

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546+549.325.2

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ИЕРАРХИЧЕСКИ  
ОРГАНИЗОВАННОГО  $\text{MoS}_2$  И ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК  
НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2024 г. Т. Л. Симоненко<sup>a, \*</sup>, Н. П. Симоненко<sup>a</sup>, А. А. Землянухин<sup>b</sup>,  
Ф. Ю. Горобцов<sup>a</sup>, Е. П. Симоненко<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

\*e-mail: egorova.offver@mail.ru

Поступила в редакцию 06.09.2024 г.

После доработки 23.09.2024 г.

Принята к публикации 23.09.2024 г.

Показано влияние условий гидротермального синтеза на кристаллическую структуру и морфологию частиц  $\text{MoS}_2$ . Согласно результатам синхронного термического анализа, при концентрации катионов молибдена 0.05 моль/л рост длительности гидротермальной обработки приводит к уменьшению суммарной потери массы ( $\Delta m$ ), а увеличение  $c(\text{Mo})$  – к существенному росту этой величины. Определена зависимость положения максимума экзоэффекта, относящегося к окислению  $\text{MoS}_2$  с образованием  $\text{MoO}_3$ , от условий синтеза. По данным рентгенофазового анализа, при минимальных значениях концентрации Mo и времени термообработки образуется фаза 1T- $\text{MoS}_2$ . Увеличение длительности термообработки приводит к трансформации 1T-фазы в 2H- $\text{MoS}_2$ . При увеличении  $c(\text{Mo})$  2H-фаза переходит в 1T- $\text{MoS}_2$  и далее в 1T/2H- $\text{MoS}_2$ . Трансформация структуры  $\text{MoS}_2$  также изучена с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. Из результатов растровой электронной микроскопии (РЭМ) следует, что все образцы представляют собой цветкоподобные (flower-like) наноструктуры, состоящие из изогнутых нанолистов. По данным просвечивающей электронной микроскопии, после деламинации частиц дисульфида молибдена формируются отдельные нанолисты протяженностью 50–500 нм. Микроструктура полученной пленки  $\text{MoS}_2$  изучена с помощью РЭМ и атомно-силовой микроскопии. Анализ поверхности пленки методом Кельвин-зондовой силовой микроскопии показал, что материал обладает высокой электропроводностью, рассчитано также значение работы выхода электрона с поверхности пленки.

**Ключевые слова:** гидротермальный синтез, дисульфид молибдена, нанолисты, иерархические структуры, пленки, метод вращения подложки, электрод, суперконденсатор

**DOI:** 10.31857/S0044457X24120035, **EDN:** IXKTME

ВВЕДЕНИЕ

В ходе стремительного развития микроэлектроники габариты современных устройств становятся все меньше, в то время как их потребность в электроэнергии (в том числе длительной автономной работе) возрастает, что обуславливает повышенный спрос на эффективные системы хранения энергии, способные поддерживать высокую плотность мощности, а также обеспечивать высокие скорости заряда при сохранении компактных размеров [1, 2]. Решением обозначенной проблемы могут стать суперконденсаторы – устройства, занимающие промежуточное положение между традиционными (электроли-

тическими) конденсаторами и литий-ионными аккумуляторами, демонстрирующие повышенные значения плотности энергии по сравнению с первым типом устройств и более высокие величины удельной мощности по сравнению со вторым типом. В качестве дополнительных преимуществ суперконденсаторов стоит отметить высокую кулоновскую эффективность (85–98%), скорость заряда–разряда (от нескольких секунд до нескольких минут), длительный срок эксплуатации (до 500 000 рабочих циклов), а также широкий диапазон рабочих температур с сохранением заявленной величины удельной емкости (от  $-50$  до  $50^\circ\text{C}$ ) [3]. В последние годы наблю-

дается устойчивая тенденция к миниатюризации указанных устройств хранения энергии с целью создания микросуперконденсаторов [4, 5], что может способствовать дополнительному развитию портативной электроники, в том числе гибкой и носимой [6–8], решив проблему поиска компромисса между массой, размерами и мощностью устройства [9, 10]. Несмотря на значительные успехи в данной области, на сегодняшний день поиск и создание электродных материалов суперконденсаторов являются актуальной задачей электрохимического материаловедения в связи с важностью данного компонента с точки зрения рабочих характеристик всего устройства в целом [11, 12]. Так, эффективные электроды суперконденсаторов должны обладать высокой электропроводностью, высокой удельной площадью поверхности, окислительной стойкостью, термической и химической стабильностью, а также смачиваемостью выбранным типом электролита. Токсичность и стоимость разрабатываемых электродных материалов также должны приниматься во внимание [13, 14].

Интерес исследователей к использованию слоистых материалов в качестве перспективных электродов устройств хранения энергии неуклонно возрастает, отражаясь в ежегодно растущем количестве публикаций на данную тему [15]. В первую очередь это связано с тем, что при деламинации подобных материалов и формировании одно- или малослойных структур на их основе, толщина которых может лежать в субнанометровом диапазоне, проявляются необычные (существенно отличающиеся от свойств исходных объемных материалов) физико-химические свойства. В частности, изменяются их электронные свойства (ширина запрещенной зоны, подвижность и концентрация носителей заряда), значительно возрастает удельная площадь поверхности, обеспечивая наличие большего количества активных центров для взаимодействия с различными катионами, например с литием и натрием, а также протекание окислительно-восстановительных реакций; сокращается путь электропереноса и диффузии ионов, способствуя высокой плотности мощности батарей и суперконденсаторов на основе таких 2D-материалов [15–17].

Среди широкого спектра слоистых материалов необходимо выделить класс дихалькогенидов пе-

реходных металлов (с общей структурной формулой  $MX_2$ , где  $M$  – слой переходного металла, расположенный между двумя слоями атомов халькогена  $X$ ), из которых MoS<sub>2</sub>, MoSeX<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> и WSeX<sub>2</sub> являются наиболее востребованными с точки зрения устройств накопления энергии [18]. Данные соединения имеют три основных структурных политипа: 1T, 2H и 3R, где буквы T, H и R означают тригональную, гексагональную и ромбодиэдральную кристаллические структуры соответственно, а числа 1, 2 и 3 отвечают количеству MoS<sub>2</sub>-слоев в элементарной кристаллической решетке. В случае 2H- и 3R-политипов металл имеет тригональную призматическую координацию, а сами структуры характеризуются полупроводниковым типом проводимости. В отличие от них 1T-структура не встречается в природе и демонстрирует металлическую проводимость, а атомы металла в ней находятся в тригональной антипризматической координации [18]. Как было отмечено выше, процесс расслаивания дисульфида молибдена дает возможность изменять его зонную структуру (смещать границы валентной зоны и зоны проводимости), превращая исходный непрямозонный полупроводник MoS<sub>2</sub> (ширина запрещенной зоны  $E_g$  составляет  $\sim 1.29$  эВ) в прямозонный ( $E_g \sim 1.8$ – $1.9$  эВ) при переходе к монослоям [15, 19]. Кроме того, монослои дисульфида молибдена характеризуются высокой подвижностью носителей заряда ( $\sim 700 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ), значительным поглощением излучения ( $10^7 \text{ м}^{-1}$  в видимом диапазоне) [15], а также демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию, что делает указанные материалы перспективными кандидатами на роль функциональных компонентов устройств микро- и оптоэлектроники, в частности, солнечных элементов [20], фотодетекторов [21], светодиодов [22] и фототранзисторов [23].

В настоящее время для получения наиболее практически значимых кристаллических 1T- и 2H-фаз дисульфида молибдена существует ряд подходов как “сверху вниз”, так и “снизу вверх”. К первой группе относятся методы механического расслоения (чаще всего с использованием скотча [24]), химической жидкофазной деламинации [18], а также измельчение с помощью шаровой мельницы [25], ко второй – наиболее востребованные гидро- [26] и сольватермальный [27] методы, а также газофазные мето-

дики синтеза: химическое осаждение из газовой фазы [28], атомно-слоевое осаждение [29], осаждение металлоорганических соединений из газообразной фазы [30]. В рамках данной работы предлагается комбинировать преимущества гидротермального метода, а также метода химической деламинации при получении анизотропных наноструктур дисульфида молибдена. К преимуществам гидротермального синтеза можно отнести высокую воспроизводимость метода, возможность формировать различные типы наноматериалов, а также задавать требуемую кристаллическую структуру и степень микроструктурной самоорганизации целевого продукта за счет варьирования параметров синтеза [31–33]. Жидкофазная деламинация представляет собой удобный метод, позволяющий за относительно короткое время осуществлять расслоение исходных слоистых материалов при формировании одно- или малослойных наноструктур  $\text{MoS}_2$  с достаточ- но высокой производительностью [34, 35].

Цель настоящей работы – изучение влияния условий гидротермального синтеза на кристаллическую структуру, морфологию и характер самоорганизации частиц  $\text{MoS}_2$ , а также разработка эффективного подхода к их деламинации для формирования устойчивых дисперсных систем на основе анизотропных наноструктур дисульфида молибдена. Дополнительно была рассмотрена возможность применения полученных дисперсий для нанесения пленок  $\text{MoS}_2$  с применением метода вращения подложки.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение нанопорошков дисульфида молибдена проводили в гидротермальных условиях. На первом этапе были приготовлены водные реакционные системы (табл. 1) на основе парамолибдата аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  и тиомочевины  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ , каждую из которых объемом 12 мл

загружали в стальной автоклав с тefлоновой вставкой (объем 25 мл) для проведения гидротермального синтеза целевого продукта при температуре 220°C (скорость нагрева 2.5 град/мин), при этом длительность термообработки варьировалась от 2 до 6 ч, а концентрация катионов молибдена – от 0.05 до 0.40 моль/л. После этого образовавшийся осадок отделяли и несколько раз промывали дистиллированной водой путем циклического центрифугирования, а затем сушили в режиме конвекции при температуре 50°C в течение 3.5 ч.

Термическое поведение нанопорошков дисульфида молибдена, сформировавшихся в процессе синтеза, исследовали с помощью синхронного термического анализа в ходе нагрева в диапазоне температур 25–700°C (со скоростью 10 град/мин) в потоке сухого воздуха (250 мл/мин) с использованием термоанализатора SDT Q-600.

Кристаллическую структуру полученных образцов изучали с помощью рентгенофазового анализа в диапазоне углов 20°–80° на дифрактометре Bruker D8 Advance с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , Ni-фильтр,  $E = 40 \text{ кэВ}$ ,  $I = 40 \text{ мА}$ ) и разрешением 0.02°, время накопления сигнала в точке 0.3 с.

Спектры комбинационного рассеяния полученных нанопорошков были записаны с использованием конфокального рамановского микроскопа Confotec NR500. SOL Instruments (длина волны излучения лазера 532 нм, микрообъектив 40 × NA-0.75). С целью предотвращения окисления анализируемых образцов  $\text{MoS}_2$  при локальном повышении температуры под воздействием лазерного излучения мощность лазера при съемке образцов не превышала 1 мВт.

Для получения устойчивой дисперсной системы был выбран образец 5, характеризующийся оптимальным соотношением микроструктурных свойств и производительности используемой ме-

Таблица 1. Условия проведения гидротермального синтеза  $\text{MoS}_2$

Параметр	№ образца					
	1	2	3	4	5	6
$c(\text{Mo})$ , моль/л	0.05	0.05	0.05	0.1	0.2	0.4
$c((\text{NH}_2)_2\text{CS})$ , моль/л	0.5	0.5	0.5	1	2	4
Длительность, ч	2	4	6	6	6	6

тодики синтеза. С этой целью была проведена жидкофазная деламинация указанного материала. В качестве дисперсионной среды использовали смесь дистиллированной воды и диметилсульфоксида ( $\varphi = 10\%$ ), где диспергировали необходимую массу образца для достижения концентрации частиц твердой фазы  $\sim 5$  мас. %. Процесс деламинации проводили в течение 40 мин путем ультразвуковой (УЗ) обработки с помощью УЗ-установки ИЛ100-6/1 (рабочая мощность 315 Вт), оснащенной погружным титановым волноводом диаметром 25 мм. После этого с помощью циклического центрифугирования отделяли твердую фазу, промывали материал этиловым спиртом, а затем диспергировали его в среде н-пропанола. Полученную дисперсную систему использовали для нанесения соответствующей пленки на поверхность стеклянной подложки с помощью метода вращения подложки.

Микроструктурные особенности полученных материалов были изучены с помощью растровой (двулучевой растровый электронно-ионный микроскоп FIB-SEM Tescan Amber, ускоряющее напряжение 2 кВ) и просвечивающей электронной микроскопии (просвечивающий электронный микроскоп Jeol Jem-1011 с цифровой фотокамерой ORIUS SC1000W; ускоряющее напряжение 80 кВ).

Морфологию поверхности пленки дисульфида молибдена, нанесенной на предметное стекло методом вращения подложки, изучали методом атомно-силовой микроскопии с помощью микроскопа Solver PRO-M (NT-MDT, Зеленоград,

Россия) в полуконтактном режиме. С применением двухпроходной Кельвин-зондовой силовой микроскопии были построены карты распределения поверхностного потенциала по поверхности сульфидной пленки, а также рассчитано значение работы выхода электрона с поверхности материала. Все измерения проводили на воздухе с использованием зонда серии ETALON с проводящим покрытием на основе W<sub>2</sub>C (ScanSens, Bremen, Germany) с радиусом скругления острия  $<35$  нм, резонансная частота составляла 210 кГц.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные порошки MoS<sub>2</sub> на первом этапе были изучены с помощью синхронного термического анализа. Из кривых ТГА (рис. 1а) видно, что при нагревании порошков в диапазоне температур 25–700°C в токе воздуха все они характеризуются однотипным поведением: имеется пять ступеней потери массы в температурных интервалах 25–200, 200–300, 300–400, 400–450 и 450–700°C, положение которых несколько смещается в зависимости от условий синтеза материалов. Первая ступень потери массы связана с удалением остаточного растворителя и сорбированных атмосферных газов с поверхности порошков. Наименьшая величина  $\Delta m$  в данном температурном интервале относится к образцу 3 (2.2%), полученному при максимальной длительности гидротермальной обработки (6 ч) и минимальной концентрации катионов молибдена (0.05 моль/л). Образец 5 характеризуется наибольшей потерей массы в области 25–200°C (6.2%). Вторая (3–8%) и

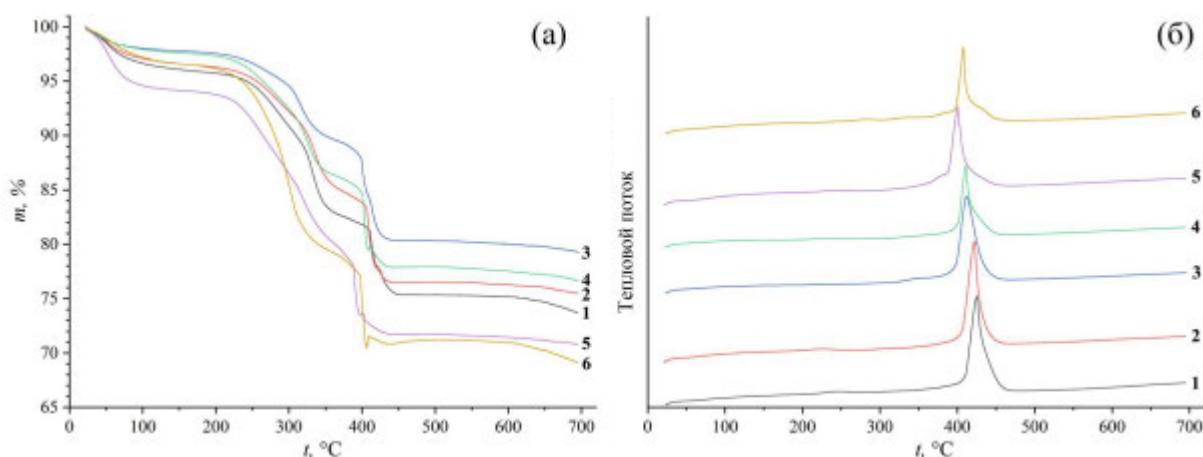
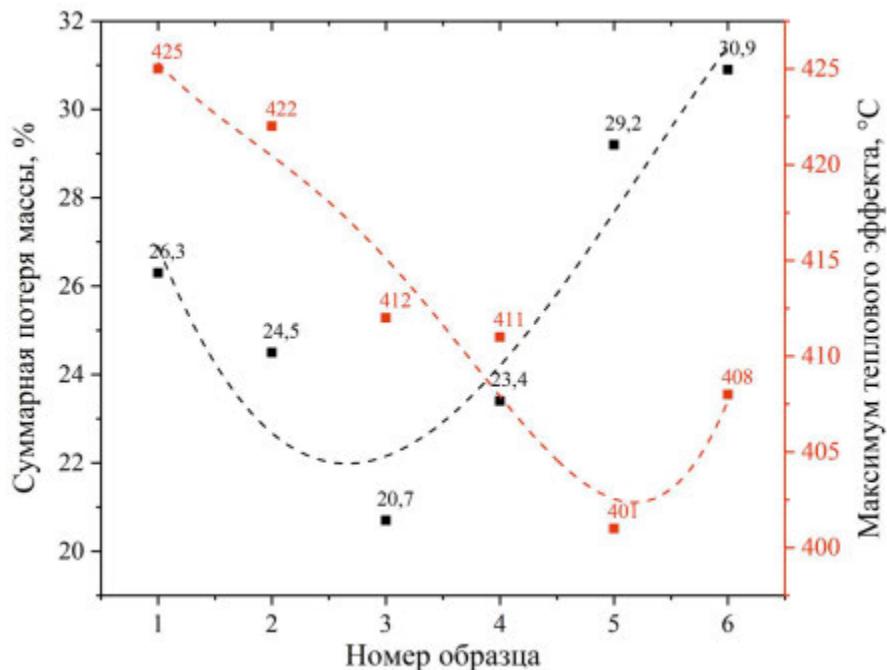


Рис. 1. Результаты синхронного термического анализа полученных порошков MoS<sub>2</sub> ((а) – ТГА, (б) – ДСК); нумерацию образцов см. в табл. 1.

третья (6–9%) ступени потери массы, вероятно, связаны с удалением функциональных групп, болееочно связанных с поверхностью сульфидных частиц. В интервале 400–450°C для всех образцов наблюдается резкое уменьшение массы (на 6–8%), сопровождаемое интенсивным выделением энергии (рис. 1б), что связано с окислением дисульфида молибдена и образованием MoO<sub>3</sub>. Такое термическое поведение исследуемых порошков хорошо согласуется с литературой [36] и косвенно подтверждает образование MoS<sub>2</sub> в выбранных условиях гидротермального синтеза. Для образца 6, полученного с использованием наиболее концентрированного раствора реагентов, при дальнейшем нагревании вплоть до 510°C наблюдается прирост массы на 0.4%, свидетельствующий о продолжении процесса окисления катионов молибдена, что проявляется и в появлении плача на соответствующем тепловом эффекте. По-видимому, при нагревании данного порошка в области 400–450°C формируется композит MoO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>, а процесс окисления материала завершается при более высоких температурах. Подобное поведение дисульфида молибдена наблюдалось и авторами работы [37], хотя прирост массы на кривой ТГА в их случае начинался при 300°C, а завершался при более вы-

сокой температуре (~550°C), что может объясняться более низкой температурой (200°C) или более длительным процессом гидротермального синтеза (21 ч), а также отличающимся составом реакционной системы (использование в качестве источника молибдена Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O и добавление лимонной кислоты). Сравнительный анализ полученных результатов ТГА/ДСК позволил установить зависимость суммарной потери массы и положения максимума экзотермического эффекта, связанного с окислением MoS<sub>2</sub>, от условий синтеза (рис. 2). Как видно из рисунка, при концентрации катионов молибдена 0.05 моль/л рост длительности гидротермальной обработки реакционной системы с 2 до 6 ч приводит к уменьшению суммарной потери массы с 26.3 до 20.7%, что может свидетельствовать о снижении количества поверхностных функциональных групп, сорбированных на поверхности материала атмосферных газов и остаточного растворителя. Подобные изменения также могут быть следствием формирования материалов с более развитой поверхностью при уменьшении длительности гидротермальной обработки. Увеличение же концентрации катионов молибдена в составе реакционной системы в 8 раз (с 0.05 до 0.40 моль/л) при сохранении условий гидротер-



**Рис. 2.** Величина суммарной потери массы и положение максимума экзотермического эффекта, связанного с окислением MoS<sub>2</sub>, для образцов, полученных при разных условиях синтеза; нумерацию образцов см. в табл. 1.

мальной обработки (220°C, 6 ч), напротив, приводит к существенному росту значения суммарной потери массы с 20.7 до 30.9%. Таким образом, рост длительности гидротермальной обработки и концентрации парамолибдата аммония, вероятно, имеет противоположное влияние на концентрацию поверхностных функциональных групп, а также на микроструктуру и сорбционную активность формируемого дисульфида молибдена. В результате минимальное значение суммарной потери массы имеет место при нагревании образца 3. При рассмотрении положения максимума экзоэффекта, относящегося к окислению MoS<sub>2</sub> с образованием MoO<sub>3</sub>, также можно наблюдать нелинейную зависимость с минимумом для образца 5, характеризующегося максимальной потерей массы на первой ступени (в области температур 25–200°C). Так, с ростом длительности гидротермальной обработки реакционной системы с 2 до 6 ч и повышением концентрации катионов молибдена с 0.05 до 0.20 моль/л максимум соответствующего теплового эффекта смещается в область более низких температур (с 425 до 401°C). Повышение концентрации молибдена до 0.40 моль/л (образец 6), как видно из рисунка, приводит к смещению максимума экзоэффекта в область более высоких температур (до 408°C). Таким образом, при варьировании указанных условий синтеза можно в достаточно широком диапазоне варьировать термическую устойчивость формируемого дисульфида молибдена.

Кристаллическая структура полученных порошков была изучена методом рентгенофазового анализа, в результате обнаружена ее наглядная зависимость от условий гидротермального синтеза (рис. 3). Как видно из рентгенограмм, на фазовый состав продукта влияют как условия гидротермальной обработки реакционной системы (длительность процесса), так и концентрация парамолибдата аммония. В частности, для образца 1, полученного при минимальной концентрации катионов молибдена (0.05 моль/л) и наименьшей длительности термообработки (2 ч), наблюдается набор рефлексов, расположенных по оси 2θ при 9.6°, 18.3°, 33.2° и 57.7°, которые соответствуют кристаллографическим плоскостям (002), (004), (100) и (110) фазы 1T-MoS<sub>2</sub>. Малоинтенсивный рефлекс около 29.0°, вероятно, также относится к указанной фазе [38]. Увеличение длительности гидротермальной обработ-

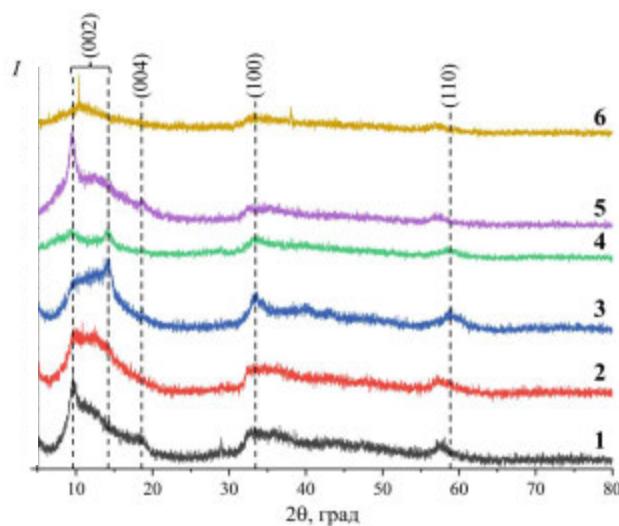


Рис. 3. Рентгенограммы полученных порошков MoS<sub>2</sub>; нумерацию образцов см. в табл. 1.

ки до 4 ч (образец 2) и 6 ч (образец 3) приводит к постепенной трансформации 1T-фазы с образованием гексагональной фазы 2H-MoS<sub>2</sub> (JCPDS №37-1492), что сопровождается смещением рефлексов (002), (100) и (110) в область больших углов (до 14.2°, 33.4° и 59.0° соответственно), а также исчезновением рефлекса (004) [39]. Как можно видеть, повышение концентрации парамолибдата аммония в составе реакционной системы оказывает противоположное влияние – при увеличении концентрации катионов молибдена с 0.05 (образец 3) до 0.20 моль/л (образец 5) имеет место переход от 2H-фазы к 1T-MoS<sub>2</sub>, что проявляется как в смещении рефлексов (002), (100) и (110) в область меньших углов, так и в появлении отражения (004). Дальнейшее повышение концентрации катионов молибдена до 0.40 моль/л (образец 6), вероятно, приводит к образованию гибридной фазы 1T/2H-MoS<sub>2</sub>, так как наблюдается смещение широкого рефлекса (002) до 10.4° и значительное снижение его интенсивности, а сигналы (100) и (110) находятся около 33.2° и 56.9° [40]. На рентгенограмме данного образца также присутствуют узкие рефлексы при 10.4° (совпадает с максимумом широкого сигнала) и 38.0°, которые могут относиться к фракции крупнокристаллического или объемного (bulk) MoS<sub>2</sub>. Таким образом, полученная зависимость кристаллической структуры порошков дисульфида молибдена от условий синтеза достаточно хорошо согласуется с результатами синхронного термического анализа. Так, при увели-

чении длительности гидротермальной обработки с 2 до 6 ч при концентрации катионов молибдена в реакционной системе 0.05 моль/л имеет место переход от 1T- к 2H-MoS<sub>2</sub> с уменьшением суммарной потери массы при нагревании образцов до 700°C. Переход 2H-фазы в 1T-MoS<sub>2</sub> с ростом концентрации катионов молибдена от 0.05 до 0.20 моль/л (при длительности гидротермальной обработки ~6 ч), напротив, сопровождается ростом величины суммарной  $\Delta m$ . В случае образца **6**, для которого характерна структура гибридной фазы 1T/2H-MoS<sub>2</sub>, суммарная потеря массы является максимальной по сравнению с остальными образцами. С учетом этого можно предположить, что более высокое значение суммарной потери массы для 1T- и 1T/2H-MoS<sub>2</sub> при их нагревании может свидетельствовать об их более высокой способности к интеркаляции ионов из реакционной системы и сорбции атмосферных газов.

Трансформация кристаллической структуры дисульфида молибдена при варировании условий гидротермального синтеза также контролировалась с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (рис. 4). Так, спектр образца **3**, полученного при наименьшей концентрации (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> и длительности гидротермальной обработки 6 ч, содержит две мо-

ды:  $E_{2g}^1$  (плоскостные колебания, in-plane) и  $A_{1g}$  (внеплоскостные колебания, out-of plane), расположенные при 382 и 409 см<sup>-1</sup> соответственно. Данный набор сигналов соответствует фазе 2H-MoS<sub>2</sub> [38], что хорошо согласуется с результатами рентгенофазового анализа. Как было показано авторами [41], по разности между расположением максимумов указанных полос можно оценить количество слоев, из которых состоят образовавшиеся наноструктуры MoS<sub>2</sub>. В указанной работе отмечается, что для монослоев дисульфида молибдена данная величина должна иметь значение  $\leq 20$  см<sup>-1</sup>. В нашем случае для образца **3** разница между максимумами указанных мод составляет 27 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о формировании структур, состоящих из 3–4 слоев дисульфида молибдена [42, 43]. При рассмотрении спектра образца **1** можно видеть сигналы около 156, 239 и 341 см<sup>-1</sup>, относящиеся к модам  $J_1$ ,  $J_2$  и  $J_3$  соответственно. Данные полосы являются характеристичными для фазы 1T-MoS<sub>2</sub>, что также согласуется с результатами рентгенофазового анализа. Присутствующая в спектре при 287 см<sup>-1</sup> мода  $E_{1g}$  также относится к 1T-фазе дисульфида молибдена и свидетельствует об октаэдрической координации атомов молибдена [39]. Следует отметить, что в спектре образца **1**, как и в спектре образца **3**, присутствуют моды  $E_{2g}^1$  и  $A_{1g}$ , характеристичные для 2H-MoS<sub>2</sub>. Таким образом, можно предположить, что в составе указанного образца помимо 1T-фазы присутствует фаза 2H-MoS<sub>2</sub>, которая не была зафиксирована методом рентгенофазового анализа.

Микроструктура полученных сульфидных порошков была изучена с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) (рис. 5, 6). Как видно из рисунков, все образцы представляют собой иерархически организованные цветкоподобные (flower-like) наноструктуры размером 0.5–5.0 мкм, состоящие из изогнутых нанолистов, что характерно для дисульфида молибдена, формируемого гидротермальным методом при взаимодействии парамолибдата аммония и тиомочевины [44]. При изучении влияния на микроструктуру материалов длительности гидротермального синтеза (рис. 5) установлено, что в течение 2 ч (рис. 5а) при концентрации катионов молибдена 0.05 моль/л формируются относительно плотные агломераты, состоящие из нанолистов протяженностью 100–200 нм, образующих меж-

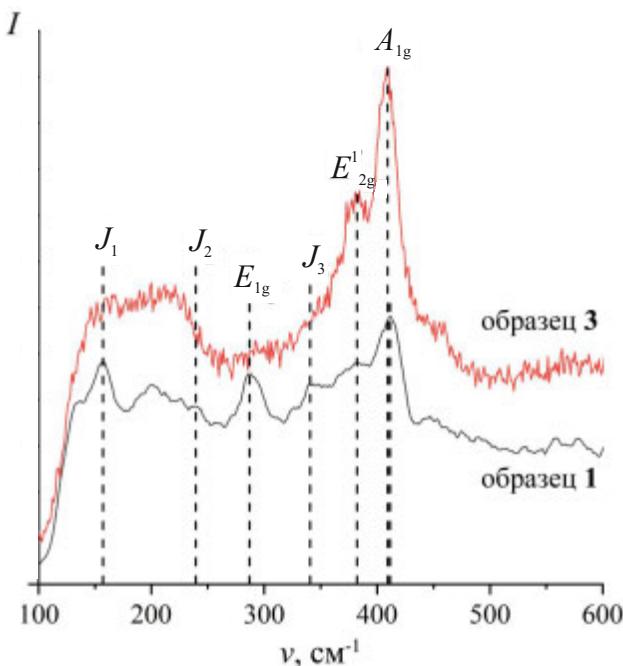


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния образцов **1** и **3**.

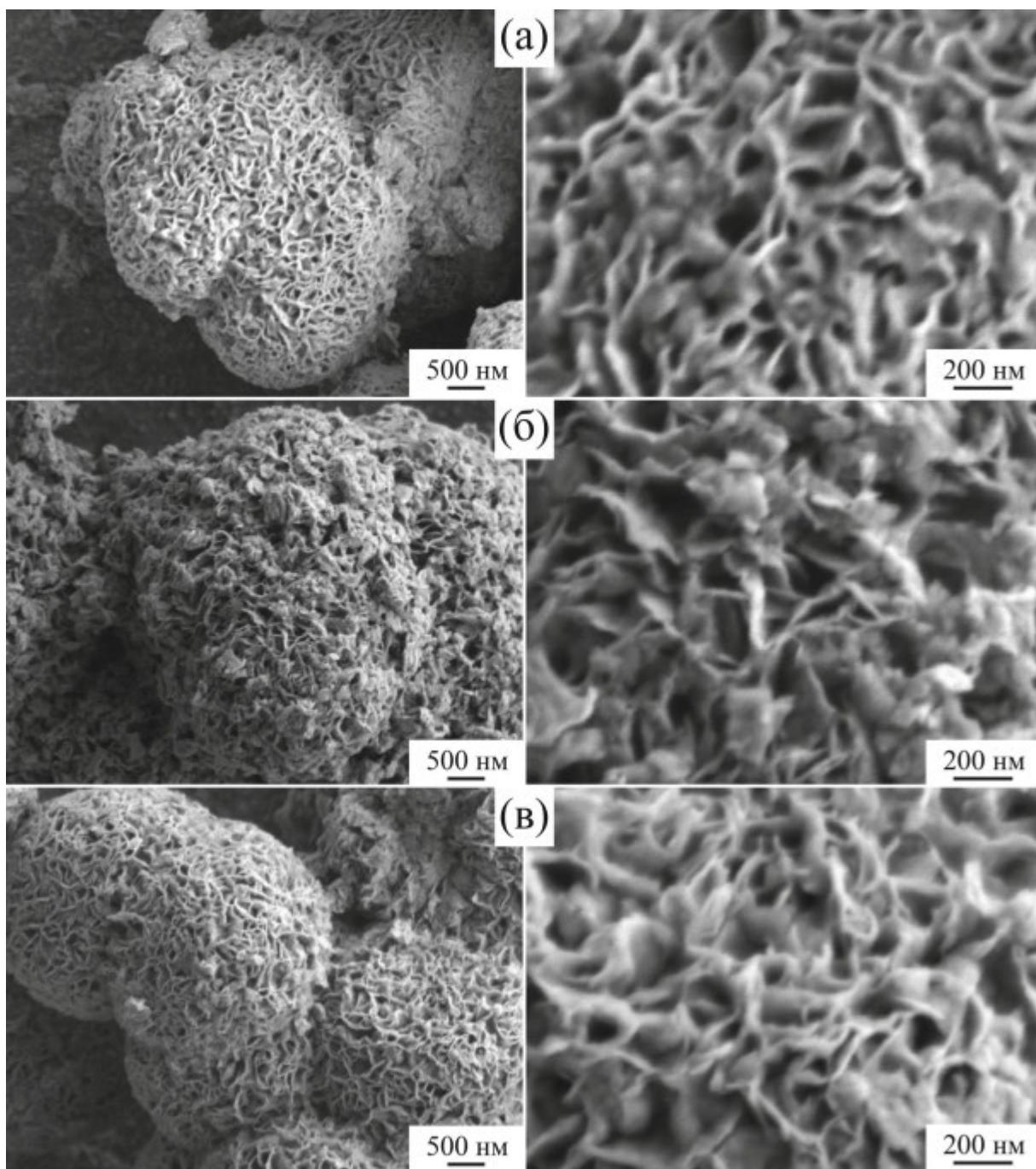


Рис. 5. Микроструктура образцов 1 (а), 2 (б) и 3 (в) по данным РЭМ.

ду собой поры длиной 50–200 нм и шириной от 20 до 150 нм. В составе агломератов также наблюдаются нуль-мерные частицы диаметром ~50 нм. При увеличении длительности термообработки до 4 ч концентрация нуль-мерных частиц увеличивается (рис. 5б), что может быть связано с образованием смеси 1T- и 2H- $\text{MoS}_2$ . Дальнейший рост длительности процесса синтеза (до 6 ч) приводит к формированию более однородных агломератов, состоящих из более тонких нанолистов,

характеризующихся более широким их расположением по протяженности (50–300 нм). Содержание нуль-мерных частиц для данного образца является минимальным по сравнению с остальными порошками, полученными при  $c(\text{Mo}) = 0.05$  моль/л (рис. 5в). Рост концентрации катионов молибдена до 0.10 моль/л при сохранении условий гидротермальной обработки приводит к формированию материала с наиболее однородной микроструктурой (рис. 6а) – практи-

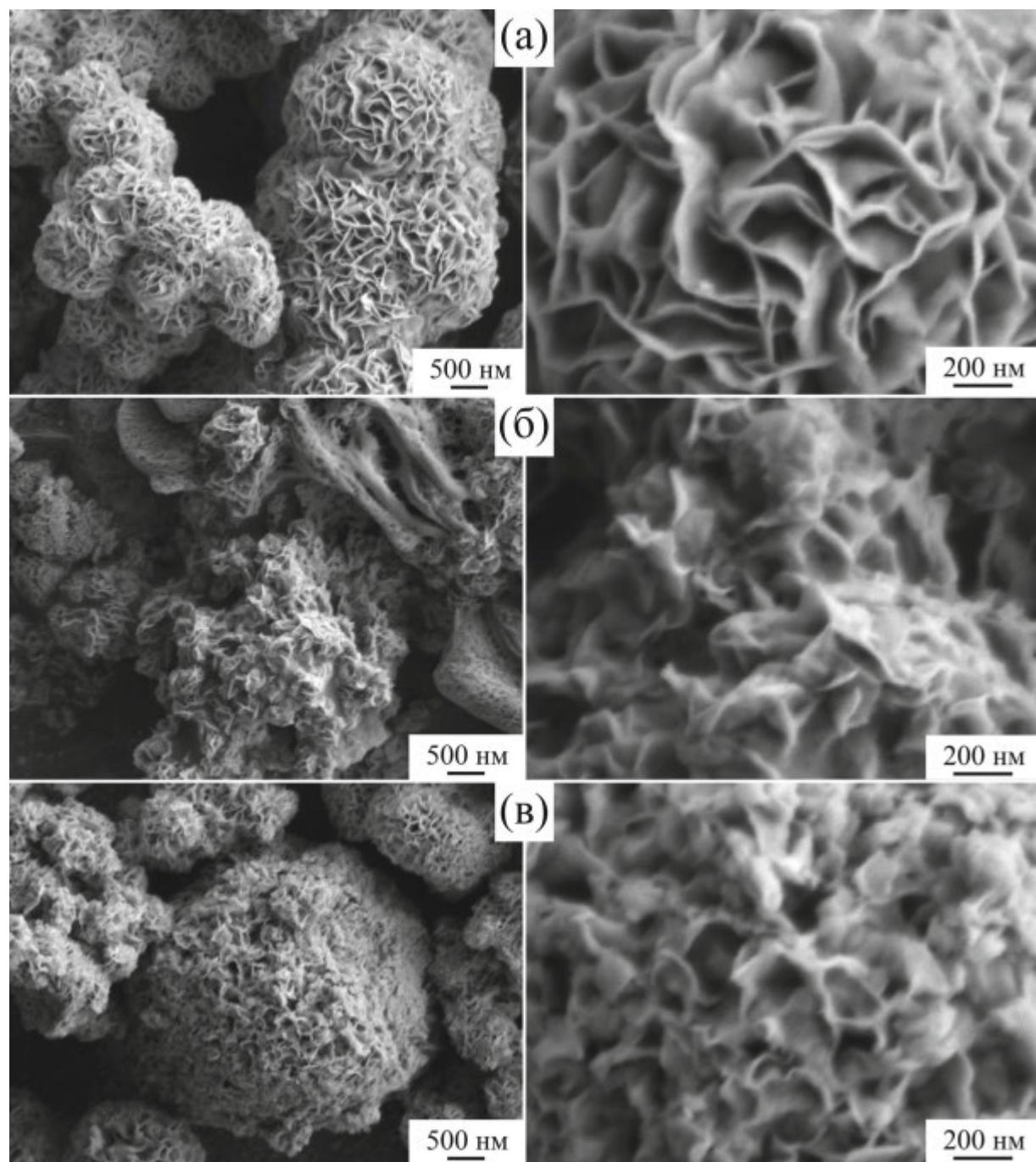


Рис. 6. Микроструктура образцов 4 (а), 5 (б) и 6 (в) по данным РЭМ.

чески отсутствуют нуль-мерные частицы, а средняя протяженность нанолистов растет до 300 нм (максимальная – до 1 мкм). При этом с увеличением концентрации катионов молибдена до 0.20 (рис. 6б) и 0.40 моль/л (рис. 6в) происходит последовательный рост плотности агломератов и уменьшение протяженности сульфидных нанолистов до 200 и 150 нм соответственно. Тем не менее при концентрации молибдена в составе реакционной системы в диапазоне 0.10–0.40 моль/л

формируются порошки, практически не содержащие примесь нуль-мерных частиц, которые наблюдались в составе всех образцов, полученных при  $c(\text{Mo}) = 0.05$  моль/л. Кроме того, увеличение концентрации реагентов позволяет существенно повысить производительность процесса синтеза.

Дисперсная система, полученная с применением образца 5, характеризующегося оптимальным соотношением микроструктурных свойств

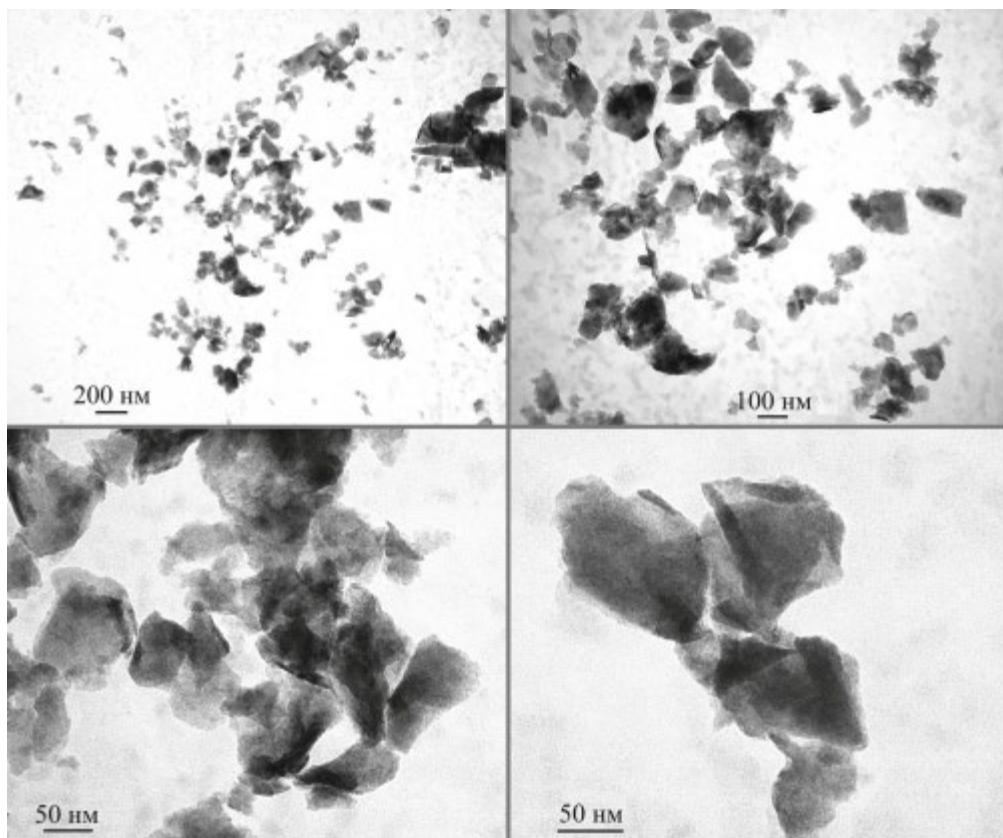


Рис. 7. Микроструктура частиц MoS<sub>2</sub> (образец 5) после деламинации по данным ПЭМ.

и производительности методики синтеза, была использована для более подробного изучения микроструктурных особенностей частиц твердой фазы с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рис. 7). Как видно из микрофотографий, после проведения процедуры деламинации многослойных частиц дисульфида молибдена в составе устойчивой фракции присутствуют отдельные нанолисты, протяженность которых варьирует от 50 до 500 нм. При рассмотрении отдельных нанолистов MoS<sub>2</sub> можно также заметить, что зачастую они сворачиваются по краям, повторяя микроструктуру исходных нанолистов, из которых состояли цветкоподобные агломераты. Таким образом, результаты микроскопии позволили подтвердить эффективность процесса деламинации частиц дисульфида молибдена и сохранение характера микроструктуры для отдельных монослоев.

Поверхность пленки MoS<sub>2</sub>, нанесенной на поверхность стеклянной подложки с применением полученной дисперсной системы, также была изучена с помощью растровой электронной микроскопии. Как видно из рис. 8, в составе материа-

ла присутствует некоторое количество агломератов размером до 2 мкм, но основная часть пленки состоит из отдельных нанолистов дисульфида молибдена протяженностью в среднем ~150 нм, что сопоставимо с микроструктурными характеристиками исходных нанолистов, организованных в относительно платные сферические агломераты. По результатам анализа полученного материала, нанесенная пленка перекрывает ~90% поверхности подложки (наблюдаются открытые участки подложки диаметром до 1 мкм), что обеспечивает контакт между частицами MoS<sub>2</sub> по всей площади. Можно заметить области, где сульфидные частицы нанесены в 1 слой, но на основной площади пленка имеет многослойную структуру – в среднем можно наблюдать ~5 слоев из нанолистов дисульфида молибдена. Для формирования более сплошной и равномерной по толщине пленки, по-видимому, целесообразно снижение концентрации твердой фазы в составе используемой дисперсной системы, а также нанесение нескольких слоев материала, что будет способствовать расположению нанолистов MoS<sub>2</sub> плоскопараллельно поверхности подложки.

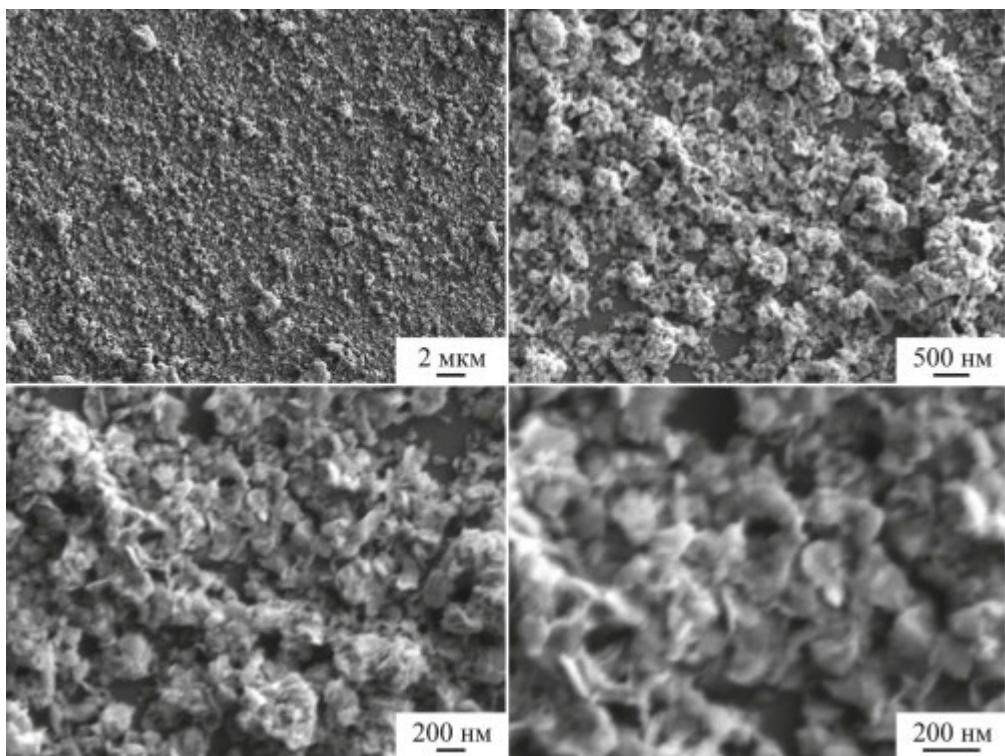


Рис. 8. Микроструктура нанесенной на поверхность стеклянной подложки пленки MoS<sub>2</sub> по данным РЭМ.

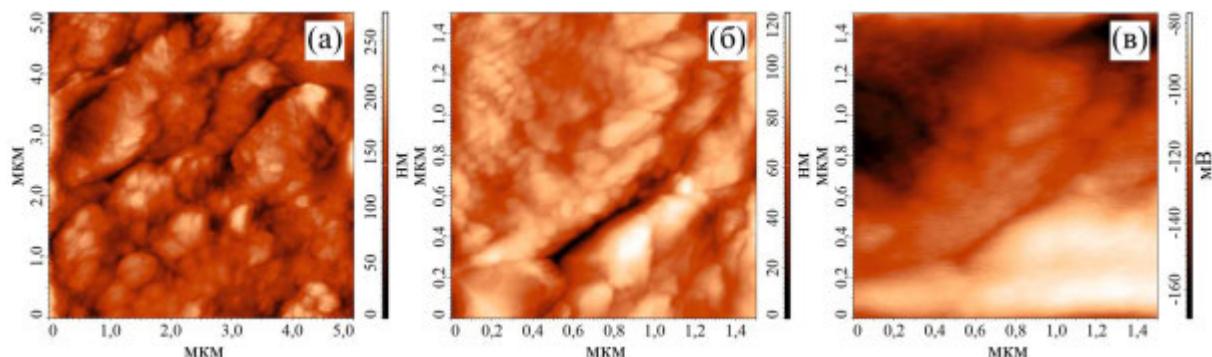


Рис. 9. Микроструктура нанесенной на поверхность стеклянной подложки пленки MoS<sub>2</sub> ((а), (б) – по данным АСМ) и соответствующая карта распределения поверхностного потенциала ((в) – КЗСМ).

Результаты АСМ поверхности нанесенной пленки MoS<sub>2</sub> согласуются с данными растровой электронной микроскопии: материал сформирован из нанолистов протяженностью ~200 нм, часть из которых расположена вертикально или под углом к плоскости подложки, отображаясь на микрофотографиях как частицы вытянутой формы (рис. 9а, 9б). Данные о перепаде высот на изученных участках также указывают на вертикальное положение многих нанолистов, так как максимальный перепад высот составляет ~250 нм на участке площадью 25 мкм<sup>2</sup> и близок к величине протяженности нанолистов. Анализ

поверхности пленки методом КЗСМ позволил установить, что полученный материал обладает относительно высокой электропроводностью: поверхностный потенциал распределен достаточно равномерно по площади исследованного участка, а разброс в значениях потенциала составляет всего ~80 мВ при максимальном перепаде высот 120 нм (рис. 9в). Кроме того, на поверхности материала отсутствует статический заряд, так как при его наличии наблюдались бы значительно большие значения потенциала, а также разброс в его величинах. Поскольку стеклянная подложка является диэлектриком

и статические заряды не могут стекать с нее при проведении КЗСМ, очевидно, что заряд стекает непосредственно с самой пленки MoS<sub>2</sub>. Стекание заряда с пленки происходило через подвешенный к исследуемому материалу металлический зажим, причем соответствующая зона контакта находилась на значительном (~5 мм) удалении от места сканирования в режиме КЗСМ. Следовательно, пленка также обладает достаточно хорошим контактом между сульфидными частицами. С использованием данных КЗСМ было рассчитано значение работы выхода электрона с поверхности пленки MoS<sub>2</sub>, которое составило 5.08 эВ, что согласуется с данными [45, 46], где указанный параметр варьирует в диапазоне 4.53–5.5 эВ. В работе [45] показано, что величина работы выхода во многом определяется содержанием в материале вакансий по сере. Так, работа выхода электрона для MoS<sub>2</sub> увеличивается с ростом концентрации данных дефектов. Таким образом, можно предположить, что в нашем случае дисульфид молибдена обладает заметным количеством вакансий по сере.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования показано влияние условий гидротермального синтеза на кристаллическую структуру, морфологию и характер самоорганизации частиц MoS<sub>2</sub>. В частности, установлена зависимость указанных характеристик от концентрации парамолибдата аммония и длительности термообработки. Результаты ТГА/ДСК показали, что при концентрации катионов молибдена 0.05 моль/л рост длительности гидротермальной обработки реакционной системы с 2 до 6 ч приводит к уменьшению суммарной потери массы с 26.3 до 20.7%, что может свидетельствовать о снижении количества поверхностных функциональных групп, сорбированных на поверхности материала атмосферных газов и остаточного растворителя. Увеличение концентрации катионов молибдена в составе реакционной системы в 8 раз (с 0.05 до 0.40 моль/л) при сохранении условий гидротермальной обработки (220°C, 6 ч), напротив, приводит к существенному росту суммарной потери массы (с 20.7 до 30.9%). С ростом длительности гидротермальной обработки реакционной системы с 2 до 6 ч и повышением концентрации катионов молибдена от 0.05 до 0.20 моль/л максимум экзоэффекта, относящегося к

окислению MoS<sub>2</sub> с образованием MoO<sub>3</sub>, смещается в область более низких температур (с 425 до 401°C), а дальнейшее повышение концентрации молибдена до 0.40 моль/л приводит к смещению максимума экзоэффекта в область более высоких температур (до 408°C). По данным РФА, при минимальной концентрации катионов молибдена и наименьшей длительности термообработки наблюдается образование фазы 1T-MoS<sub>2</sub>. Увеличение длительности гидротермальной обработки до 4 и 6 ч приводит к постепенной трансформации 1T-фазы с образованием гексагональной 2H-MoS<sub>2</sub>. Повышение концентрации парамолибдата аммония в составе реакционной системы оказывает противоположное влияние – при увеличении концентрации катионов молибдена с 0.05 до 0.20 моль/л имеет место переход от 2H-фазы к 1T-MoS<sub>2</sub>, а рост данного параметра до 0.40 моль/л, вероятно, приводит к образованию гибридной фазы 1T/2H-MoS<sub>2</sub>. Трансформация кристаллической структуры дисульфида молибдена при варьировании условий гидротермального синтеза также была подтверждена с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. Из результатов РЭМ следует, что все образцы представляют собой иерархически организованные цветкоподобные (flower-like) наноструктуры размером 0.5–5.0 мкм, состоящие из изогнутых нанолистов. Установлено, что рост концентрации катионов молибдена до 0.10 моль/л приводит к формированию материала с наиболее однородной микроструктурой – практически отсутствуют нуль-мерные частицы, а средняя протяженность нанолистов растет до 300 нм (максимальная – до 1 мкм). При увеличении концентрации катионов молибдена до 0.20 и 0.40 моль/л происходит последовательный рост плотности агломератов и уменьшение протяженности сульфидных нанолистов до 200 и 150 нм соответственно. По данным ПЭМ, после проведения процедуры деламинации многослойных частиц дисульфида молибдена в составе устойчивой фракции присутствуют отдельные нанолисты, протяженность которых варьирует от 50 до 500 нм. Результаты РЭМ для полученной пленки MoS<sub>2</sub> показали, что основная часть материала состоит из отдельных сульфидных нанолистов протяженностью в среднем ~150 нм. Данные АСМ для исследуемой пленки указывают на вертикальное положение многих нанолистов, так как

максимальный перепад высот составляет  $\sim 250$  нм на участке площадью  $25 \text{ мкм}^2$  и близок к величине протяженности нанолистов. Анализ поверхности пленки методом КЗСМ позволил установить, что полученный материал обладает относительно высокой электропроводностью. С использованием полученных данных было рассчитано значение работы выхода электрона с поверхности пленки  $\text{MoS}_2$ , составившее 5.08 эВ, что согласуется с литературными данными, согласно которым указанный параметр варьирует в диапазоне 4.53–5.5 эВ.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

А.А. Землянухин выражает благодарность Фонду содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере за финансовую поддержку.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Muhammad Saqib Q., Mannan A., Noman M. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2024. V. 490. P. 151857. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.151857>
2. *Bu F., Zhou W., Xu Y. et al.* // *npj Flex. Electron.* 2020. V. 4. № 1. P. 31. <https://doi.org/10.1038/s41528-020-00093-6>
3. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al.* // *Materials (Basel)*. 2023. V. 16. № 18. P. 6133. <https://doi.org/10.3390/ma16186133>
4. *Sun X., Chen K., Liang F. et al.* // *Front. Chem.* 2022. V. 9. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.807500>
5. *Xie Y., Zhang H., Hu H. et al.* // *Chem. A Eur. J.* 2024. V. 30. № 21. <https://doi.org/10.1002/chem.202304160>
6. *Khan Y., Ostfeld A.E., Lochner C.M. et al.* // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. № 22. P. 4373. <https://doi.org/10.1002/adma.201504366>
7. *Lu Y., Lou Z., Jiang K. et al.* // *Mater. Today Nano.* 2019. V. 8. P. 100050. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2019.100050>
8. *Jia R., Shen G., Qu F. et al.* // *Energy Storage Mater.* 2020. V. 27. P. 169. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.01.030>
9. *Hepel M.* // *Electrochem. Sci. Adv.* 2023. V. 3. № 3. <https://doi.org/10.1002/elsa.202100222>
10. *Han X., Wu X., Zhao L. et al.* // *Microsystems Nanoeng.* 2024. V. 10. № 1. P. 107. <https://doi.org/10.1038/s41378-024-00742-0>
11. *Reenu, Sonia, Phor L. et al.* // *J. Energy Storage.* 2024. V. 84. P. 110698. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.110698>
12. *Czagany M., Hompoth S., Keshri A.K. et al.* // *Materials (Basel)*. 2024. V. 17. № 3. P. 702. <https://doi.org/10.3390/ma17030702>
13. *Das H.T., Dutta S., T. E.B. et al.* // *Handb. Biodegrad. Mater.* Springer International Publishing. Cham, 2023. P. 1569. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-09710-2\\_41](https://doi.org/10.1007/978-3-031-09710-2_41)
14. *Forouzandeh P., Kumaravel V., Pillai S.C.* // *Catalysts.* 2020. V. 10. № 9. P. 969. <https://doi.org/10.3390/catal10090969>
15. *Choi W., Choudhary N., Han G.H. et al.* // *Mater. Today*. 2017. V. 20. № 3. P. 116. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2016.10.002>
16. *Tao H., Fan Q., Ma T. et al.* // *Prog. Mater. Sci.* 2020. V. 111. P. 100637. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100637>
17. *Kumar P., Abuhimed H., Wahyudi W. et al.* // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2016. V. 5. № 11. P. Q3021. <https://doi.org/10.1149/2.0051611jss>
18. *Joseph N., Shafi P.M., Bose A.C.* // *Energy & Fuels.* 2020. V. 34. № 6. P. 6558. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00430>
19. *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>
20. *Al-Ghiffari A.D., Ludin N.A., Davies M.L. et al.* // *Mater. Today Commun.* 2022. V. 32. P. 104078. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104078>
21. *Hu T., Zhang R., Li J.-P. et al.* // *Chip.* 2022. V. 1. № 3. P. 100017. <https://doi.org/10.1016/j.chip.2022.100017>
22. *Ji S., Bae S., Hu L. et al.* // *Adv. Mater.* 2024. V. 36. № 2. <https://doi.org/10.1002/adma.202309531>
23. *Yin Z., Li H., Li H. et al.* // *ACS Nano.* 2012. V. 6. № 1. P. 74. <https://doi.org/10.1021/nn2024557>
24. *Li H., Wu J., Yin Z. et al.* // *Acc. Chem. Res.* 2014. V. 47. № 4. P. 1067. <https://doi.org/10.1021/ar4002312>
25. *Cantarella M., Gorraso G., Di Mauro A. et al.* // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. № 1. P. 974. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37798-8>
26. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Zemlyanukhin A.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 68. № 12. P. 1875. <https://doi.org/10.1134/S003602362360212X>
27. *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>
28. *Wang T., Guo J., Zhang Y. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2024. V. 24. № 7. P. 2755. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c01369>

29. Cadot S., Renault O., Fregnaux M. et al. // *Nanoscale*. 2017. V. 9. № 2. P. 538.  
<https://doi.org/10.1039/C6NR06021H>
30. Park C., Shim G.W., Hong W. et al. // *ACS Appl. Nano Mater.* 2023. V. 6. № 10. P. 8981.  
<https://doi.org/10.1021/acsanm.3c01622>
31. 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>
32. Simonenko T.L., Bocharova V.A., Gorobtsov P.Y. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 9. P. 1292.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620090193>
33. Simonenko T.L., Dudorova D.A., Simonenko N.P. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 68. № 12. P. 1865.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023623602131>
34. Han J.T., Jang J.I., Kim H. et al. // *Sci. Rep.* 2014. V. 4. № 1. P. 5133.  
<https://doi.org/10.1038/srep05133>
35. Lukianov M.Y., Rubekina A.A., Bondareva J.V. et al. // *Nanomaterials*. 2023. V. 13. № 13. P. 1982.  
<https://doi.org/10.3390/nano13131982>
36. Qiu H., Zheng H., Jin Y. et al. // *Ionics (Kiel)*. 2020. V. 26. № 11. P. 5543.  
<https://doi.org/10.1007/s11581-020-03734-y>
37. Yan H., Song P., Zhang S. et al. // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 89. P. 72728.
38. Wang X., Li H., Li H. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. № 15.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201910302>
39. Reddy Inta H., Biswas T., Ghosh S. et al. // *ChemNanoMat*. 2020. V. 6. № 4. P. 685.  
<https://doi.org/10.1002/cnma.202000005>
40. Zhao W., Liu X., Yang X. et al. // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. № 6. P. 1124.  
<https://doi.org/10.3390/nano10061124>
41. Feng J., Fan Y., Zhao H. et al. // *Brazilian J. Phys.* 2021. V. 51. № 3. P. 493.  
<https://doi.org/10.1007/s13538-021-00863-1>
42. Kaur J., Gravagnuolo A.M., Maddalena P. et al. // *RSC Adv.* 2017. V. 7. № 36. P. 22400.  
<https://doi.org/10.1039/C7RA01680H>
43. Pierucci D., Henck H., Naylor C.H. et al. // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. № 1. P. 26656.  
<https://doi.org/10.1038/srep26656>
44. Yu H., Xu J., Liu Z. et al. // *J. Mater. Sci.* 2018. V. 53. № 21. P. 15271.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-018-2687-4>
45. 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>
46. 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>

# HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF HIERARCHICALLY ORGANIZED MoS<sub>2</sub> AND THE FORMATION OF FILMS BASED ON IT

T. L. Simonenko<sup>a</sup> \*, N. P. Simonenko<sup>a</sup>, A. A. Zemlyanukhin<sup>a</sup>,  
Ph. Yu. Gorobtsov<sup>a</sup>, E. P. Simonenko<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,  
Moscow, 119991 Russia*  
\*e-mail: egorova.offver@mail.ru

The influence of hydrothermal synthesis parameters on the crystal structure and morphology of MoS<sub>2</sub> particles has been shown. The results of synchronous thermal analysis showed that at the concentration of molybdenum cations of 0.05 mol/L, the increase in the duration of hydrothermal treatment leads to a decrease in the total mass loss ( $\Delta m$ ), and the increase in  $c(\text{Mo})$ , on the contrary, results in a significant increase in the total  $\Delta m$  value. The dependence of the exo-effect maximum position, related to the MoS<sub>2</sub> oxidation with the formation of MoO<sub>3</sub>, on the synthesis conditions was determined. According to X-ray diffraction analysis (XRD) data, the 1T-MoS<sub>2</sub> phase is formed at minimum  $c(\text{Mo})$  and duration of heat treatment. Increasing the time duration leads to the transformation of 1T-phase into 2H-MoS<sub>2</sub>. With increasing  $c(\text{Mo})$ , the 2H-phase transforms to 1T-MoS<sub>2</sub> and further to 1T/2H-MoS<sub>2</sub>. The transformation of MoS<sub>2</sub> structure was also analyzed by Raman spectroscopy. From the results of scanning electron microscopy (SEM), all samples represent flower-like nanostructures consisting of twisted nanosheets. According to transmission electron microscopy data, individual nanosheets with a length of 50–500 nm are formed after delamination of molybdenum disulfide structures. The microstructure of the obtained MoS<sub>2</sub> film was studied by SEM and atomic force microscopy. Analysis of the film surface by Kelvin-probe force microscopy allows to establish the material has high electrical conductivity, and the work function value of the film surface was calculated.

**Keywords:** hydrothermal synthesis, molybdenum disulfide, nanosheets, hierarchical structures, films, substrate rotation method, electrode, supercapacitor