгенограмме исследуемого образца сигнал около 25° относится к материалу подложки (углеродной бумаге) [39]. Каких-либо кристаллических примесей или смеси фаз (в отличие от пленок на стеклянных подложках) в составе полученной пленки зафиксировано не было. Таким образом, результаты РФА выращенных в гидротермальных условиях пленок MoS_2 свидетельствуют о значительном влиянии материала подложки на кристаллическую структуру формируемого дисульфида молибдена.

Результаты РЭМ свидетельствуют, что на поверхности углеродных волокон (толщиной 7–10 мкм), из которых состоит углеродная бумага, сформировалась оболочка из дисульфида молибдена толщиной около 1.5 мкм (рис. 4). Как видно из микрофотографий, сульфидная оболочка состоит из иерархически организованных нанолитов толщиной менее 10 нм. Кроме того, на поверхности пленки наблюдаются сферические агломераты из упорядоченным аналогичным образом нанолитов MoS_2 , что является характерным для фазы $1\text{T}'\text{-MoS}_2$ [15]. Из полученных результатов анализа микроструктуры исследуемого материала можно заметить, что в отличие от пленок, сформированных на поверхности стеклянных подложек, на поверхности углеродной бумаги пленка дисульфида молибдена состоит исключительно из иерархически организованных нанолитов MoS_2 , что хорошо согласуется с данными РФА материала. В частности, на рентгенограмме образца отсутствуют узкие интенсивные рефлексы, что дополнительно подтверждает их отнесение к крупным монокристаллам, характерным для пленок на поверхности стеклянных подложек.

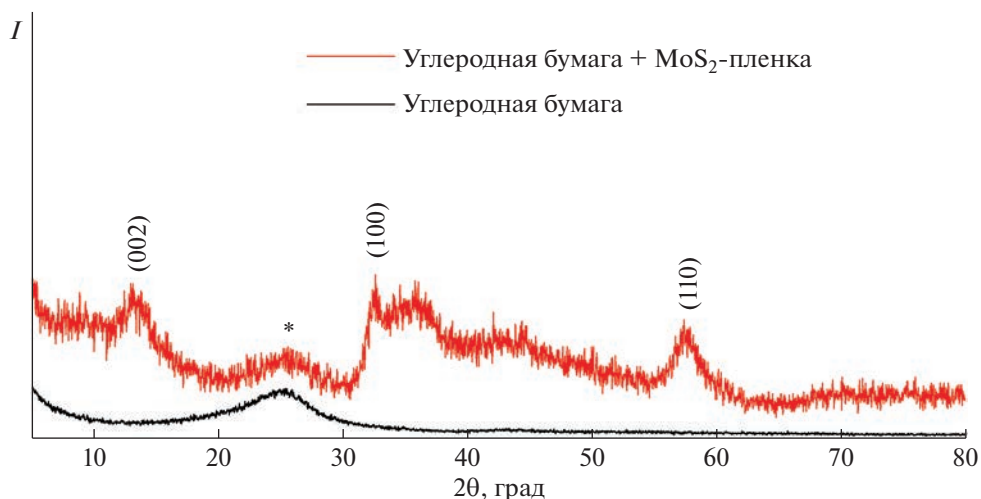


Рис. 3. Рентгенограммы исходной углеродной бумаги и после нанесения на ее поверхность пленки MoS₂ (маркером * обозначен основной сигнал от углеродной бумаги).

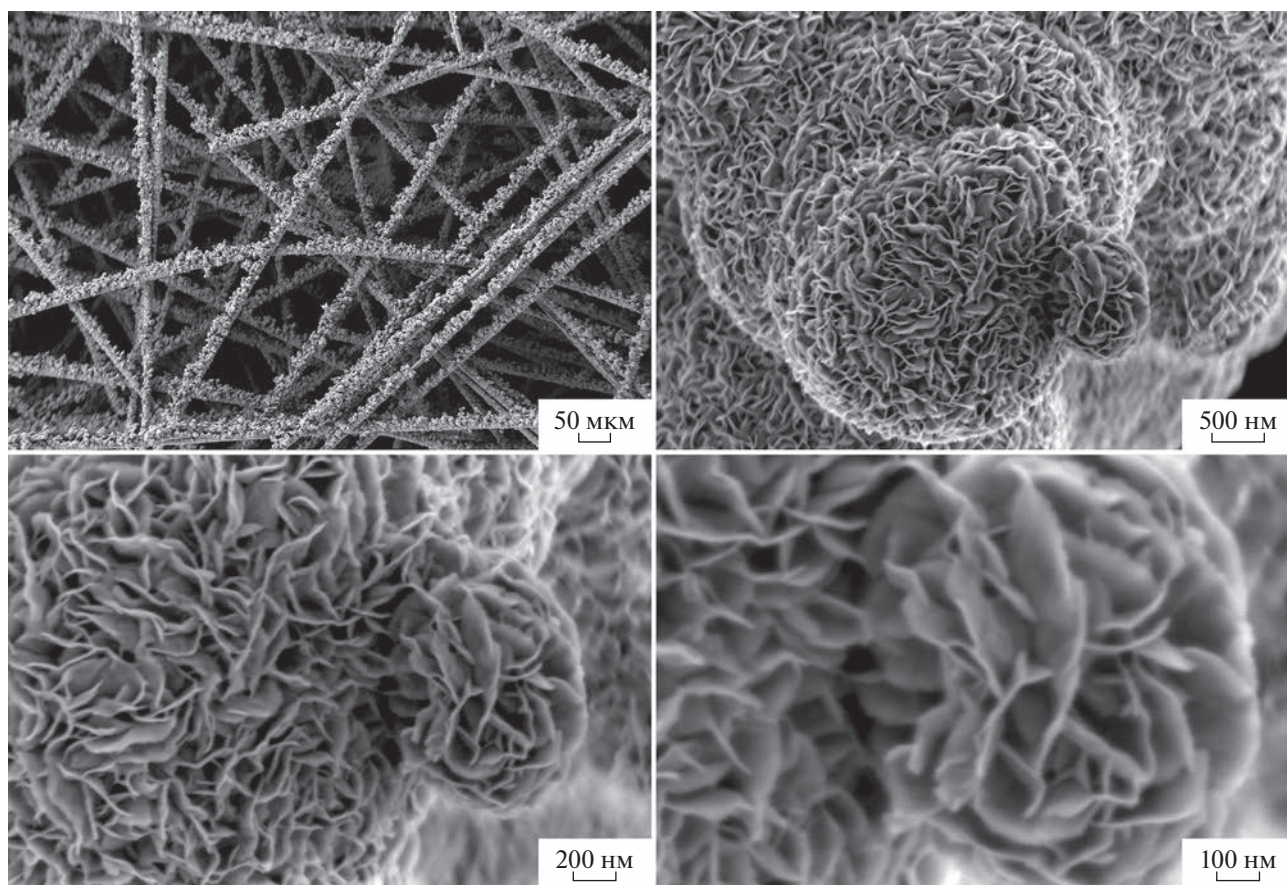


Рис. 4. Микроструктура иерархически организованной пленки MoS₂ на поверхности волокон углеродной бумаги (по данным РЭМ).

С помощью рентгеноспектрального элементного микроанализа был изучен химический состав пленки MoS₂, выращенной на поверхности углеродной бумаги. Так, при изучении поверхно-

сти отдельного модифицированного сульфидной пленкой углеродного волокна было определено атомное соотношение c_S/c_{Mo} , составившее 2.07, что свидетельствует о формировании пленки задан-

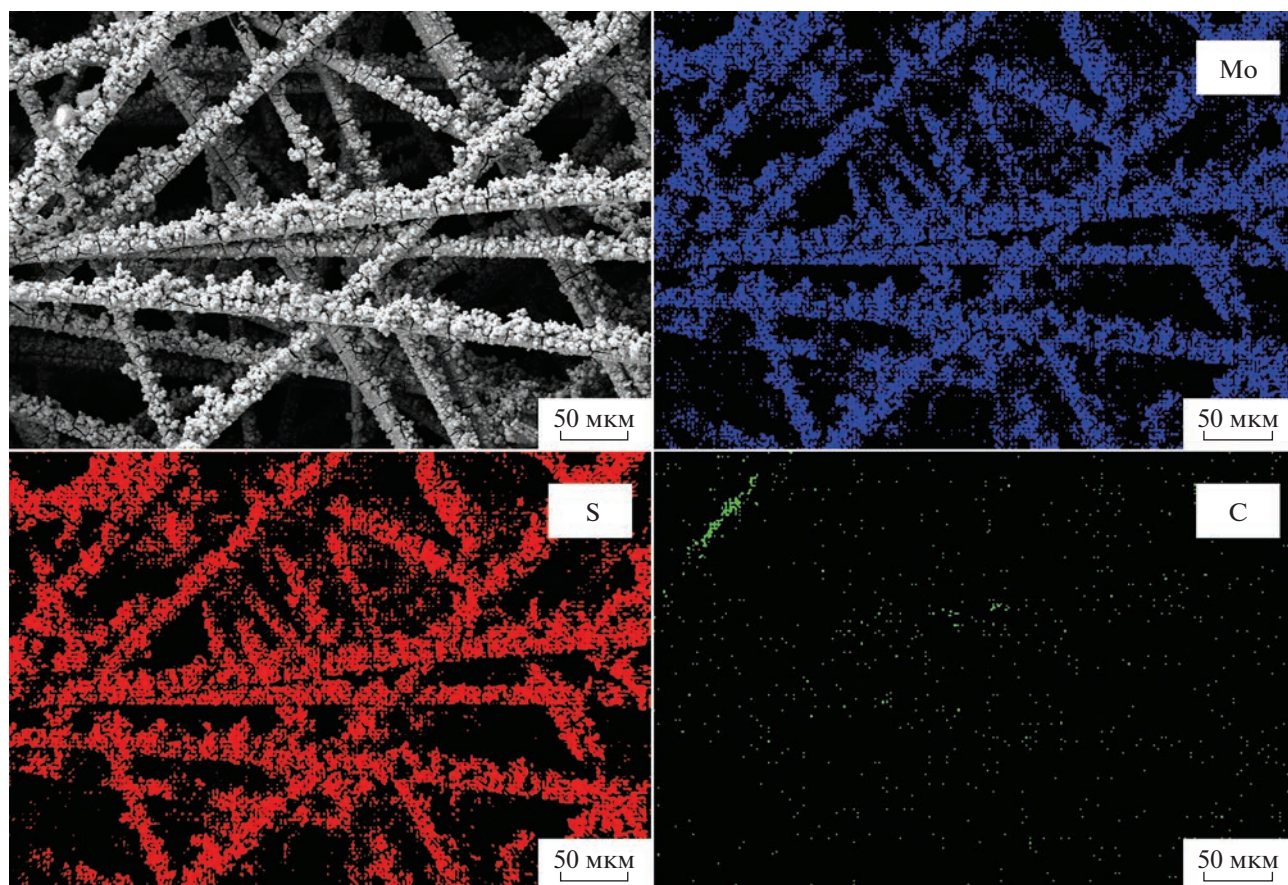


Рис. 5. Карты распределения элементов (Mo, S и C) по поверхности полученного гибкого композитного электрода “углеродная бумага + MoS₂-пленка”.

ного состава (MoS₂). Кроме того, были построены карты распределения элементов (Mo, S и C) по поверхности полученного композитного электрода (рис. 5). Как видно из полученных результатов, молибден и сера равномерно распределены по поверхности углеродных волокон, что дополнительно свидетельствует об однородной микроструктуре сформированной иерархически организованной пленки дисульфида молибдена. Карта распределения углерода по поверхности образца позволяет наблюдать существенный сигнал от углеродного волокна лишь на одном участке. Таким образом, по данным рентгеноспектрального элементного микроанализа, на поверхности углеродных волокон модифицируемой подложки сформировалась однородная иерархически организованная оболочка целевого состава (MoS₂). Каких-либо примесей, отличающихся по химическому составу или микроструктурным характеристикам, в составе материала обнаружено не было.

Поверхность оболочки MoS₂ на отдельном углеродном волокне, из которых состоит углеродная бумага, была изучена с помощью атомно-силовой микроскопии (рис. 6). Полученные резуль-

таты хорошо согласуются с данными РЭМ. Так, видно, что пленка состоит из сферических агломератов размером 500–900 нм. Материал при этом характеризуется достаточно равномерной морфологией – на площади 100 мкм² средняя квадратическая шероховатость составляет всего 13 нм (рис. 6а). Тонкие наноленты на топографических изображениях имеют вид несколько утолщенных вытянутых структур, что объясняется искажениями от формы кончика зонда и особенностями его взаимодействия с поверхностью материала. Ширина соответствующих двумерных наноструктур варьируются в основном от 50 до 170 нм (рис. 6б), что также хорошо согласуется с данным РЭМ. Карта распределения поверхностного потенциала (рис. 6в) отражает достаточно равномерную структуру материала: разброс значений потенциала составил всего 14 мВ, причем нельзя выделить отдельные области, заметно различающиеся по величине данного параметра. Данный факт свидетельствует о высокой электрической проводимости сформированной пленки MoS₂, что также подтверждается результатами картирования распределения силы тока по поверхности сульфид-

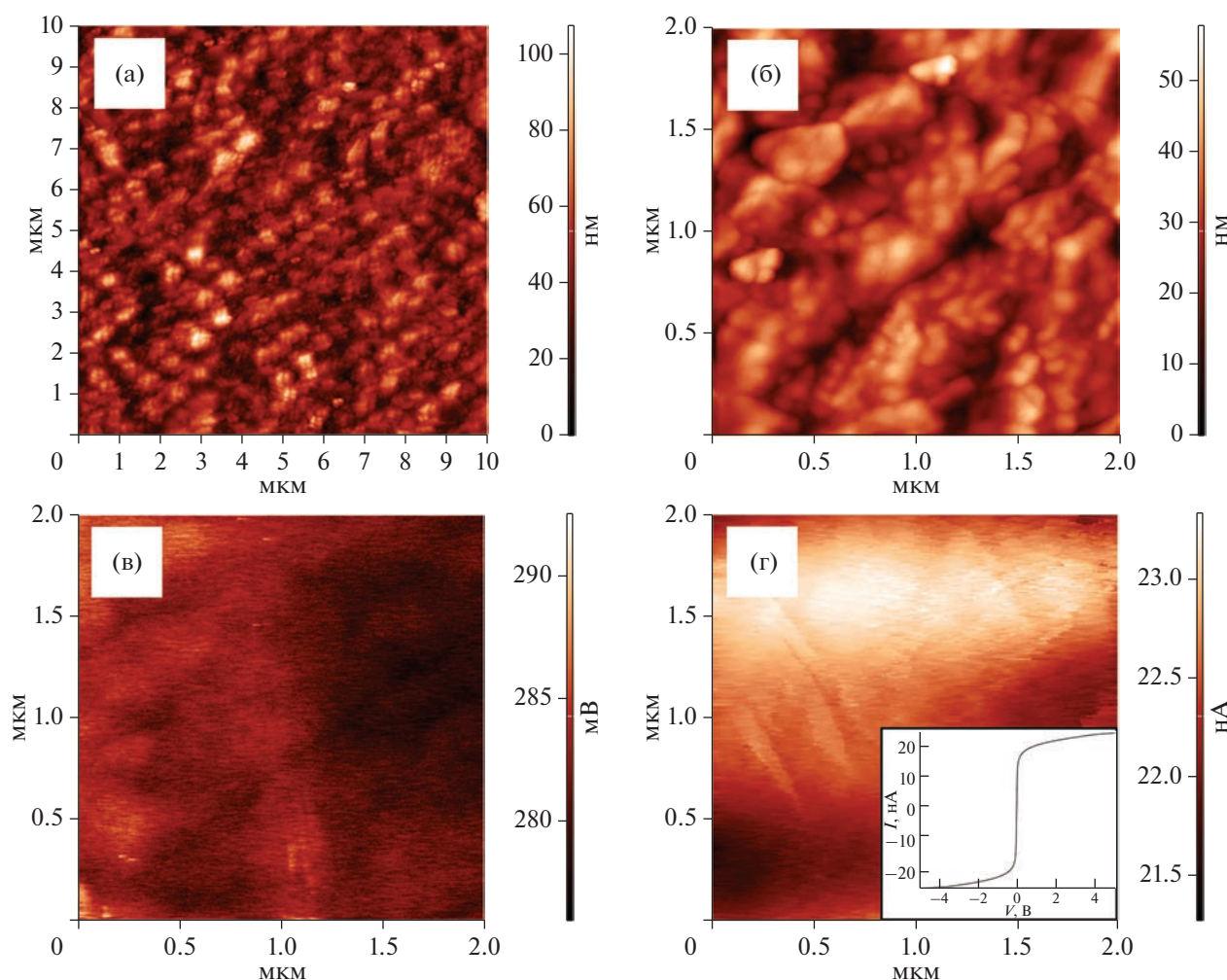


Рис. 6. Результаты АСМ пленки MoS₂ на поверхности отдельного углеродного волокна: а, б — топография, в — карта распределения поверхностного потенциала (по данным КЗСМ), г — карта распределения силы тока по поверхности исследуемого участка (врезка — вольт-амперная характеристика для отдельной точки на поверхности сульфидной пленки).

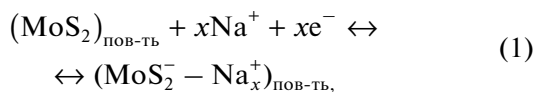
ной пленки (рис. 6г): видно, что на исследованном участке между образцом и зондом течет значительный ток — в среднем 22 нА. Вольт-амперная характеристика материала, записанная с отдельной точки на поверхности сульфидной пленки (рис. 6г, врезка), также свидетельствует о высокой электропроводности образца: на участках, где не наводится нелинейность из-за особенностей конструкции сканирующего зондового микроскопа (при значении силы тока менее 12 нА), наблюдается прямая и резкий рост силы тока от поданного электрического напряжения, что характерно для омического контакта — между двумя материалами с высокой проводимостью. Это хорошо согласуется с литературными данными, согласно которым дисульфид молибдена является полупроводником с высокой электропроводностью, рассматриваемым как возможная альтернатива кремнию в транзисторах [40]. Из результатов сканирования поверх-

ности пленки MoS₂ в режиме КЗСМ также было рассчитано значение работы выхода электрона с поверхности материала, которое составило 4.53 эВ и хорошо согласуется с литературными данными, где величина работы выхода электрона варьируется в диапазоне 4.53–5.50 эВ [41, 42]. Следует отметить, что в нашем случае значение работы выхода электрона совпадает с величиной данного параметра (4.53 эВ) для нанолистов MoS₂, полученных при деламинировании частиц MoS₂ [41].

Далее в рамках трехэлектродной схемы были исследованы электрохимические характеристики полученного гибкого электрода на основе иерархически организованной пленки дисульфида молибдена, выращенной на поверхности углеродной бумаги. Циклические вольтамперограммы для чистой углеродной бумаги и образца с выращенной пленкой MoS₂ (рис. 7а), записанные при скоро-

сти развертки потенциала 200 мВ/с, являются симметричными и имеют форму, стремящуюся к прямоугольной, что характерно для суперконденсатора, накапливающего заряд по принципу двойного электрического слоя. Видно, что во всем исследуемом диапазоне потенциалов (от -0.8 до 0.2 В) материал чистой подложки демонстрирует величину тока примерно на порядок ниже по сравнению с электродом, поверхность которого покрыта пленкой активного материала MoS_2 , что свидетельствует о пренебрежимо малом вкладе подложки в величину общей емкости электрода. Повышение скорости развертки потенциала с 5 до 200 мВ/с при исследовании электрода (рис. 7б) сопровождается увеличением значений токов, а также площади под кривыми, при этом не наблюдается искажений формы вольтамперограмм даже при высоких скоростях сканирования потенциала. Подобное поведение указывает на высокую способность активного материала электрода к накоплению заряда, а также на необходимый уровень кинетических характеристик.

В работах [9, 43] показано, что накопление заряда сульфидом молибдена обусловливается протеканием двух обратимых процессов: физической адсорбцией протонов или катионов металлов из электролита на поверхности межфазной границы MoS_2 -электрод/электролит с образованием двойного электрического слоя (процесс 1), а также хемосорбцией, в ходе которой протоны или катионы металла могут диффундировать в межслоевые пространства MoS_2 , участвуя в окислительно-восстановительных реакциях (процесс 2). Описанные механизмы могут быть представлены в виде следующих схем [44]:



При этом уточняется, что величина вклада двух указанных процессов в общую величину емкости в разных электролитах может существенно различаться [43]. Чаще всего при создании электродных материалов суперконденсаторов на основе дисульфида молибдена в качестве компонентов электролитов используют сульфаты натрия или лития [9, 44, 45], серную кислоту [43, 46], а также гидроксиды и хлориды калия или натрия [47–49]. Тем не менее, несмотря на значительное количество исследований по данному вопросу, данные об оптимальном составе и концентрации электролита существенно разнятся, что также может быть обусловлено различными типами микроструктур, а также фазовым составом исследуемых электродных материалов на основе MoS_2 .

С целью более детального анализа емкостных характеристик сформированного электродного

материала были проведены исследования с помощью гальваностатического заряда–разряда. Все полученные кривые (рис. 7в) характеризуются формой, близкой к треугольной, что свидетельствует о преимущественном вкладе работы двойного электрического слоя в процесс накопления заряда. Расчет величин удельной емкости (C_g) исследуемого электродного материала проводили с использованием кривых разряда согласно уравнению [50]:

$$C_g = (I\Delta t)/m\Delta V, \quad (3)$$

где I – величина постоянного тока, А; Δt – время разряда, с; m – масса активного материала электрода, г; ΔV – изменение потенциала в процессе разряда.

Исходя из полученных данных гальваностатического заряда–разряда было установлено, что увеличение плотности тока от 0.35 до 0.59 А/г приводит к снижению величины C_g от 180.4 до 59.6 Ф/г (рис. 7г). Подобное уменьшение емкости является типичным для электродов суперконденсаторов и связано с тем, что при повышенной плотности тока ионы электролита, участвующие в процессе переноса заряда, не успевают проникать в поры материала и взаимодействуют лишь с ограниченным количеством активных центров на поверхности, тогда как при понижении плотности тока заряженные частицы проникают на большую глубину материала, обеспечивая наиболее эффективное взаимодействие активных центров поверхности с электролитом [6]. Тестирование циклической стабильности электродного материала в течение 2000 циклов при 0.59 А/г (рис. 7д) показало, что величина удельной емкости сохраняется на уровне 89%.

Использование спектроскопии электрохимического импеданса позволило дополнительно изучить функциональные характеристики полученного электродного материала. Представленный на рис. 7е спектр импеданса, записанный в диапазоне частот 100 кГц–0.1 Гц, состоит из двух полуокружностей. Согласно приведенной эквивалентной схеме (рис. 7е, врезка), пересечение годографа с реальной осью координат в области высоких частот соответствует объемному сопротивлению электролита и электрода (R_s). Первая небольшая полуокружность в области высоких частот может относиться к сопротивлению (R_{ct1}) и электрохимической емкости (CPE_1) тонкого пассивирующего слоя, который может формироваться в приповерхностной области электрода в процессе его взаимодействия с электролитом в процессе заряда–разряда активного материала [51]. Вторая полуокружность в диапазоне средних частот отвечает сопротивлению переноса заряда (R_{ct2}) и емкости (CPE_2) двойного электрического слоя MoS_2 -электрода [52]. Линейная компонента полученного спектра импеданса в области низких частот мо-

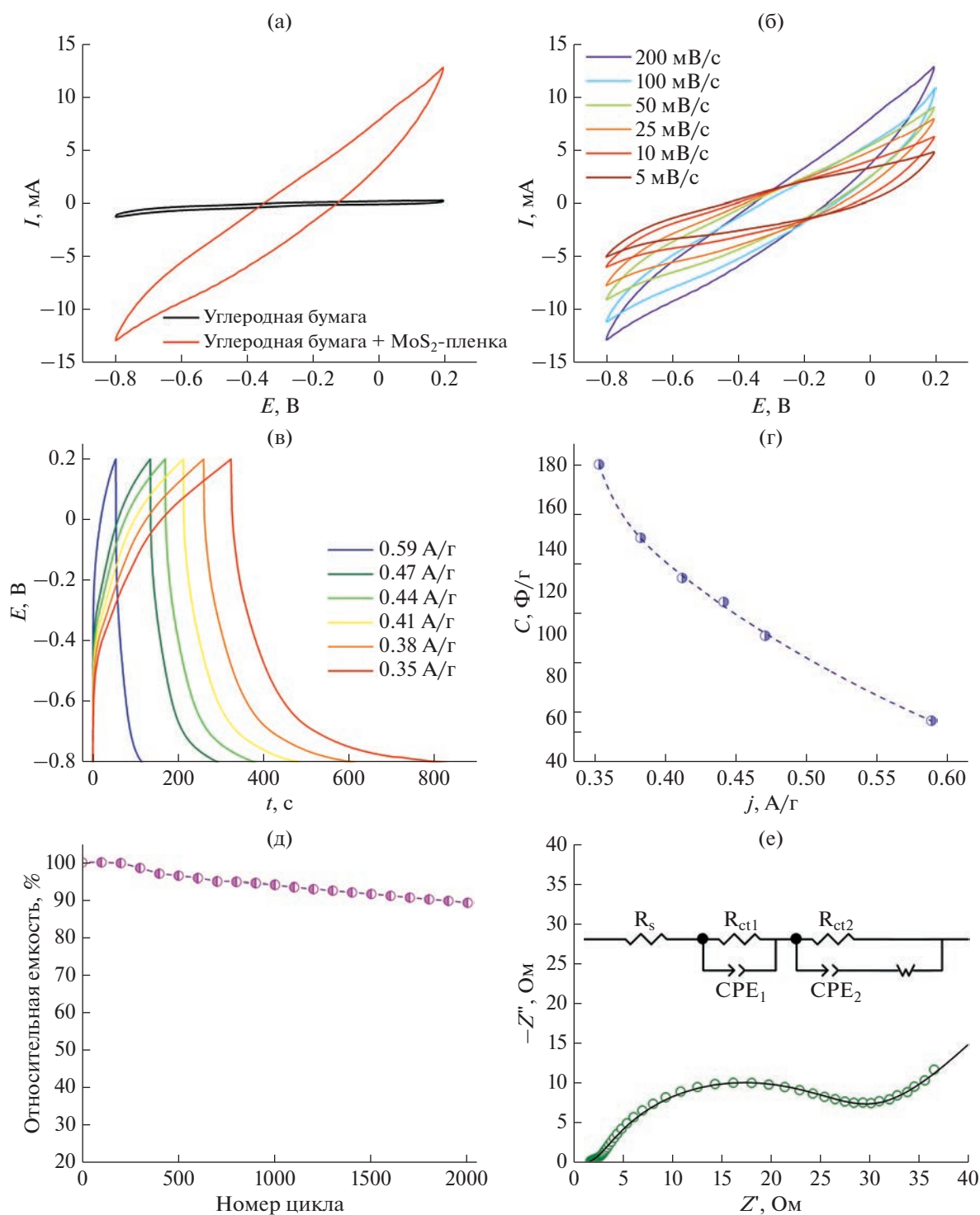


Рис. 7. Результаты электрохимических исследований электрода «углеродная бумага + MoS₂-пленка». а – сравнение циклических вольтамперограмм электрода и чистой углеродной бумаги при скорости развертки потенциала 200 мВ/с, б – циклические вольтамперограммы электрода при различных скоростях развертки потенциала, в – гальваностатические заряд-разрядные кривые электрода при различной плотности тока, г – зависимость величины удельной емкости электрода от удельного тока, д – циклическая стабильность электрода в течение 2000 циклов его заряда-разряда при плотности тока 0.59 А/г, е – спектр электрохимического импеданса электрода и соответствующая ему эквивалентная схема (врезка).

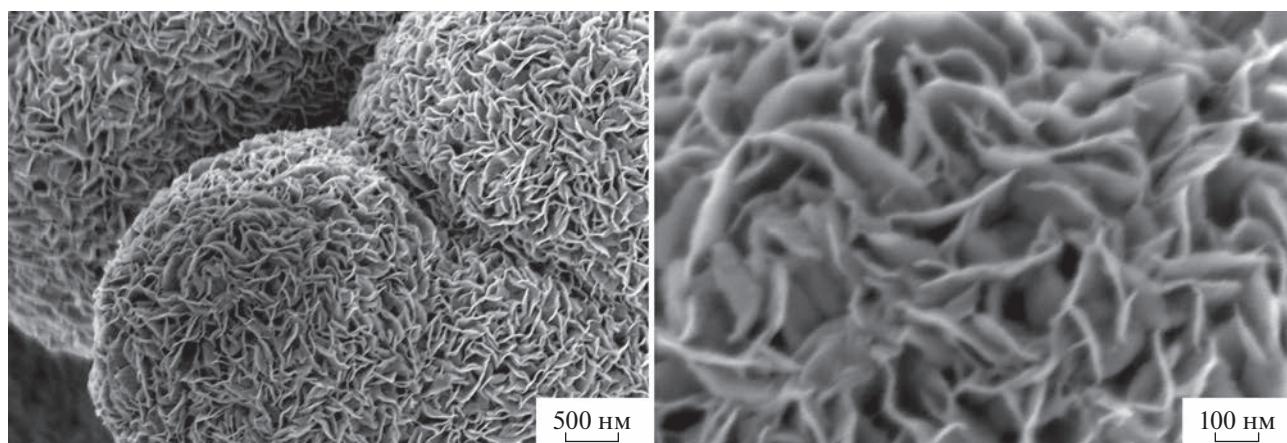


Рис. 8. Микроструктура иерархически организованной пленки MoS_2 на поверхности волокон углеродной бумаги после проведения электрохимических измерений.

жет быть описана импедансом Варбурга, соответствующим процессам диффузии ионов электролита к активным центрам электродного материала.

Таким образом, величины емкости пленки MoS_2 , выращенной на поверхности углеродной бумаги, в целом соответствуют значениям, представленным в работах по созданию электродов суперконденсаторов на основе аналогичных материалов [6, 53, 54]. При этом сформированный в настоящей работе электрод продемонстрировал высокую циклическую стабильность, что является важным фактором при разработке надежных устройств с длительным сроком эксплуатации. Кроме того, в ходе исследования было показано, что предложенная методика гидротермального синтеза дает возможность эффективного формирования соответствующих электродных наноструктур без необходимости использования дополнительных связующих при создании перспективных компонентов гибких суперконденсаторов планарного типа.

Микроструктура исследуемого композитного электрода была изучена после проведения электрохимических измерений для оценки степени трансформации структуры пленки дисульфида молибдена. Как видно из микрофотографий (рис. 8), микроструктурные характеристики пленки MoS_2 не претерпели существенных изменений по сравнению с исходным состоянием. Так, как и до проведения электрохимических измерений, материал состоит из иерархически организованных нанолистов толщиной менее 10 нм. Каких-либо дефектов в виде образований, отличающихся по дисперсности и микроструктуре от основного материала сульфидной пленки, обнаружено не было. Таким образом, полученный композитный электрод продемонстрировал достаточно высокую эффективность и стабильность микроструктуры в выбранных условиях электрохимических измерений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен процесс формирования иерархически организованных пленок MoS_2 на поверхности подложек различной природы гидротермальным методом и проведена оценка электрохимических характеристик сформированных гетероструктур в качестве компонентов гибких суперконденсаторов. По данным РФА пленок MoS_2 , сформированных на поверхности стеклянных подложек, повышение температуры гидротермального синтеза с 200 до 220°C приводит к переходу от гибридной структуры $1\text{T}@2\text{H}-\text{MoS}_2$ к гексагональной фазе $2\text{H}-\text{MoS}_2$ при постепенном уменьшении доли метастабильной 1T -модификации, что, вероятно, связано с уменьшением толщины нанолистов дисульфида молибдена. Определено, что материалы состоят из структурных элементов разного типа — наблюдается плотный сплошной слой из сферических наночастиц со средним размером около 70 нм, на поверхности которого расположены иерархически организованные сферические агломераты двух типов (сферические диаметром 1–2 мкм и более крупные размером около 4 мкм), состоящие из нанолистов дисульфида молибдена толщиной менее 10 нм. Установлено, что на поверхности практически каждого крупного иерархически организованного агломерата присутствует один или несколько огранных кристаллов размером 1–5 мкм. При повышении температуры синтеза с 200 до 220°C увеличивается количество сферических иерархически организованных агломератов первого типа (меньшего размера). По данным РФА, на поверхности углеродной бумаги при 220°C в течение 2 ч в отличие от материалов на стеклянных подложках формируется пленка метастабильной димеризованной фазы $1\text{T}'-\text{MoS}_2$. Результаты РЭМ свидетельствуют, что на поверхности углеродных волокон (толщиной 7–10 мкм), из которых состоит углеродная бумага, сформировалась оболочка из

дисульфида молибдена толщиной около 1.5 мкм, состоящая из иерархически организованных наноллистов толщиной менее 10 нм. На поверхности пленки наблюдаются сферические агломераты из упорядоченных аналогичным образом наноллистов MoS₂, что является характерным для фазы 1T'-MoS₂. При построении карт распределения элементов по поверхности материала определено, что молибден и сера равномерно распределены по поверхности углеродных волокон, что дополнительно свидетельствует об однородной микроструктуре сформированной иерархически организованный пленки дисульфида молибдена. По данным атомно-силовой микроскопии отдельного модифицированного углеродного волокна, пленка MoS₂ состоит из сферических агломератов размером 500–900 нм и характеризуется достаточно равномерной морфологией — на площади 100 мкм² средняя квадратическая шероховатость составляет всего 13 нм. Из результатов сканирования поверхности пленки MoS₂ в режиме КЗСМ также было рассчитано значение работы выхода электрона с поверхности материала, которое составило 4.53 эВ. В рамках трехэлектродной схемы были исследованы электрохимические характеристики полученного гибкого электрода на основе иерархически организованной пленки дисульфида молибдена, выращенной на поверхности углеродной бумаги. В результате было установлено, что при плотности тока 0.35 А/г удельная емкость материала составляет 180.4 Ф/г. Тестирование циклической стабильности электродного материала в течение 2000 циклов показало, что величина удельной емкости сохраняется на уровне 89%. Функциональные характеристики полученного электродного материала также были изучены с помощью импедансной спектроскопии в диапазоне частот 100 кГц–0.1 Гц. С помощью РЭМ показано, что во время электрохимических измерений микроструктурные характеристики пленки MoS₂ не претерпели существенных изменений по сравнению с исходным состоянием. Таким образом, предложенный подход является перспективным для изготовления эффективных иерархически организованных электродов гибких суперконденсаторов на основе MoS₂.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования методами РФА и РЭМ выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun B., Long Y.-Z., Chen Z.-J. et al. // J. Mater. Chem. C 2014. V. 2. № 7. P. 1209.
<https://doi.org/10.1039/C3TC31680G>
2. Gillan L., Hiltunen J., Behfar M.H. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2022. V. 61. P. SE0804.
<https://doi.org/10.35848/1347-4065/ac586f>
3. Mohan M., Shetti N.P., Aminabhavi T.M. // Mater. Today Chem. 2023. V. 27. P. 101333.
<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101333>
4. Wei S., Zhou R., Wang G. // ACS Omega. 2019. V. 4. № 14. P. 15780.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01058>
5. He X., Zhang X. // J. Energy Storage. 2022. V. 56. P. 106023.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2022.106023>
6. Thangappan R., Kalaiselvam S., Elayaperumal A. et al. // Dalt. Trans. 2016. V. 45. № 6. P. 2637.
<https://doi.org/10.1039/C5DT04832J>
7. Riaz A., Sarker M.R., Saad M.H.M. et al. // Sensors. 2021. V. 21. № 15. P. 5041.
<https://doi.org/10.3390/s21155041>
8. Saraf M., Natarajan K., Mobin S.M. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 19. P. 16588.
<https://doi.org/10.1021/acsaami.8b04540>
9. Karade S.S., Dubal D.P., Sankapal B.R. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 45. P. 39159.
<https://doi.org/10.1039/C6RA04441G>
10. Zhang Y.-Z., Wang Y., Cheng T. et al. // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 48. № 12. P. 3229.
<https://doi.org/10.1039/C7CS00819H>
11. Dubal D.P., Kim J.G., Kim Y. et al. // Energy Technol. 2014. V. 2. № 4. P. 325.
<https://doi.org/10.1002/ente.201300144>
12. Chalangar E., Björk E.M., Pettersson H. // Sci. Rep. 2022. V. 12. № 1. P. 11843.
<https://doi.org/10.1038/s41598-022-15771-w>
13. Joseph N., Shafi P.M., Bose A.C. // Energy Fuels. 2020. V. 34. № 6. P. 6558.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00430>
14. Guo C., Pan J., Li H. et al. // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. № 41. P. 10855.
<https://doi.org/10.1039/C7TC03749J>
15. Quilty C.D., Housel L.M., Bock D.C. et al. // ACS Appl. Energy Mater. 2019. V. 2. № 10. P. 7635.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01538>
16. Acerce M., Voiry D., Chhowalla M. // Nat. Nanotechnol. 2015. V. 10. № 4. P. 313.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2015.40>
17. Krishnan U., Kaur M., Singh K. et al. // Superlattices Microstruct. 2019. V. 128. P. 274.
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2019.02.005>
18. Gupta D., Chauhan V., Kumar R. // Inorg. Chem. Commun. 2022. V. 144. P. 109848.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109848>
19. Tao J., Chai J., Lu X. et al. // Nanoscale. 2015. V. 7. № 6. P. 2497.
<https://doi.org/10.1039/C4NR06411A>
20. Taherkhani A., Shahbazi M. // Mater. Today Commun. 2023. V. 34. P. 105092.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105092>

21. *Serpini E., Rota A., Ballestrazzi A. et al.* // Surf. Coat-ings Technol. 2017. V. 319. P. 345.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.04.006>
22. *Cho Y.J., Sim Y., Lee J.-H. et al.* // Curr. Appl. Phys. 2023. V. 45. P. 99.
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2022.11.008>
23. *Seravalli L., Bosi M.* // Materials (Basel). 2021. V. 14. № 24. P. 7590.
<https://doi.org/10.3390/ma14247590>
24. *Aspiotis N., Morgan K., März B. et al.* // npj 2D Mater. Appl. 2023. V. 7. № 1. P. 18.
<https://doi.org/10.1038/s41699-023-00379-z>
25. *Cho A.-J., Ryu S.H., Yim J.G. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2022. V. 10. № 18. P. 7031.
<https://doi.org/10.1039/D2TC01156E>
26. *Duraisamy S., Ganguly A., Sharma P.K. et al.* // ACS Appl. Nano Mater. 2021. V. 4. № 3. P. 2642.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.0c03274>
27. *Askari M.B., Kalourazi A.F., Seifi M. et al.* // Optik (Stuttg). 2018. V. 174. P. 154.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.08.035>
28. *Du H., Liu D., Li M. et al.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 97. P. 79724.
<https://doi.org/10.1039/C5RA08424E>
29. *Li J., Listwan A., Liang J. et al.* // Chem. Eng. J. 2021. V. 422. P. 130100.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130100>
30. *Simonenko T.L., Bocharova V.A., Simonenko N.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 459.
<https://doi.org/10.1134/S003602362004018X>
31. *Simonenko T.L., Bocharova V.A., Gorobtsov P.Y. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1304
<https://doi.org/10.1134/S0036023620090181>
32. *Simonenko T.L., Bocharova V.A., Simonenko N.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 12. P. 1779.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621120160>
33. *Simonenko T.L., Bocharova V.A., Simonenko N.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 11. P. 1633.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621110176>
34. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al.* // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 15. P. 22401.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.252>
35. *Zhao W., Liu X., Yang X. et al.* // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 6. P. 1124.
<https://doi.org/10.3390/nano10061124>
36. *Qiu X., Zhang T., Dai Z. et al.* // Ionics (Kiel). 2022. V. 28. № 2. P. 939.
<https://doi.org/10.1007/s11581-021-04379-1>
37. *Fan H., Wu R., Liu H. et al.* // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. № 14. P. 10302.
<https://doi.org/10.1007/s10853-018-2266-8>
38. *Yan J., Huang Y., Zhang X. et al.* // Nano-Micro Lett. 2021. V. 13. № 1. P. 114.
<https://doi.org/10.1007/s40820-021-00646-y>
39. *Chen Y.-L., Tsai C.-H., Chen M.-Y. et al.* // Materials (Basel). 2018. V. 11. № 12. P. 2587.
<https://doi.org/10.3390/ma11122587>
40. *Samy O., Zeng S., Birowosuto M.D. et al.* // Crystals. 2021. V. 11. № 4. P. 355.
<https://doi.org/10.3390/cryst11040355>
41. *Shakya J., Kumar S., Kanjilal D. et al.* // Sci. Rep. 2017. V. 7. № 1. P. 9576.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-09916-5>
42. *Zhou P., Song X., Yan X. et al.* // Nanotechnology. 2016. V. 27. № 34. P. 344002.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/34/344002>
43. *Priya S., Mandal D., Chowdhury A. et al.* // Nanoscale Adv. 2023. V. 5. № 4. P. 1172.
<https://doi.org/10.1039/D2NA00807F>
44. *Ranjan B., Sharma G.K., Kaur D.* // Appl. Phys. Lett. 2021. V. 118. № 22.
<https://doi.org/10.1063/5.0048272>
45. *Ali G.A.M., Thalji M.R., Soh W.C. et al.* // J. Solid State Electrochem. 2020. V. 24. № 1. P. 25.
<https://doi.org/10.1007/s10008-019-04449-5>
46. *Chen W., Gu J., Liu Q. et al.* // Nat. Nanotechnol. 2022. V. 17. № 2. P. 153.
<https://doi.org/10.1038/s41565-021-01020-0>
47. *Zhou R., Wei S., Liu Y. et al.* // Sci. Rep. 2019. V. 9. № 1. P. 3980.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-40672-w>
48. *Kumar S., Kumar V., Devi R. et al.* // Adv. Mater. Sci. Eng. 2022. V. 2022. P. 1.
<https://doi.org/10.1155/2022/1288623>
49. *Manuraj M., Kavya Nair K.V., Unni K.N.N. et al.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 819. P. 152963.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152963>
50. *Dhas S.D., Maldar P.S., Patil M.D. et al.* // Vacuum. 2020. V. 181. P. 109646.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109646>
51. *Quan T., Härk E., Xu Y. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 3. P. 3979.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c19506>
52. *Yu X., Du R., Li B. et al.* // Appl. Catal. B Environ. 2016. V. 182. P. 504.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.003>
53. *Zhang F., Tang Y., Liu H. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 7. P. 4691.
<https://doi.org/10.1021/acsami.5b11705>
54. *Tobis M., Sroka S., Frąckowiak E.* // Front. Energy Res. 2021. V. 9.
<https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.647878>