

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

ИВАНОВА Мария Николаевна

**ХАЛЬКОГЕНИДЫ ВАНАДИЯ, НИОБИЯ И МОЛИБДЕНА С ЦЕПОЧЕЧНОЙ И  
СЛОИСТОЙ СТРУКТУРАМИ: УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ЖИДКОФАЗНОЕ  
ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ОБЪЕМНЫХ ОБРАЗЦОВ, ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК И  
НАНОКОМПОЗИТОВ**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
Фёдоров Владимир Ефимович

Новосибирск – 2020

## Оглавление

Список сокращений, принятых в рукописи.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	13
1.1. Наноматериалы на основе халькогенидов переходных металлов 5-6 групп со слоистой и цепочечной структурами .....	14
1.1.1. Трихалькогениды .....	14
1.1.2. Тетрасульфид ванадия .....	18
1.1.3. Полуторные халькогениды.....	21
1.1.4. Дихалькогениды переходных металлов .....	23
1.2. Метод ультразвукового диспергирования в жидких средах в применении к MQ <sub>2</sub> .....	28
1.2.1. Влияние параметров УЗ обработки .....	29
1.2.2. Влияние природы дисперсионной среды .....	32
1.2.3. Диспергирование с использованием поверхностно-активных веществ в воде .....	36
1.2.4. Осуществление контроля над размерами частиц в коллоидах .....	38
1.3. Композиты на основе MQ <sub>2</sub> и наночастиц благородных металлов.....	39
1.4. Заключение из литературного обзора.....	41
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	43
2.1. Материалы и приборы.....	43
2.2. Методики экспериментов .....	45
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ .....	52
3.1. Жидкофазное диспергирование халькогенидов переходных металлов 5-6 групп со слоистой и цепочечной структурами.....	52
3.1.1. Тетрасульфид ванадия .....	53
3.1.2. Полуторные халькогениды.....	60
3.1.2.1. Теоретическое исследование возможностей расслоения структуры Mo <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	60
3.1.2.2. Экспериментальное диспергирование полуторного сульфида молибдена .....	65
3.1.2.3. Полуторный селенид ниобия .....	71
3.1.3. Дисульфид молибдена: выделение узкой фракции частиц.....	80

3.2. Использование коллоидов для получения пленок .....	85
3.2.1. Пленки тетрасульфида ванадия .....	85
3.2.2. Пленки полуторного сульфида молибдена .....	86
3.3. Использование коллоидов для получения композитов .....	90
3.3.1. Осаждение наночастиц золота .....	91
3.3.2. Осаждение наночастиц серебра .....	93
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	101
ВЫВОДЫ .....	103
БЛАГОДАРНОСТИ .....	104
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	105

## Список сокращений, принятых в рукописи

- MQ<sub>2</sub>** – слоистые дихалькогениды переходных металлов
- УЗ** – ультразвук, ультразвуковой
- ДС** – дисперсионная среда
- РФА** – рентгенофазовый анализ
- КР** – комбинационное рассеяние
- РФЭС** – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- ЭДС** – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
- ПЭМ** – просвечивающая электронная микроскопия
- АСМ** – атомно-силовая микроскопия
- ФКС** – фотон-корреляционная спектроскопия
- MQ<sub>3</sub>** – трихалькогениды переходных металлов
- M<sub>2</sub>Q<sub>3</sub>** – полупроводниковые халькогениды переходных металлов
- DFT** (density functional theory) – теория функционала электронной плотности
- EtOH** – этанол
- CH<sub>3</sub>CN** – ацетонитрил
- ТМБ** – тетраметилбензидин
- BuLi** – *n*-бутиллитий
- МП** – N-метилпирролидон
- ПАВ** – поверхностно-активное вещество
- i-PrOH** – изопропанол
- DMFA** – N,N-диметилформамид
- DMCO** – диметилсульфоксид
- ТГФ** – тетрагидрофуран
- ТГА** – термогравиметрический анализ
- ИК** – инфракрасный
- ЭСП** – электронный спектр поглощения
- СЭМ** – сканирующая электронная микроскопия
- ВРПЭМ** – высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия
- ТГА-ДСК-МС** – ТГА с одновременной дифференциальной сканирующей калориметрией и масс-спектрометрическим анализом (выделяемого газа)

**МС** – масс-спектрометрия

**DOS** (density of states) – плотности состояний

**ЗПКО** – заселённость перекрывания кристаллических орбиталей

## ВВЕДЕНИЕ

### *Актуальность темы исследования*

В связи с открытием необычных свойств графена, исследования других слоистых материалов (гексагонального нитрида бора, оксидов и халькогенидов переходных металлов и др.) вызвали новый всплеск интереса. Среди объектов со слоистой структурой особенно активно в последние годы изучаются дихалькогениды переходных металлов  $\text{MQ}_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$  и т.д.;  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) с широким набором разнообразных свойств [1-7]. Так, например, в зависимости от координационного окружения и степени окисления металла,  $\text{MQ}_2$  могут проявлять металлические, полуметаллические или полупроводниковые свойства. В некоторых  $\text{MQ}_2$  могут возникать волны зарядовой плотности и другие экзотические физические явления. Еще более широкий спектр свойств открывается при использовании наноллистов  $\text{MQ}_2$ , отщепленных от массивных материалов, что может найти применение в качестве электронных и термоэлектрических устройств, материалов для хранения и преобразования энергии, сенсоров на летучие органические вещества, изменение влажности и pH, катализаторов, в том числе фото- и электрокатализаторов и носителей каталитических частиц, сорбентов токсичных веществ, антибактериальных агентов и материалов для биомедицинских применений [6-13]. В связи с повышенным интересом к таким объектам, активно развиваются и способы их получения. В последние годы ученым удалось достичь больших успехов в разработке новых методов синтеза и исследовании свойств наноллистов  $\text{MQ}_2$ . Одним из самых многообещающих методов стало ультразвуковое жидкофазное диспергирование, позволяющее получать коллоиды, содержащие наноллисты  $\text{MQ}_2$ .

В отличие от хорошо изученных слоистых дихалькогенидов металлов, интерес к некоторым другим халькогенидам с пониженной размерностью кристаллической структуры, начал проявляться относительно недавно. Так, например, в ИХХ СО РАН были детально исследованы процессы получения коллоидных дисперсий слоистых трихалькогенидов переходных металлов ( $\text{NbS}_3$ ,  $\text{TaS}_3$  и др.) [14-18] и редкоземельных элементов ( $\text{LaTe}_3$ ,  $\text{HoTe}_3$  и др.) [19]. Несомненно, что и дальше эта область будет активно развиваться, поскольку потенциал у таких объектов большой, и уже намечен широкий круг областей применения – от электроники до биомедицины. Однако же, остается достаточное количество нерешенных задач как фундаментального, так и прикладного характера. Поскольку этот метод был успешно перенесен на трихалькогениды, представляет интерес систематическое изучение процессов диспергирования других соединений, что позволит расширить круг исследуемых объектов. Данная работа посвящена исследованию процессов переведения в коллоидное состояние таких мало изученных халькогенидов, как тетрасульфид ванадия ( $\text{VS}_4$ ) и полуторные халькогениды ( $\text{Mo}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$ ), а также разработке

методов получения наноматериалов на их основе: пленок и композитов с наночастицами благородных металлов и их сульфидов. В условиях повышенного интереса к наноматериалам на основе халькогенидов переходных металлов, тема данной работы является очень актуальной.

### ***Степень разработанности темы исследования***

В последние годы, благодаря открытию графена [20] и быстро последовавшему присуждению авторам этого открытия, К.С. Новоселову и А.К. Гейму, Нобелевской премии (2010 г.), многократно возрос интерес к низкоразмерным наноматериалам. За это время графен и другие 2D материалы обрели огромную популярность в научном сообществе, что ежегодно отражается в сотнях публикаций в высокорейтинговых журналах. Огромный успех достигнут в случае слоистых дихалькогенидов переходных металлов  $MQ_2$  [6-13]. Так, лишь один из представителей этого широкого семейства, дисульфид молибдена  $MoS_2$ , показал перспективность использования в качестве катализаторов, материалов для хранения и превращения энергии, электронных устройств, сенсоров, наполнителей в композитах и др. Большинство этих применений обусловлены разительным изменением свойств образцов при переходе от объемного к наноразмерному состоянию. В связи с перспективами использования наноматериалов на основе дихалькогенидов, активно развиваются и методы их получения. Одним из таких методов стало жидкофазное диспергирование, которое заключается в обработке объемных образцов ультразвуком (УЗ) в полярной органической жидкости (дисперсионной среде, ДС) [12,21,22]. Этот подход хорошо зарекомендовал себя как относительно недорогой и легко масштабируемый и широко применяется как к графену и углеродным нанотрубкам, так и к слоистым  $MQ_2$ . Однако, несмотря на обширный интерес к  $MQ_2$  и его ожидаемую универсальность, до начала данной работы исследования подобных процессов для других халькогенидов низкоразмерной структуры были немногочисленными. Например, метод жидкофазного диспергирования был успешно перенесен на допированные дихалькогениды  $Mo_{1-x}W_xS_2$  [23] и  $Mo_{0,95}Re_{0,05}S_2$  [24]. Кроме того, недавно в ИХХ СО РАН были детально исследованы процессы жидкофазного диспергирования слоистых трихалькогенидов переходных металлов ( $NbS_3$ ,  $TaS_3$  и др.) [14-17] и редкоземельных элементов ( $LaTe_3$ ,  $HoTe_3$ ) [19], а также более сложных халькогенидов со слоистой структурой ( $KLnS_2$  ( $Ln = La, Ce, Gd, Yb, Lu$ ),  $KLn_2CuS_6$  ( $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm$ )) [25,26]. В то же время, некоторые другие халькогениды, например, тетрасульфид ванадия  $VS_4$  (цепочечная структура) и полуторный сульфид молибдена  $Mo_2S_3$  (квазислоистая структура) до начала этой работы вообще не рассматривались в данном контексте. Эти соединения известны давно, и в последние годы наблюдается повышенный интерес к их наноструктурированным образцам, однако, до начала нашей работы сообщений о применимости к ним метода жидкофазного диспергирования не было.

Расширение круга объектов, исследование свойств и оптимизация методов приготовления коллоидных дисперсий халькогенидов переходных металлов, несомненно, будут способствовать развитию области низкоразмерных халькогенидных материалов и их потенциала в различных сферах применения.

**Цель работы** заключается в разработке методов диспергирования объемных образцов халькогенидов ванадия, ниобия и молибдена со слоистой и цепочечной структурами, исследовании их свойств в коллоидном состоянии, получении пленочных материалов и композитов. В рамках достижения данной цели решались следующие **задачи**:

- Оптимизация методик синтеза объемных образцов халькогенидов переходных металлов ( $VS_4$ ,  $MoS_2$ ,  $Mo_2S_3$ ,  $Nb_2Se_3$ ).
- Получение и изучение свойств коллоидных растворов  $MoS_2$ ,  $VS_4$ ,  $Mo_2S_3$ ,  $Nb_2Se_3$ .
- Получение пленок методами фильтрования или напыления коллоидов и изучение свойств пленок.
- Получение и характеристика композитов с наночастицами благородных металлов.

#### **Научная новизна работы**

Научная новизна заключается в том, что впервые получены коллоиды тетрасульфида ванадия ( $VS_4$ , цепочечная структура) и полуторного сульфида молибдена ( $Mo_2S_3$ , квазислоистая структура) посредством УЗ обработки объемных порошков в полярных жидких средах. Подобраны подходящие ДС для обоих соединений. Анализ результатов исследований состава и морфологии частиц в дисперсиях в совокупности с анализом литературных данных для процессов диспергирования дисульфида молибдена ( $MoS_2$ ) и трисульфида ниобия ( $NbS_3$ ) демонстрирует применимость этого метода к соединениям различной структуры – от цепочечных ( $VS_4$ ) и слоистых ( $MoS_2$ ,  $NbS_3$ ) до квазислоистых ( $Mo_2S_3$ ). Хорошо известный подход по жидкофазному осаждению наночастиц благородных металлов (Ag, Au, Pt, Pd) на поверхность частиц носителя в дисперсии впервые применен к  $VS_4$ ,  $Mo_2S_3$  и  $NbS_3$ . Таким образом исследованы процессы осаждения наночастиц благородных металлов (Au, Ag) на поверхность расщепленных халькогенидов ванадия, ниобия и молибдена. Выяснено, что поверхность полисульфидов ( $VS_4$  и  $NbS_3$ ) стабилизирует наночастицы сульфида серебра, в отличие от поверхности обычных сульфидов ( $MoS_2$  и  $Mo_2S_3$ ), стабилизирующих наночастицы металлического серебра. С другой стороны, на процессы осаждения частиц золота природа халькогенидной поверхности не оказывает влияния – в случае полисульфидов стабилизируются наночастицы металлического золота.

Результаты данной работы вносят существенный вклад не только в фундаментальные знания о свойствах халькогенидов переходных металлов со слоистой и цепочечной структурами, но и



имеют ценность для дальнейшего развития возможностей практического применения данных соединений.

### ***Теоретическая и практическая значимость работы***

Результаты данной работы вносят существенный вклад в фундаментальные знания о свойствах халькогенидов переходных металлов со слоистой и цепочечной структурами. Например, исходя из установленной в работе применимости подхода по ультразвуковому жидкофазному диспергированию для получения наноструктурированных образцов тетрасульфида ванадия и полуторного сульфида молибдена, можно прогнозировать применимость этого подхода и к другим соединениям с родственной структурой. Результаты исследования свойств пленок и данные по характеристике композитов важны для понимания природы взаимодействий частиц наноструктурированных халькогенидов переходных металлов как между собой, так и с другими частицами. Практическая значимость работы обуславливается тем, что предложенные методы и выявленные закономерности диспергирования халькогенидов переходных металлов и получения пленочных и композитных материалов на их основе могут быть использованы при целенаправленном получении новых материалов. В работе продемонстрированы возможности применения методов и подходов для получения газочувствительных элементов и композитов, потенциально перспективных в качестве катализаторов. Обнаружена высокая реакционная способность полихалькогенидов по отношению к наночастицам металлического серебра, что открывает новый путь к получению композитов с наночастицами сульфида серебра.

### ***Методология и методы диссертационного исследования***

Методология исследования включает в себя высокотемпературный ампульный синтез объемных порошков халькогенидов переходных металлов, получение коллоидных дисперсий методом УЗ диспергирования в полярных жидких средах, получение пленок халькогенидов из коллоидных дисперсий методами фильтрования через пористые мембранные фильтры и напыления на разогретые подложки, а также жидкофазное осаждение наночастиц благородных металлов на поверхность частиц в дисперсиях.

Характеризация образцов проводилась набором физико-химических методов, таких как рентгенофазовый анализ (РФА), спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия (ЭДС), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ), фотон-корреляционная спектроскопия (ФКС) и др. В ходе работы контроль достоверности результатов выполнялся проведением перекрестных анализов.

### ***Положения, выносимые на защиту:***

- методики получения коллоидов  $VS_4$  и  $Mo_2S_3$ ;
- результаты исследования свойств коллоидов  $VS_4$  и  $Mo_2S_3$  и характеристики частиц, осажденных из коллоидов;
- метод выделения узкой по размерам фракции частиц из коллоида  $MoS_2$ ;
- методы получения пленок  $VS_4$  и  $Mo_2S_3$  и результаты изучения их свойств;
- результаты исследования нанесения наночастиц Au и Ag на поверхность  $MoS_2$ ,  $Mo_2S_3$ ,  $NbS_3$  и  $VS_4$ .

### ***Личный вклад автора***

Автор принимал участие в постановке целей и задач исследования, анализе литературных данных и обсуждении результатов. Синтезы объемных порошков халькогенидов переходных металлов, эксперименты по получению коллоидных растворов, пленок и нанокompозитов выполнены лично автором. Квантово-химические расчеты проведены к.х.н. А.Н. Еняшиным, обсуждение полученных результатов проводилось совместно с автором. Исследования методом ФКС проведены к.х.н. Т.Ю. Подлипской. Исследования методом ПЭМ проведены А.Г. Черковым при непосредственном участии автора. Исследования методом АСМ проведены к.ф.-м.н. Н.А. Небогатиковой при непосредственном участии автора. Исследования методом РФЭС проведены к.х.н. Л.С. Кибис. Изучение электрофизических свойств пленок проводилось д.ф.-м.н. А.И. Романенко и к.т.н. В.А. Кузнецовым, автор участвовал в обсуждении всех полученных результатов. Подготовка статей и тезисов докладов осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

### ***Апробация работы***

Основные результаты работы доложены и обсуждены на 10 конференциях регионального, всероссийского и международного уровней: МНСК-2014 и МНСК-2015 (Новосибирск, Россия), «Наноструктурные материалы-2014: Беларусь-Россия-Украина (НАНО-2014)» (Минск, Беларусь), «Mendeleev-2015» (Санкт-Петербург, Россия), YUCOMAT 2015 (Херцег Нови, Черногория), Конкурс-конференция молодых ученых, посвященная памяти чл.-к. АН СССР проф. Г.Б. Бокия (Новосибирск, Россия), совместный Русско-Японский семинар «Advanced materials synthesis process and nanostructure» (Сендай, Япония), совместная Русско-Японская конференция «Advanced materials: Synthesis, processing and properties of nanostructures» (Новосибирск, Россия), международный семинар «CLUSPOM-Altay» (с. Катунь, Алтайский край, Россия), ICFM-2017 (Новосибирск, Россия).

### ***Публикации***

По теме работы опубликовано 7 статей в международных журналах, которые входят в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science. В материалах российских и международных конференций опубликованы тезисы 10 докладов.

### ***Степень достоверности результатов исследований***

Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных с данными других исследований. О признании информативности и значимости основных результатов работы научным сообществом также говорит их опубликование в рецензируемых журналах высокого уровня и высокая оценка докладов на международных конференциях.

### ***Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия***

Диссертационная работа соответствует п. 1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» и п. 5. «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

### ***Объем и структура работы***

Диссертация изложена на 124 страницах, основной текст работы содержит 45 рисунков и 7 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, описания полученных результатов и их обсуждения, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (231 наименование).

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе», номер гос.регистрации: 0300-2014-0010. Кроме того, работа была выполнена в рамках проектов РФФИ (15-53-45041, 17-03-00074 и 18-33-20006) и РФФИ (14-13-00674 и 14-13-00674-П). Также результаты исследований были поддержаны премиями им. академика А.В. Николаева за успехи в научной работе в 2017-2018 и 2018-2019 гг. (ИНХ СО РАН), стипендиями Президента Российской Федерации студентам и аспирантам, осваивающим образовательные программы высшего образования в организациях, осуществляющих образовательную деятельность в 2018 г. и молодым ученым и аспирантам (СП-3729.2019.1), в 2018 г. специальной

наградой компании "Хальдор Топсе" по Программе поддержки наиболее талантливых российских аспирантов, в 2020 г. премией мэрии города Новосибирска в сфере науки и инноваций в номинации «лучший молодой исследователь в организациях науки». Доклады диссертанта на научных конференциях были отмечены дипломами.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В последние годы наноматериалы на основе неорганических соединений со слоистой структурой привлекают обширный интерес ученых по всему миру. Основной движущей силой исследований в данной области является изучение различных функциональных свойств (электрофизических, оптических, каталитических, сорбционных и пр.) наноразмерных форм слоистых соединений. Исследование практически значимых свойств объектов всегда идет «рука об руку» с поиском оптимальных методов получения весомых количеств материала и подходов для дальнейшего усложнения архитектуры системы.

В научной литературе к моменту начала нашей работы было накоплено уже достаточно информации о том, что массивные образцы многих слоистых соединений (графит, гексагональный нитрид бора (h-BN), оксиды и халькогениды переходных металлов, и другие небинарные соединения) могут быть переведены в наноразмерное состояние при помощи универсальных методов, например, при интеркалировании различных ионов или молекул, или в условиях жидкофазного диспергирования [21,22]. Ключевым моментом к уменьшению «размерности» образцов является использование слоистого характера структуры, заключающегося в Ван-дер-Ваальсовой связи между слоями, атомы в которых связаны ковалентно. Проникновение ионов или молекул в межслоевое пространство, в том числе в условиях жидкофазного диспергирования, приводит к еще большему ослаблению связей между слоями, и, в конечном счете, отделению слоев или пачек слоев друг от друга. Исходя из общих соображений, эта идеология может быть распространена на большое количество других слоистых объектов, а также на неорганические соединения, структуры которых образованы слабосвязанными не слоистыми фрагментами, например, цепочками.

Мы обратили внимание на то, что среди известных структурно-охарактеризованных бинарных соединений переходных металлов с атомами халькогена можно выделить несколько семейств веществ слоистого или цепочечного строения. В данной работе мы решили сосредоточиться на некоторых наиболее изученных представителях этих семейств. Поэтому, *в первой части литературного обзора* будет проанализировано современное состояние исследований халькогенидов ванадия, ниобия и молибдена (а также некоторых других близкородственных представителей), выбранных из числа прочих по признаку низкоразмерного характера структуры (слоистые или цепочечные). *Во второй части литературного обзора* будут проанализированы особенности метода жидкофазного диспергирования, активно используемого для расщепления объемных поликристаллических образцов слоистых дихалькогенидов переходных металлов до наноразмерных объектов. *Третья часть литературного обзора* будет посвящена нанокомпозитам на основе MQ<sub>2</sub> и наночастиц благородных металлов. *В заключении*

из литературного обзора будет сделан вывод о степени разработанности области исследований, посвященных жидкофазному диспергированию халькогенидов ванадия, ниобия и молибдена со слоистым и цепочечным характером структур.

### **1.1. Наноматериалы на основе халькогенидов переходных металлов 5-6 групп со слоистой и цепочечной структурами**

Фазовые диаграммы бинарных систем M-Q (M=V, Nb, Mo; Q=S, Se) изучены достаточно хорошо. Большое количество халькогенидов ванадия, ниобия и молибдена структурно охарактеризованы и являются объектами исследований благодаря их интересным и перспективным свойствам. Некоторые из представителей уже активно используются в качестве катализаторов, материалов для электронных и оптических устройств, сенсоров, в качестве термоэлектрических материалов и др. Из всего многообразия известных халькогенидов ванадия, ниобия и молибдена, в данном разделе работы мы хотели бы рассмотреть лишь те, чьи структуры являются слоистыми, квазислоистыми и цепочечными. Кроме ожидаемой анизотропии свойств, особенности строения таких соединений позволяют применить общие методы получения наноструктурированных образцов.

В данном разделе настоящей работы будет проанализировано современное состояние исследований, посвященных слоистым дихалькогенидам ( $MQ_2$ ) и трихалькогенидам ( $MQ_3$ ), квазислоистым полуторным халькогенидам ( $M_2Q_3$ ) и цепочечным тетрахалькогенидам переходных металлов (ванадия, ниобия и молибдена). Особое внимание будет уделено исследованиям, посвященным наноструктурированным образцам и исследованию их свойств.

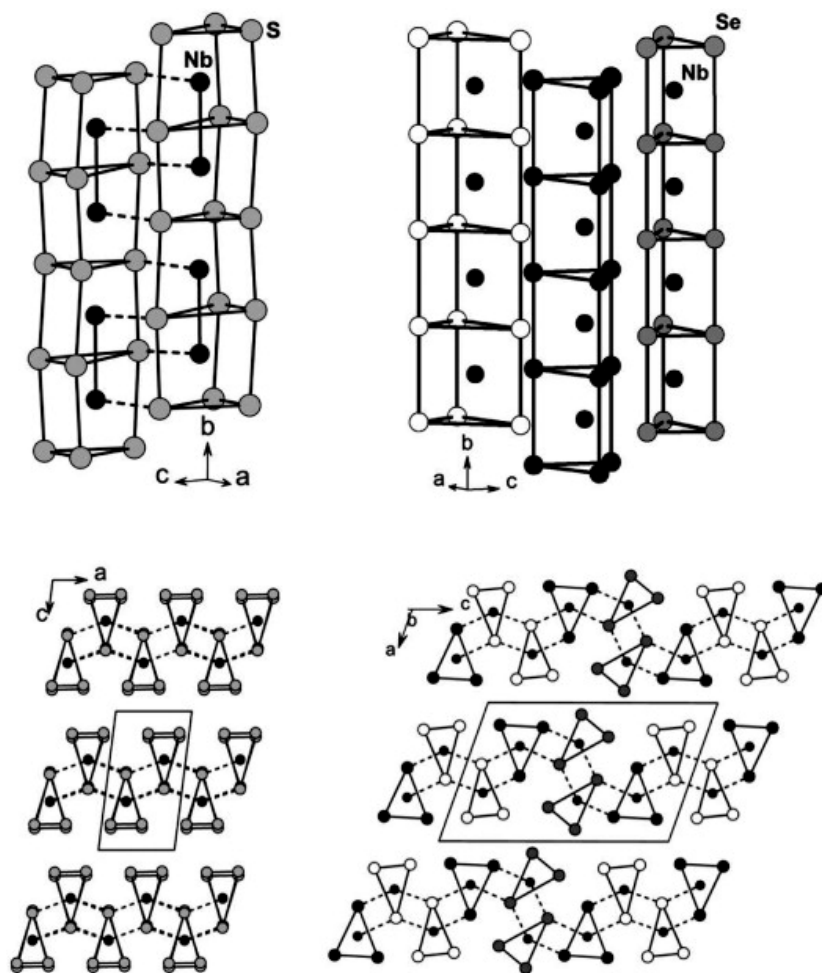
Поскольку наиболее изученным классом в данном ряду соединений являются слоистые дихалькогениды  $MQ_2$ , мы начнем с анализа других, наименее изученных типов халькогенидов, чтобы потом перейти к анализу обширных данных о наноматериалах на основе  $MQ_2$ . Такой порядок изложения кажется нам наиболее логичным для того, чтобы в следующем разделе литературного обзора перейти к методу, широко применимому для получения наноматериалов на основе  $MQ_2$  и который, как мы предположили еще на начальных этапах работы, может быть перенесен на другие объекты, в частности, халькогениды с квазислоистым и цепочечным характером структуры.

#### ***1.1.1. Трихалькогениды***

Трихалькогениды переходных металлов  $MQ_3$  (M=Ti, Zr, Hf, Nb, Ta; Q= S, Se) представляют собой выделенное по структурным и химическим признакам семейство соединений, в которых бесконечные цепочки тригональных призм  $[MQ_6]$  простираются в кристаллографическом

направлении  $b$  (Рис. 1, сверху). Эти цепочки соединяются между собой Q-M-Q связями в бесконечные слои (атомы Q принадлежат соседним призмам) (Рис. 1, внизу). Такие структурные особенности приводят к проявляющейся заметной анизотропии физических свойств образцов.

Основываясь на структурных данных,  $MQ_3$  могут быть описаны в рамках ионной модели как  $M^{4+}(Q_2)^{2-}Q^{2-}$ . Таким образом, в структуре присутствуют атомы халькогена двух типов, а именно халькогенидные  $Q^{2-}$  и дихалькогенидные группы  $(Q_2)^{2-}$ . Дихалькогенидные группы рассматриваются как «электронные резервуары», т.е. акцепторы электронов [4]. Важно отметить, что, хотя трихалькогениды описываются одной и той же формулой, некоторые соединения имеют существенные индивидуальные различия в кристаллической структуре и электронных свойствах. Например, в элементарной ячейке триклинного  $NbS_3$  (Рис. 1, слева) находятся две призмы, в то время как в моноклинном  $NbSe_3$  (Рис. 1, справа) в элементарной ячейке содержится шесть призм.



**Рис. 1.** Фрагменты кристаллических структур триклинного  $NbS_3$  (слева) и моноклинного  $NbSe_3$  (справа) [14]

Отметим, что, хотя трисульфид молибдена существует и является объектом немногочисленных исследований, его структура до сих пор является предметом дискуссии, поскольку наиболее часто исследуется аморфная фаза. В связи с этим, в контексте данной работы, трисульфид молибдена не рассматривался.

Наиболее распространенным методом синтеза объемных образцов  $MQ_3$  является высокотемпературный ампульный синтез из простых веществ [14,15,17,18,27-29].  $MQ_3$  привлекли значительное внимание исследователей благодаря своим необычным свойствам, таким как Пайерлсовские переходы металл-полупроводник, волны зарядовой плотности [30], сверхпроводимость и другие [31].

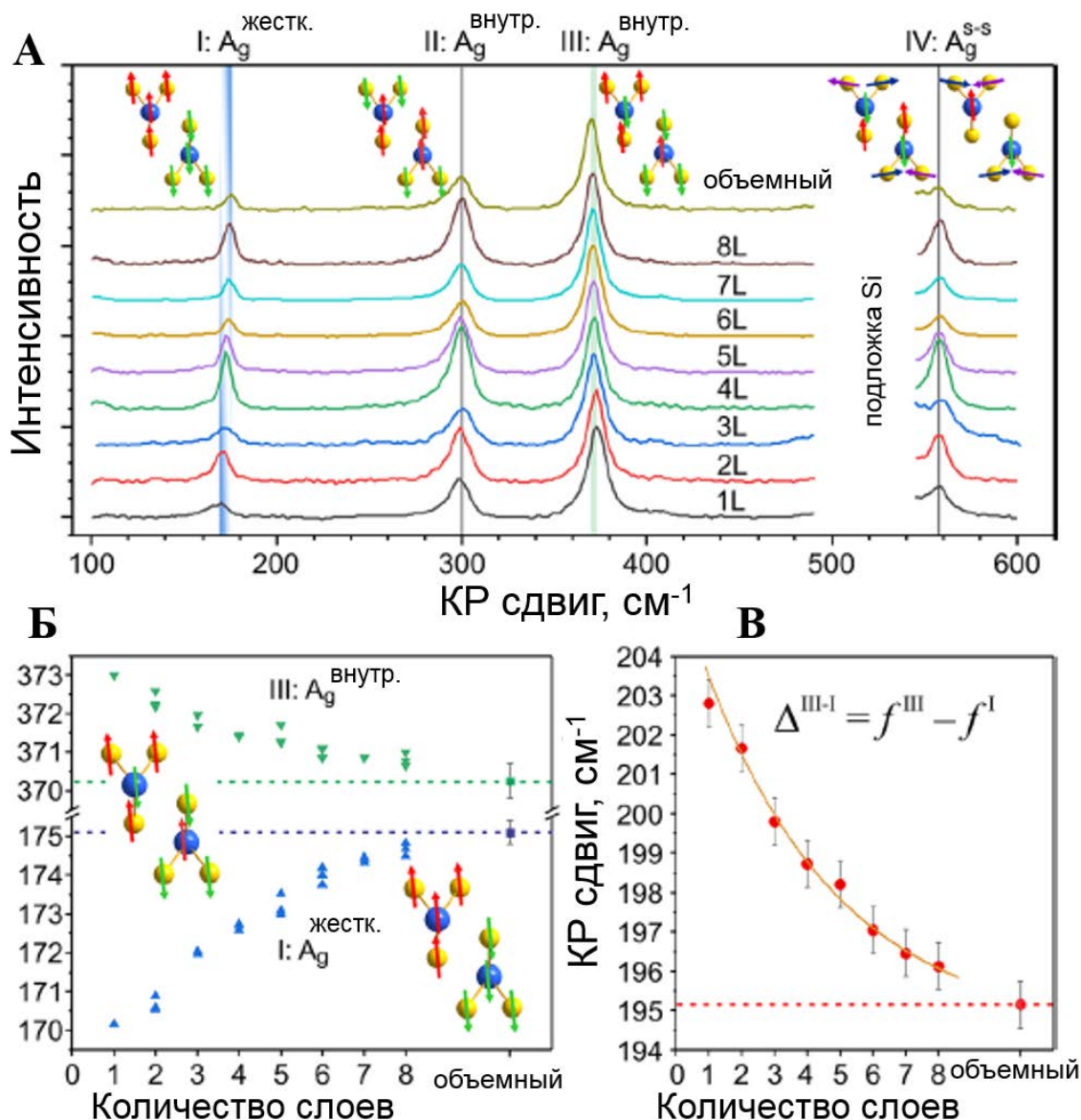
В настоящее время продолжают исследования  $MQ_3$  ( $M=Zr, Hf, Nb, Ta$ ;  $Q=S, Se$ ) [27,32-34] в качестве электродных материалов для литий-ионных батарей.  $MQ_3$  способны интеркалировать атомы лития, в результате чего происходит образование соединений  $Li_2MQ_3$ , сопровождающееся разрывом  $Q-Q$  связей в дихалькогенидных группах. В некоторых случаях возможна дополнительная интеркаляция, например, в случае  $TiS_3$ , вплоть до составов  $Li_{2+x}TiS_3$  ( $0 < x < 1$ ) [32].

В недавних исследованиях некоторые представители класса трихалькогенидов рассматриваются в качестве перспективных фотоматериалов как в объемном состоянии, так и в наноразмерном [35-37]. В работе [38] изучен фототермоэлектрический отклик гибкого детектора  $NbS_3$ . В работе [39]  $TiS_3$ ,  $NbS_3$  и их твердые растворы смешения  $(Ti, Nb)_3S_3$  были получены и исследованы в процессах разложения воды с выделением водорода. Установлено, что эффективность твердых растворов  $Nb_xTi_{1-x}S_3$  на 80% выше, чем соответствующее значение для  $TiS_3$  в аналогичных условиях и в 3,5 раза выше, чем для  $NbS_3$ .

Для получения наноструктурированных образцов  $MQ_3$  могут быть применены методы микромеханического отщепления. Так, например, наноленты твердых растворов  $Zr_{1-x}Ti_xS_3$  были отщеплены с помощью адгезивной ленты от игольчатых кристаллов, полученных прямой реакцией между  $Zr-Ti$  сплавом и парами серы при  $800^\circ C$  [35]. В работе [40] было проведено совместное теоретическое и экспериментальное исследование процесса микромеханического отщепления фрагментов структуры  $TiS_3$ . Как показали результаты расчетов с использованием теории функционала электронной плотности (density functional theory, **DFT**), энергии разрыва взаимодействий между слоями и связей между цепочками внутри слоев оказались неожиданно сопоставимы, в то же время, разрыв ковалентных связей внутри цепочек ожидаемо требует значительно большей энергии. Макроскопический процесс отщепления моделировали с помощью зонда АСМ, прилагая силу сдвига в различных кристаллографических направлениях. В условиях АСМ эксперимента оказалось возможным как сдвигать слои друг относительно друга, так и отделять индивидуальные цепочки от слоев. На полученных образцах изучена чувствительность КР-спектров к изменению толщины кристалла (Рис. 2). Ожидается, что



полученные данные могут использоваться для определения толщины в диапазоне от одного до семи слоев.



**Рис. 2.** КР-спектры отщепленных образцов TiS<sub>3</sub> различной толщины (А); зависимость волновых чисел колебаний I (зеленые треугольники) и III (синие треугольники) от толщины образцов (Б); зависимость разницы волновых чисел колебаний III и I от толщины образцов (В) [40]. Толщина указана в единичных слоях структуры

Недавно к поликристаллическим образцам MQ<sub>3</sub> были применены подходы жидкофазного диспергирования. Были получены коллоиды NbS<sub>3</sub> и NbSe<sub>3</sub> [14-16], TaS<sub>3</sub> [17], ZrS<sub>3</sub> [18]. В работах [14,15] продемонстрировано, что NbS<sub>3</sub> и NbSe<sub>3</sub> могут быть переведены в дисперсное состояние в виде нанолент посредством УЗ воздействия в низкокипящих жидких средах (этанол (**EtOH**), EtOH/H<sub>2</sub>O, ацетонитрил (**CH<sub>3</sub>CN**)). Полученные наноленты могут быть составлены в текстурированные пленки, проявляющие хорошие проводящие свойства.

Таким образом, поскольку трихалькогениды переходных металлов являются слоистыми, к ним могут быть успешно применены методы микромеханического отщепления и жидкофазного диспергирования. Слоистый характер структуры также позволяет им проявлять интеркаляционные свойства, что используется при создании электрохимических батарей. Однако, с другой стороны, несмотря на сходство со слоистыми дихалькогенидами, трихалькогениды открывают семейство полихалькогенидных материалов, поскольку содержат дихалькогенидные группы.

### *1.1.2. Тетрасульфид ванадия*

В фазовых диаграммах бинарных систем M-Q (M = V, Nb, Mo; Q = S, Se) известно лишь одно соединение со стехиометрией M:Q=1:4 – тетрасульфид ванадия VS<sub>4</sub>. Это соединение может быть получено как в виде монокристаллов, так и поликристаллических образцов, его строение и свойства достаточно хорошо изучены [4,41-47]. По крайней мере на момент подготовки данной диссертационной работы, кристаллографических данных о существовании изоструктурных тетрасульфидов или тетраселенидов ниобия и молибдена не было, хотя известны близкородственные соединения типа (MQ<sub>4</sub>)<sub>n</sub>Y (M=Nb, Ta; Q=S, Se; Y=Br, I), а также тетрателлуриды ниобия и тантала (NbTe<sub>4</sub> и TaTe<sub>4</sub>), имеющие похожие кристаллографические мотивы, однако значительные структурные различия [4]. Поскольку тетрасульфид ванадия на данный момент является единственным тетрахалькогенидом MQ<sub>4</sub> (M= V, Nb, Mo; Q= S, Se), чья структура установлена однозначно и могут быть получены хорошо окристаллизованные образцы, в данном разделе настоящей диссертации проанализировано современное состояние исследований, касающихся именно этого соединения.

Тетрасульфид ванадия является наиболее простой структурой из класса соединений с тетрагонально-антипризматической координацией металлоцепочек и кристаллизуется в моноклинной ячейке с параметрами  $a=6,78\text{Å}$ ,  $b=10,42\text{Å}$ ,  $c=12,11\text{Å}$ ,  $\beta=100^\circ48'$ ,  $Z=8$ ,  $C2/c$  [4,48,49]. В структуре VS<sub>4</sub> металлоцепочки (Рис. 3), идущие вдоль оси  $c$ , состоят из ионов V<sup>4+</sup>, которые образуют пары V<sub>2</sub> с расстоянием V-V=2,84Å; расстояние между этими парами равно 3,21Å. Такая цепочка с чередующимися короткими и длинными расстояниями металл-металл соответствует состоянию Пайерлсовского диэлектрика и является типичной для цепочечных соединений с d<sup>1</sup>-конфигурацией (подобная металлоцепочка характерна для триклинного NbS<sub>3</sub> (Рис. 1, слева)). Квазиодномерный характер структуры VS<sub>4</sub> определяется большими межцепочечными расстояниями V...V (>6,1Å), свидетельствующими о чрезвычайно слабом взаимодействии между соседними цепочками. Каждый атом ванадия в структуре координирован восемью атомами серы, входящими в состав дисульфидных групп с короткими расстояниями S-S 2,03 и 2,04Å.

Расстояния между соседними атомами серы дисульфидных групп, лежащих в основаниях антипризм составляют более  $3,1\text{\AA}$ . Присутствие в составе  $\text{VS}_4$  дисульфидных групп позволяет причислить это соединение к классу полихалькогенидов, к которым относятся и трихалькогениды переходных металлов, рассмотренные в предыдущем разделе.

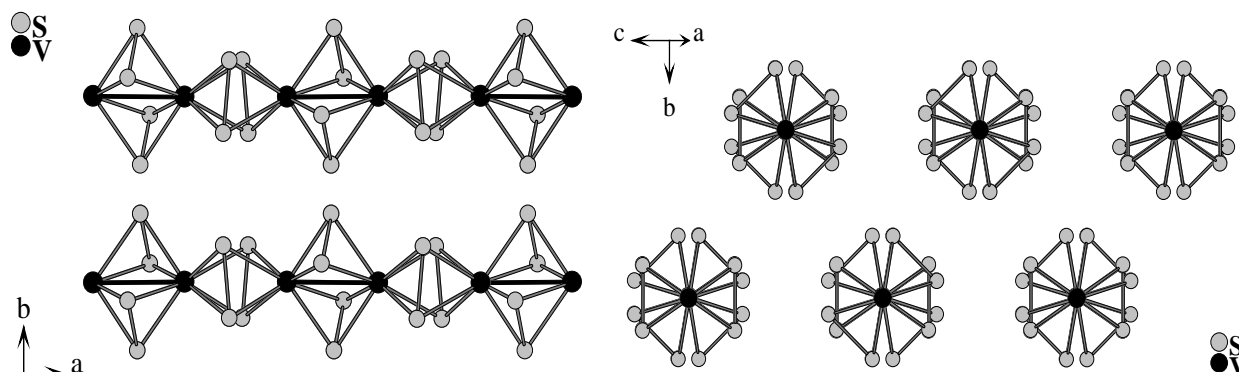


Рис. 3. Фрагменты кристаллической структуры  $\text{VS}_4$

$\text{VS}_4$  является фазой постоянного состава, стабильной при температурах до  $400^\circ\text{C}$  и плавящуюся инконгруэнтно [50]. В природе это соединение присутствует в виде минерала патронита, крупнейшие залежи которого находятся в Перу. Согласно опубликованной фазовой диаграмме [50], тетрасульфид ванадия можно получить из простых веществ при нагреве  $400^\circ\text{C}$  с использованием небольшого избытка элементарной серы для обеспечения равновесия с жидкой фазой. Несмотря на кажущуюся простоту этого метода, в литературе ему уделено незаслуженно мало внимания. Наиболее близкий метод представлен в работе [41], где кристаллическая структура  $\text{VS}_4$  была исследована на образцах, синтезированных по реакции полуторного сульфида ванадия « $\text{V}_2\text{S}_3$ » и серы при продолжительном нагревании до  $400^\circ\text{C}$ , в некоторых случаях в течение нескольких месяцев.

Наибольшее распространение на настоящий момент получили методы синтеза  $\text{VS}_4$  по реакциям растворимых солей ванадия с серосодержащими реагентами. Одной из первых работ была [51], в которой представлен низкотемпературный метод синтеза  $\text{VS}_4$  по реакции  $\text{VCl}_4$  с гексаметилдисилтианом  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{S}$ , дитретбутилдисульфидом, дитретбутилсульфидом или  $\text{H}_2\text{S}$ . Важно отметить, что полученные таким образом продукты были аморфными или имели низкую кристалличность.

Метод синтеза из молекулярных предшественников в настоящее время открывает возможности получения наноструктурированных образцов  $\text{VS}_4$  различной морфологии. Недавние исследования показывают, что  $\text{VS}_4$  может образовываться на графитоподобных матрицах (оксид графита, углеродные нанотрубки и диангидрид перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты) в гидротермальных условиях из  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$  [43,44,46,47,52-54]. Без добавления матриц образуется фаза  $\text{VS}_2$ , однако при добавлении перечисленных компонентов образуется наноструктурированная фаза  $\text{VS}_4$ . В работе [53] показано, что оксид

графена наиболее эффективно направляет этот процесс в сторону образования  $VS_4$ . Гидротермальный метод может быть модифицирован таким образом, что без использования углерод-содержащей матрицы могут быть получены микросферы [55] или нанопровода  $VS_4$  [42].

В последнее время  $VS_4$ -содержащие наноматериалы привлекают все больший интерес исследователей. Особое внимание уделено разработке материалов для хранения энергии в литий- [33,46,53,56] и натрий- [57] ионных аккумуляторах.  $VS_4$ -содержащие материалы демонстрируют превосходные характеристики, такие как хорошая циклическая стабильность и высокая емкость заряда вплоть до  $727 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  после 50 циклов [46,47,53,54]. В электрохимическом процессе интеркаляции участвуют как катионная ( $V^{4+}$ ), так и анионная ( $S_2^{2-}$ ) части [33,46,56]. При литиировании тетрасульфида ванадия происходит внутренний перенос электронов от  $V^{4+}$  к дисульфидным группам  $(S-S)^{2-}$ , разрушаются димеры  $(S-S)^{2-}$  и образуется промежуточная интеркалированная фаза состава  $Li_3VS_4$ , степень окисления ванадия в которой составляет +5. По мере продолжения литиирования, когда уже все дисульфидные группы восстановлены до сульфидных,  $V^{5+}$  частично восстанавливается до  $V^{4+}$  с образованием фазы  $Li_{3+x}VS_4$ . В итоге, образуются металлический ванадий и сульфид лития (реакция конверсии). Металлический ванадий участвует в обратной реакции, т.к. при зарядке постепенно снова образуются  $Li_{3+x}VS_4$  и аморфный  $VS_4$  [33,56]. В работе [43] исследован другой аспект вовлечения  $VS_4$  в электрохимические процессы, а именно каталитическое участие наночастиц  $VS_4$ , нанесенных на углеродные нанотрубки, в превращении растворенных полисульфидов лития в нерастворимый  $Li_2S$ , что приводит к увеличению стабильности материала.

Согласно литературным данным [53], ширина запрещенной зоны  $VS_4$  составляет около 1,0 эВ (рассчитано по теории функционала плотности). Относительно недавно стали развиваться направления, связанные с использованием  $VS_4$  в фотокаталитических процессах. Были изучены фотокаталитические свойства  $VS_4$  под действием видимого излучения и проведены эксперименты по разложению воды с выделением газообразного водорода [47]. В работе [44] композиты  $VS_4$ -углерод были успешно протестированы в качестве фотокатализаторов реакции разложения модельного органического загрязнителя метилоранжа. Эксперименты с поглотителями активных частиц показали, что супероксид-радикал ( $\bullet O_2^-$ ), электроны ( $e^-$ ) и дырки ( $h^+$ ) участвуют в фотокаталитическом процессе, в то время как вклад частиц  $\bullet OH$  и  $H_2O_2$  незначителен. Эти же радикалы участвуют и в процессе разложения воды [47]. Композиты  $VS_4$  с различными углеродными материалами (порошок углерода, восстановленный оксид графена, углеродные волокна и нанотрубки) были использованы для фотокаталитической дезинфекции воды на примере колоний *E. Coli* [52]. Исследования механизма процесса указывают на то, что  $\bullet O_2^-$ ,  $e^-$  и  $h^+$  являются наиболее важными активными частицами.

В работе [55] исследованы каталитические свойства субмикросфер  $VS_4$  в реакции окисления тетраметилбензидина (ТМБ) перекисью водорода. Эта реакция имитирует действие природного фермента пероксидазы, поэтому такие материалы называются пероксидазоподобными. В процессе этой реакции ТМБ, имеющий синюю окраску, превращается в бесцветный окисленный продукт. Полученный материал может использоваться в качестве высокоселективного сенсора на перекись водорода, а также L-цистеин, ингибирующий реакцию окисления ТМБ.

Таким образом,  $VS_4$  является перспективным материалом для применения во многих областях, например, в качестве фотокатализаторов, элементов аккумуляторов и сенсоров. В то же время, свойства индивидуального тетрасульфида ванадия, в том числе в наноструктурированном состоянии, пока еще изучены недостаточно. Для синтеза наноструктур используется ограниченное количество методов, расширить которые представляется интересным. Например, не исследованы процессы жидкофазного диспергирования, которые, исходя из общих соображений, могли бы привести к образованию коллоидов, содержащих наночастицы  $VS_4$ .

### 1.1.3. Полуторные халькогениды

Небольшое семейство полуторных халькогенидов структурного типа  $Mo_2S_3$  – это еще один тип низкоразмерных халькогенидов переходных металлов. В этом структурном типе реализуются три соединения, а именно  $Mo_2S_3$ ,  $Nb_2Se_3$  и  $Ta_2Se_3$ . Структуры типа  $M_2Q_3$  образованы атомами халькогена Q (Q=S, Se), имеющими искаженную гексагональную упаковку, и атомами металла M (M=Mo, Nb, Ta), расположенными в части октаэдрических пустот. Основной структурной особенностью соединений данного типа является образование зигзагообразных металлоцепочек двух типов, простирающихся вдоль направления  $b$  (Рис. 4). Расстояния Mo-Mo между соседними атомами в цепочках  $Mo_2S_3$  составляют  $\sim 2,86\text{\AA}$  [4].

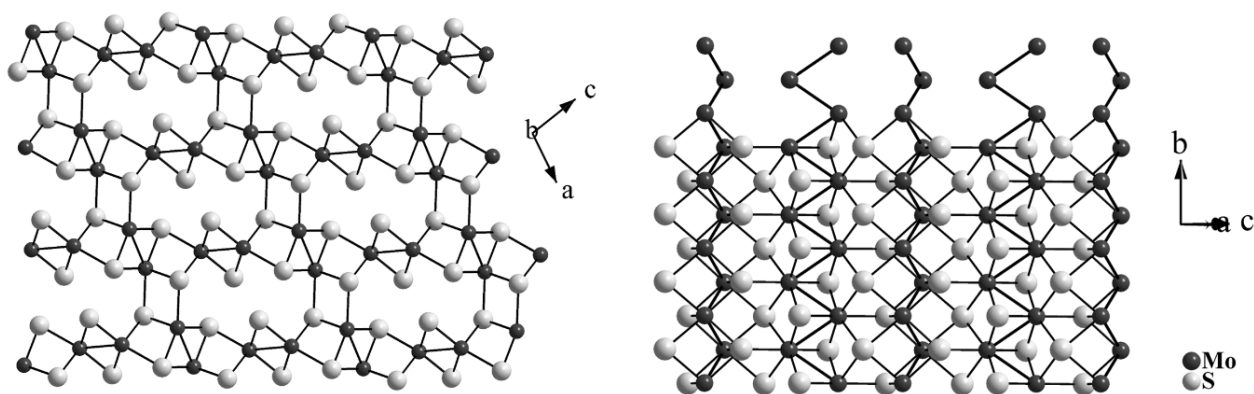


Рис. 4. Фрагменты кристаллической структуры  $Mo_2S_3$

Объемные образцы  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  демонстрируют необычные электрон-транспортные свойства при низких температурах. Например, образцы  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ , при обычных условиях проявляющие металлическую проводимость, при охлаждении до температуры 180К ( $\sim -93^\circ\text{C}$ ) становятся полупроводниками, что связано с образованием ромбических кластеров молибдена [4,28,58]. Важно отметить, что этот фазовый переход имеет аномально большие времена релаксации, и даже при медленном охлаждении возможно частично стабилизировать высокотемпературную фазу [28]. Это свойство рассматривалось как основа для разработки элементов памяти [4]. В структурах  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Ta}_2\text{Se}_3$  образование кластеров не обнаружено.

Интересные электрофизические свойства  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$  также являются предметом исследований [59]. При температурах около 2,1К  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$  переходит в сверхпроводящее состояние [59], в то время как  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  подобных свойств не проявляет, вплоть до 0,3К [4].

В работе [60] объемные образцы  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ , полученные электролитическим методом, были исследованы в качестве катодного материала. Емкость полученного электрода в первом цикле составила 340-370  $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  и снижалась при циклировании вплоть до 150-200  $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  после 50 циклов. Как показали детальные исследования процесса, стадия интеркаляции атомов лития в структуру  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  является лимитирующим этапом.

До начала данной работы в литературе не было сообщений о возможности отщепления слоев от кристаллов  $\text{M}_2\text{Q}_3$ . Однако, были немногочисленные работы, посвященные наноматериалам на основе  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ . Например,  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  с морфологией наночеток был получен путем добавления частиц золота в условиях химического газотранспортного метода, где в качестве предшественников использовали  $\text{MoO}_3$  и S [61]. Толщина пластинок  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ , из которых состояли полученные «цветки», была около 10 нм. Авторы обнаружили, что в отсутствие частиц золота фаза  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  не образуется, в связи с чем выдвинули предположение о том, что частицы золота выступают в роли начальных центров роста  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ . В работе [62]  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  в виде наностержней был получен в условиях химического осаждения из газовой фазы внутри пористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В качестве предшественников использовали  $\text{MoO}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Тонкие слои  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  на подложках из Cu были получены осаждением при низком давлении [63]. Обнаружена необычная сорбция молекул антрахинона на поверхность  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ .

Таким образом, на момент начала данной работы материалы на основе полупроводников типа  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  были исследованы явно недостаточно. Анализируя кристаллические структуры соединений типа  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ , можно отметить, что, хотя в общем смысле структуры являются трехмерными и нет отдельных слабосвязанных слоев, соединения типа  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  можно рассмотреть как квазислоистые, поскольку имеются слои, ковалентно «сшитые» между собой. Такое рассмотрение могло бы открыть новые возможности для получения наноструктурированных образцов  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  и его родственных соединений.

#### 1.1.4. Дихалькогениды переходных металлов

Слоистые дихалькогениды переходных металлов представляют собой обширный класс соединений, насчитывающий более 40 представителей. Кристаллические структуры  $MQ_2$  ( $M = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W$ ;  $X = S, Se, Te$ ) состоят из бесконечных чередующихся трехатомных гексагональных слоев-сэндвичей  $Q—M—Q$  (Рис. 5), в которых координационные октаэдры или тригональные призмы  $MQ_6$  соединены общими ребрами. В зависимости от координационного окружения и степени окисления металла,  $MQ_2$  могут быть металлами, полуметаллами или полупроводниками. В случае некоторых представителей данного класса соединений могут возникать волны зарядовой плотности и другие интересные физические явления [1-7,64,65].

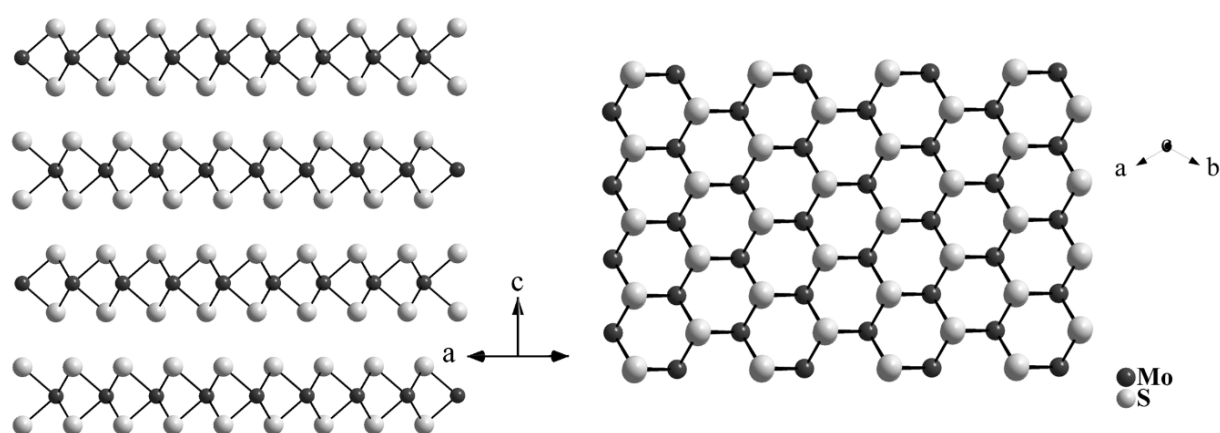
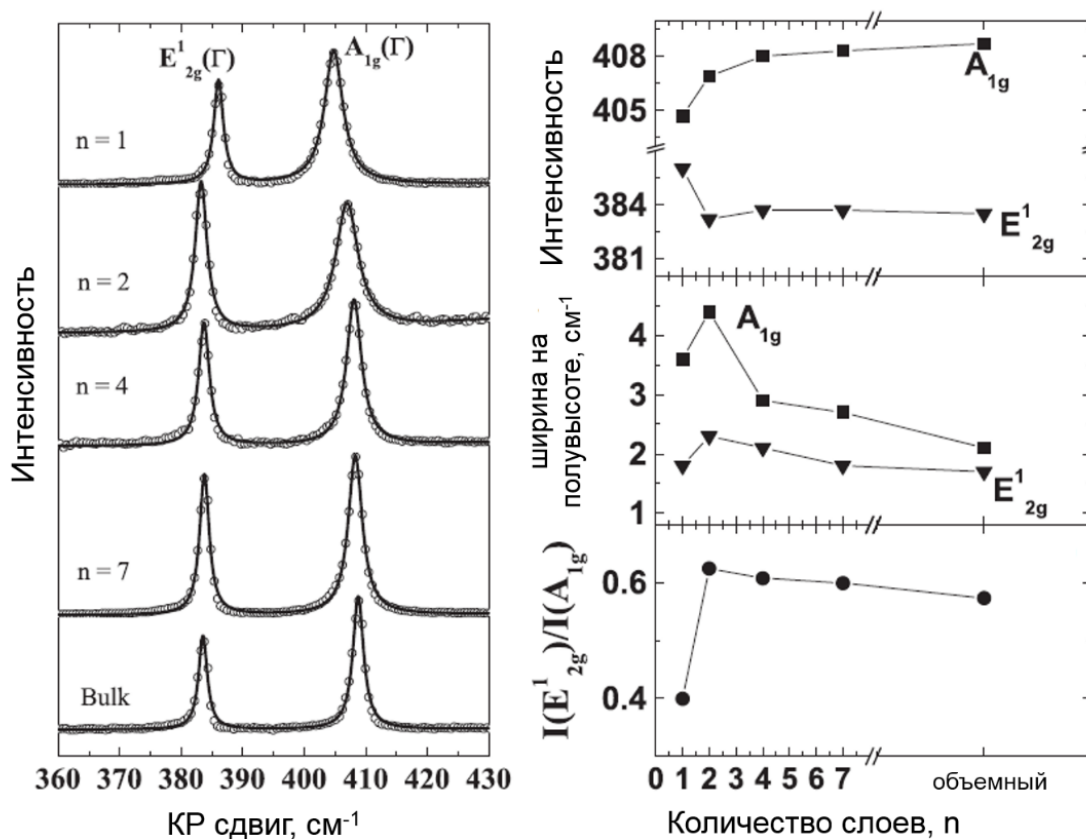


Рис. 5. Фрагменты кристаллической структуры  $MoS_2$

В последнее время наблюдается повышенный интерес к наноматериалам на основе слоистых дихалькогенидов [6-13]. Прямым следствием уменьшения размеров в определенном направлении для любого материала является повышение его удельной поверхности и доли краевых/поверхностных атомов, что усиливает его реакционную способность и каталитические свойства. Эта закономерность ожидаемо проявляется и для наноматериалов на основе  $MQ_2$ . Кроме того, в связи с квантово-размерными эффектами, электронные свойства наноллистов  $MQ_2$  также меняются в зависимости от количества слоев: ширина запрещенной зоны  $MoS_2$  увеличивается от 1,3 эВ в массивном материале до 1,9 эВ в однослойном. С уменьшением количества слоев происходит изменение характера межзонного перехода от непрямого в массивном материале до прямого в однослойном, что приводит к изменению ряда свойств [6,9,11,12]. Так, в отличие от массивных аналогов, тонкие слои  $MQ_2$  обладают сильными фотолюминесцентными свойствами [66-69].

При характеристике образцов используется ряд физико-химических методов, чувствительных к изменению количества слоев структуры  $MQ_2$  в образце. Например, в рентгенограммах, для однослойных образцов ожидаемо пропадают рефлексы (002) [13].

КР-спектроскопия оказывается методом, реагирующим на изменение количества слоев в структуре дихалькогенидов (Рис. 6) [70]. Положения колебательных мод  $E_{2g}^1$  и  $A_{1g}$  закономерно изменяются при изменении числа слоев от одного до семи, при этом листы большей толщины практически неотличимы от объемного материала. Эти наблюдения активно используются для определения толщины слоев наноллистов в конкретном эксперименте, поскольку установление толщины методом АСМ представляет собой значительно более трудоемкий процесс.



**Рис. 6.** КР спектры образцов различной толщины (слева); зависимости параметров пиков от толщины образцов MoS<sub>2</sub> (справа) [70]. Толщина указана в единичных слоях структуры

Спектр областей применения MQ<sub>2</sub>, полученных в виде наноллистов, чрезвычайно широк (Рис. 7): электронные устройства [71-75], термоэлектрические устройства [76,77], хранение и преобразование энергии [77-80], сенсоры опасных газов [71,81,82], летучих органических веществ [83], элементы датчиков влажности [84] и pH [73], электрокатализаторы реакций выделения водорода [85-95] или кислорода при разложении воды [94,96], катализаторы [97-99], фотокатализаторы [100,101] и носители каталитических частиц [102-105], сорбенты токсичных веществ [80], антибактериальные агенты [106,107], биомедицина [108-110].



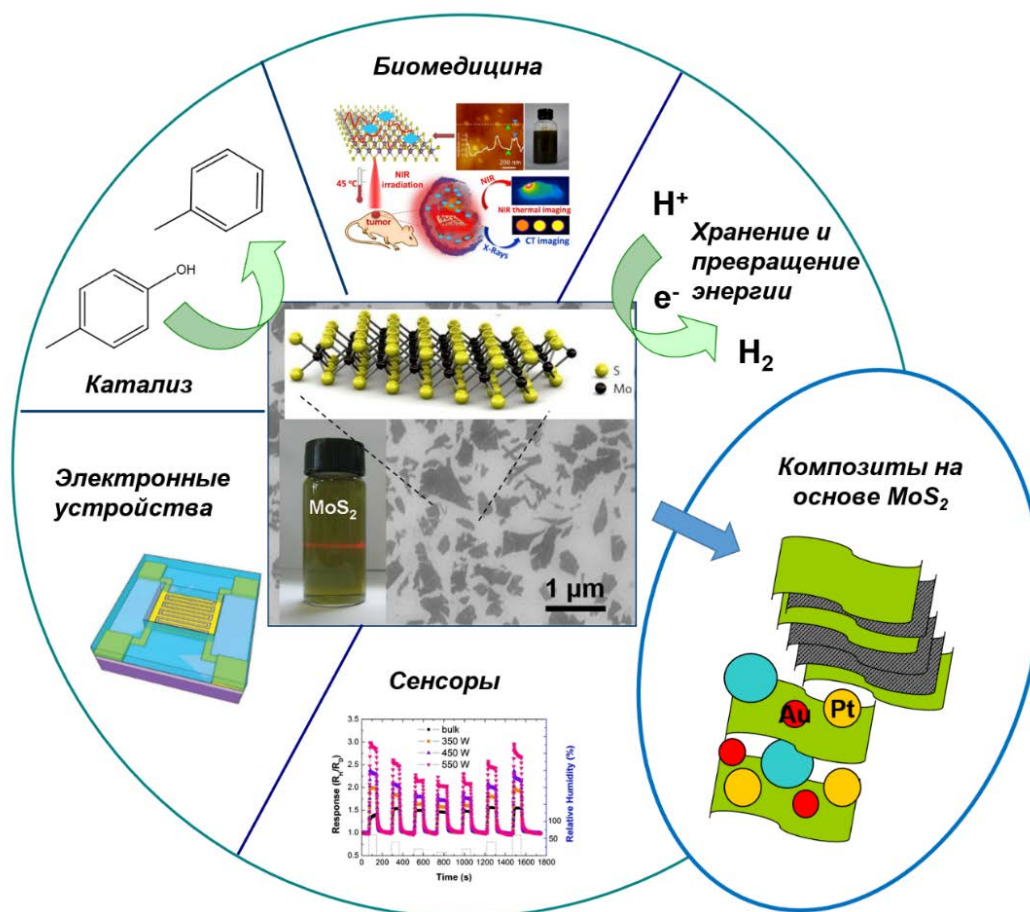


Рис. 7. Потенциальные области применений отщепленных нанолистов MQ<sub>2</sub> [111]

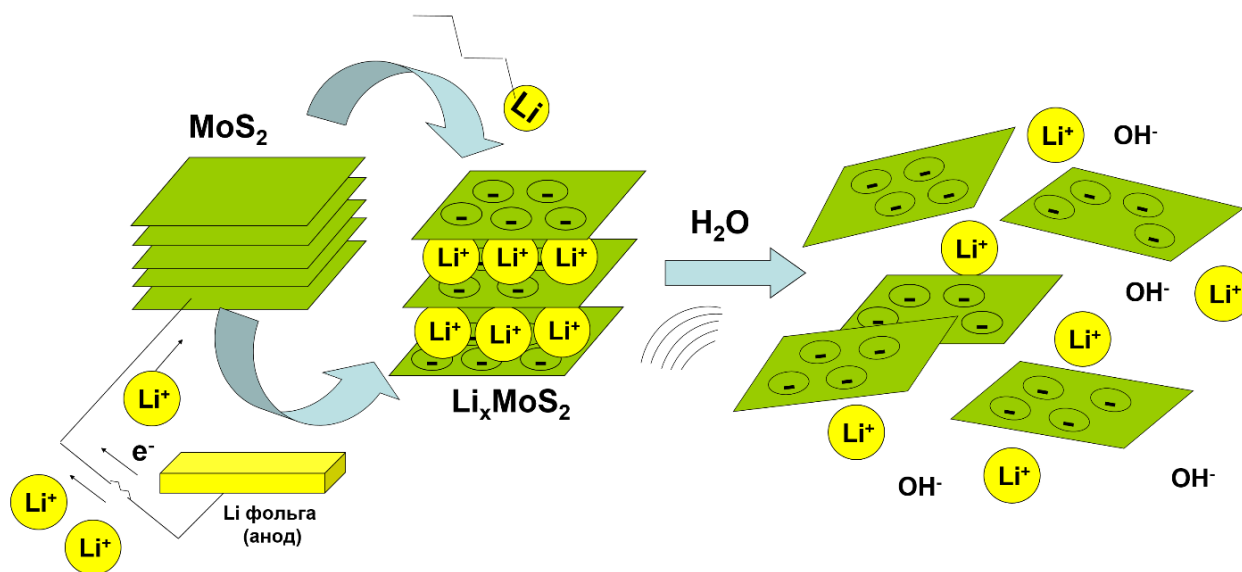
Методы получения наноструктурированных MQ<sub>2</sub> можно разделить на две группы:

1. Так называемый подход «снизу вверх» (в англоязычной литературе «bottom-up»), при котором наноструктурированные образцы получаются в результате химических реакций. К этому типу методов можно отнести все синтезы из молекулярных предшественников [8,112,113], химическое осаждение из газовой фазы [6,10,12] и т.д. Методы этой группы многочисленны, однако их более подробное рассмотрение лежит за рамками данной работы.

2. Дисперсионные методы, или методы подхода «сверху вниз» (в англоязычной литературе «top-down»), при котором наноструктурированные образцы получают методом измельчения более крупных, монокристалльных или поликристаллических образцов. В группу таких методов входят микромеханическое отщепление [20], методы жидкофазного расщепления [12,21,22], интеркаляционные подходы [3,65,114-117], и др.

Как и большинство слоистых соединений (графит, h-BN и др.), дихалькогениды переходных металлов могут образовывать интеркалированные соединения при внедрении в их межслоевые пространства некоторых атомов или молекул, что подробно описано в обзорах [3,65,114-117]. Это свойство активно используется для расщепления MQ<sub>2</sub> на отдельные нанолиты. Наиболее часто проводится расщепление слоистых халькогенидов, интеркалированных литием (Li<sub>x</sub>MQ<sub>2</sub>).

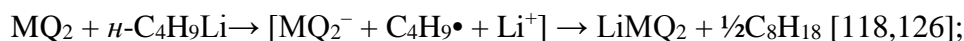
Такой подход был предложен и развивался в 1970-1990е годы в работах групп М. Дайнса [118], Р.Ф. Фриндта [119-122], Ю.Н. Новикова [65,123-125] и других коллективов. Основные этапы интеркаляционного подхода схематично представлены на Рис. 8.



**Рис. 8.** Схема, отображающая основную суть интеркаляционного подхода для получения нанолистов  $\text{MoS}_2$  и родственных дихалькогенидов переходных металлов [111]

Интеркаляция включает две стадии (Рис. 8):

1. Сначала получают интеркалированное соединение  $\text{Li}_x\text{MQ}_2$  путем обработки  $\text{MQ}_2$  раствором *n*-бутиллития (**BuLi**)  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  в гексане. В  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  связь C-Li в значительной степени поляризована, поэтому для практического удобства можно рассматривать его как  $(\text{C}_4\text{H}_9)^-\text{Li}^+$ . Движущей силой процесса является перенос электронов от  $\text{C}_4\text{H}_9^-$  к слоям  $\text{MQ}_2$ , между которыми затем интеркалируется  $\text{Li}^+$  и уравнивает заряд:



2. Далее к интеркаляту  $\text{Li}_x\text{MQ}_2$  добавляют воду, интеркалированный литий реагирует с водой с образованием  $\text{LiOH}$  и выделением  $\text{H}_2$ , в результате чего образуется коллоид, содержащий почти исключительно монослои  $\text{MQ}_2$ . Успешное расщепление достигается за счет того, что, с одной стороны, при интеркаляции увеличиваются межслоевые расстояния и ослабевают Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия между слоями  $\text{MQ}_2$ , а с другой стороны – при реакции лития с водой пузырьки выделяющегося газообразного водорода далее расталкивают слои [71]. Поскольку при интеркаляции лития  $\text{C}_4\text{H}_9^-$  переносит электроны дихалькогениду, это ведет к нарушению стабильности структур 2H и к фазовому переходу  $\text{MQ}_2$  в октаэдрическую координацию  $2\text{H} \rightarrow 1\text{T}$ , что ведет к исчезновению полупроводниковых и появлению металлических свойств [67,90,120,121]. В зависимости от области применения, это явление может быть как желательно, так и нежелательно. Например, 1T фаза  $\text{MoS}_2$  проявляет прекрасные электрокаталитические свойства в реакциях выделения кислорода [96] и водорода [85,87,92,93] при разложении воды.

Если это необходимо, то метастабильная октаэдрическая координация может быть переведена обратно в тригонально-призматическую при нагревании до 150-300 °С [67,120,127].

Однако, несмотря на то, что расщепление  $\text{Li}_x\text{MQ}_2$ , полученных через реакцию  $\text{MQ}_2$  с  $\text{BuLi}$ , позволяет получать монослои  $\text{MQ}_2$  в дисперсиях с высоким выходом, этот метод имеет и ряд недостатков. Во-первых, реакция литиирования протекает достаточно медленно – необходимо прогревание реакционной смеси в течение нескольких суток, поскольку  $\text{BuLi}$ , как и другие литий-органические соединения, в гексане собирается в менее реакционно-способные димеры, тримеры, гексамеры и т.д. [118,128,129]. В случае  $\text{WS}_2$ , для получения интеркалятов, способных к эффективному расщеплению, требуются еще более жесткие условия [121,130]. Во-вторых, соединения  $\text{Li}_x\text{MQ}_2$  неустойчивы на воздухе и склонны к воспламенению [131]. В-третьих, по прошествии расщепления  $\text{Li}_x\text{MQ}_2$  необходима отмывка наноллистов от  $\text{LiOH}$ . И наконец, содержание монослоев  $\text{MQ}_2$  из  $\text{Li}_x\text{MS}_2$  в дисперсии существенно зависит от того, насколько полно прошла интеркаляция, т.е. от величины  $x$  в  $\text{Li}_x\text{MS}_2$ . С другой стороны, при избыточном содержании лития в решетке, устойчивость интеркалята нарушается и происходит его разложение до  $\text{Li}_2\text{S}$  и кластеров  $\text{M}_n$  [6,114,128].

Значительно ускорить интеркаляцию  $\text{BuLi}$  в  $\text{MoS}_2$  можно при проведении ее в специальных условиях, например, под действием УЗ [95,129,132], микроволнового излучения [93,133] или в сольвотермальных условиях [134,135]. При УЗ обработке реакционной смеси время реакции сокращается с нескольких дней до нескольких часов, а при микроволновой обработке – до 20 минут. Действие УЗ может заключаться в том, что при высоких локальных температурах и давлениях, возникающих вследствие кавитации, могут разрушаться малоактивные гексамеры и другие агрегаты  $\text{BuLi}$  до мономеров, может ускоряться процесс переноса электронов от  $\text{BuLi}$  к  $\text{MoS}_2$ , и упрощаться проникновение лития в межслоевые пространства. Однако, также нужно иметь в виду, что УЗ обработка ведет к дроблению частиц  $\text{MQ}_2$ , что также способствует более легкому проникновению интеркалянта [132]. Интеркаляционный подход позволяет получать дисперсии  $\text{MQ}_2$  не только в водной среде, но и в органической. Ранее упоминалось расщепление литиированных  $\text{TiS}_2$  [136,137] и  $\text{MoSe}_2$  [138] в *N*-метилформамиде и в других средах. Причем появляются работы, направленные на расширение круга используемых жидкостей для получения монослоев дихалькогенидов из их интеркалятов, например, предложено проводить обмен растворителей [139] или обмен интеркалянта [131].

Альтернативным вариантом для лучшего контроля за процессом интеркаляции является проведение его электрохимическим путем с использованием слоистых халькогенидов  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{TaS}_2$ ,  $\text{ZrS}_2$  в качестве катода и литиевой фольги в качестве анода и источника ионов лития [71,76,102,140]. Продукты реакции диспергировались в воде и этаноле с образованием монослоев (с выходом до 92% в случае  $\text{MoS}_2$ ).

Еще в 80-х годах 20 века было обнаружено взаимодействие массивных  $\text{MQ}_2$  с жидкостями, однако, тогда авторы не ставили задачу получения наноллистов этих материалов, а получали маленькие частицы, проявляющие квантовые эффекты. Было показано, что при взаимодействии порошков  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$  и  $\text{WSe}_2$  с  $\text{CH}_3\text{CN}$  при нагревании до  $60^\circ\text{C}$  наблюдалось их растворение [141].  $\text{CH}_3\text{CN}$  проникает между слоями халькогенидов и взаимодействует с ними достаточно сильно для того чтобы разделить их между собой, но недостаточно для того, чтобы образовать интеркалированное соединение. Концентрация дисперсий составляла около  $10^{-5}\text{M}$ , а размер частиц по данным ПЭМ 1-3,5 нм. Перед изучением дисперсий авторы фильтровали их через фильтры с размерами пор 4 нм. В настоящее время  $\text{CH}_3\text{CN}$ , наряду с другими органическими жидкостями, используется для получения наноллистов  $\text{MQ}_2$  [73,84].

Успешно проведено расщепление с помощью мешалки, обеспечивающей высокие напряжения сдвига [142,143] и с помощью кухонного блендера [86]. Также описаны процессы, где  $\text{MoS}_2$  гомогенизировали в жидкостях под давлением 100 МПа [144]. Важными параметрами в подобных процессах являются скорость вращения, форма и диаметр миксера, а также свойства жидкости.

В следующем разделе данной работы мы проанализируем особенности другого метода, а именно ультразвукового жидкофазного диспергирования, широко используемого для получения наноструктурированных дихалькогенидов.

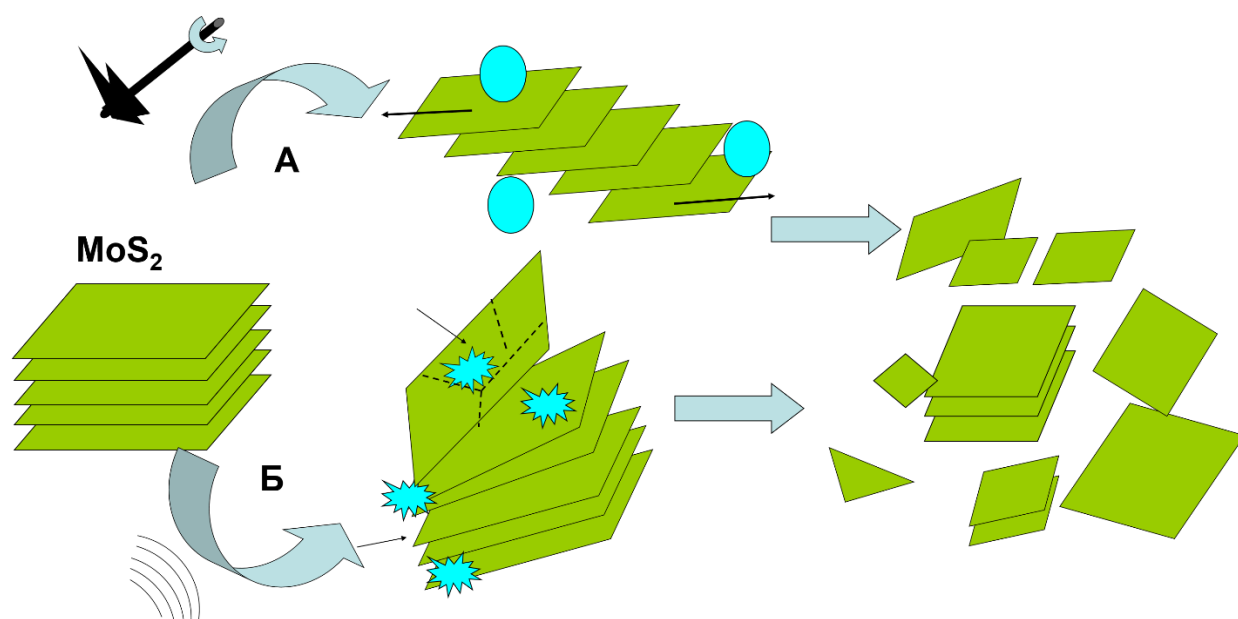
## **1.2. Метод ультразвукового диспергирования в жидких средах в применении к $\text{MQ}_2$**

Метод жидкофазного диспергирования получил огромное распространение для получения наноструктурированных образцов соединений со слоистой структурой (графит, h-BN, слоистые  $\text{MQ}_2$ ). Этот метод заключается в обработке УЗ порошков в присутствии различных жидких ДС (Рис. 9). Для удаления не расщепившихся объемных материалов используют центрифугирование или отстаивание. Процесс можно представить в виде последовательных стадий:

1. Погружение  $\text{MQ}_2$  в жидкость.
2. Расщепление  $\text{MQ}_2$  (Рис. 9А).
3. Стабилизация коллоидного раствора, содержащего тонкие пластины  $\text{MQ}_2$ .

Поскольку взаимодействие с жидкостью носит Ван-дер-Ваальсовский характер, для наноллистов в дисперсиях сохраняется гексагональная симметрия [21], что отличает их от продуктов расщепления  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  и  $\text{Li}_x\text{WS}_2$ , в которых происходят заметные отклонения от гексагональной структуры, как обсуждалось выше. Толщина и размеры частиц в плоскости, концентрация и другие характеристики зависят от экспериментальных условий. Наибольшее

влияние на свойства образующихся дисперсий оказывают: (1) параметры УЗ обработки и (2) тип/состав ДС, используемой для расщепления.



**Рис. 9.** Схематическое изображение основных процессов, происходящих во время жидкофазного диспергирования: расслоение (отщепление слоев и наночастиц (разрываются только Ван-дер-Ваальсовы связи между слоями) (А); дробление (измельчение до наночастиц с небольшими размерами) (Б) [111]

### *1.2.1. Влияние параметров УЗ обработки*

Ультразвук – звуковые волны с частотой, превышающей верхнюю границу слышимого звука. Их взаимодействие с твердыми телами представляет собой сложный процесс, который мы в применении к диспергированию  $\text{MoS}_2$  в общих чертах представим ниже. Детально физическая природа УЗ, его взаимодействие с материалами и применения в науке о материалах обсуждается в обзорах К.С. Suslick и соавторов [145,146] и других [147-149].

Условия проведения УЗ обработки массивного  $\text{MoS}_2$  (и других слоистых материалов) могут оказать существенное влияние на такие свойства образующегося продукта, как толщина и размеры в плоскости. При облучении жидкостей УЗ в них возникает последовательность сжатий и разрежений, которые представляют собой акустические волны, распространяющиеся в жидкой среде. Во время полупериодов разрежения в жидкостях возникают и расширяются небольшие пузырьки пара, которые далее сжимаются после перехода в область повышенного давления. Это явление называется кавитацией [69,150,151]. Высокие локальные температуры и давления, сопровождающие схлопывание пузырьков, ведут к отщеплению наночастиц слоистых  $\text{MoS}_2$ . Если кавитационные пузырьки находятся вблизи поверхности жидкости или твердой стенки (частицы), вокруг них могут возникать вихревые потоки жидкости, ведущие к возникновению дефектов поверхности и в конечном итоге дроблению частиц (уменьшению размеров в

плоскости) [84,152,153]. Форма, материал изготовления и нагрузка УЗ зонда также влияют на мощность УЗ, передаваемую жидкой среде. Отметим, что в работах, посвященных влиянию параметров УЗ обработки на свойства дисперсий, используются УЗ гомогенизаторы.

Таким образом, в общем случае, под действием УЗ волн MQ<sub>2</sub> подвергается двум типам воздействия: *расслоению*, т.е. отщеплению слоев – наноллистов (разрываются только Ван-дер-Ваальсовы связи между слоями) (Рис. 9А), и *дроблению*, т.е. измельчению до наноллистов с небольшими размерами, вплоть до наночастиц, с разрывом ковалентных М-Q-M связей (Рис. 9Б). Важными аспектами в этом процессе являются форма УЗ зонда, давление и время реакции, интенсивность УЗ [153], плотность жидкости, [153], глубина погружения УЗ зонда в жидкость [152] и т.д. [69,151]. Варьирование этих параметров помогает контролировать процесс и направлять его в сторону получения продуктов с желаемыми характеристиками.

Увеличение продолжительности УЗ обработки ведет к тому, что концентрация дисперсий растет, гексагональная структура MQ<sub>2</sub> сохраняется, но размеры диспергированных наноллистов падают вследствие их разрезания перпендикулярно плоскости слоев [77,153-155]. Авторы [84,150,153] изучали влияние мощности УЗ в диапазоне от 100 до 550 Вт на свойства образующихся дисперсий MoS<sub>2</sub> в N-метилпирролидоне (**МП**) [150], хлороформе и CH<sub>3</sub>CN [84] и водных растворах поверхностно-активных веществ (**ПАВ**) [153]. Показано [84], что с увеличением мощности УЗ с 350 Вт до 500 Вт размер наноллистов уменьшается с 200 нм почти в 2 раза при одинаковых толщинах в 6–12 нм, а выход диспергированного продукта увеличивается (максимально 0,43 мг·л<sup>-1</sup>). Авторы рассматривают 2 типа кавитации в жидкости. В области слабых акустических полей имеет место стабильная кавитация, когда пузырьки – стабильные полости – имеют относительно длинный цикл роста и пульсируют в течение многих периодов вокруг некоторого положения равновесия. В отличие от стабильной кавитации, нестабильная кавитация происходит при повышении мощности УЗ: пульсирующие пузырьки, достаточно быстро (за несколько волновых периодов) достигают резонансных размеров, стремительно расширяются и резко хаотично сокращаются, вызывая чрезвычайно сильное ускорение потоков жидкости. При низких значениях входной мощности (100–200 Вт) реализуется стабильная кавитация, удары стабильно пульсирующих пузырьков о базальную плоскость не способны существенно разрушить ковалентные связи S-Mo-S, но могут легко преодолеть Ван-дер-Ваальсовы силы, связывающие листы MoS<sub>2</sub> между собой. Таким образом, в этом диапазоне мощности получают наноллисты MoS<sub>2</sub> больших размеров (150×75 нм), при толщине 3–7 нм. При повышении передаваемой мощности до 320 Вт вступает в действие нестабильная кавитация, под действием которой высокоинтенсивные удары о базальную поверхность MoS<sub>2</sub> генерируют в ней дефекты, вдоль которых листы разрушаются с разрывом ковалентных связей S-Mo-S и образованием множества небольших наноллистов. Наиболее сильно этот эффект проявлялся в

районе мощностей 200 – 250 Вт, в результате чего образовывались самые маленькие нанолиты с узкими распределениями по размерам (72×33 нм) и толщиной 1–5 нм. Однако, при мощности 285 Вт и, особенно, 400 Вт, начинает проявляться эффект УЗ экранирования, который заключается в том, что вокруг датчика накапливается множество пузырьков, которые мешают прохождению УЗ волн и возникновению нестабильной кавитации, что ведет к увеличению размеров отщепляющихся нанолитов до 207×112 нм при толщине 2–10 нм. Авторы [155] отмечают, что описанные выше эффекты фрагментации слоев MQ<sub>2</sub> с разрывом М-Q-М связей ведут к образованию множества валентно ненасыщенных атомов на краях, которые могут реагировать с молекулами ДС (в данной работе использовали изопропанол (**i-PrOH**)) и кислородом атмосферы. Спектроскопические исследования показали присутствие поверхностных групп –ОН, –СН<sub>3</sub>, а также SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, –СОН и –СООН. Такие функционализированные краевые участки могут играть важную роль в стабилизации коллоидов MQ<sub>2</sub>, причем, для небольших нанолитов влияние химии краев на свойства будет больше за счет большей доли краевых атомов.

Еще одним важным параметром является давление, при котором проводится УЗ обработка [69,151,156]. При атмосферном давлении воде может быть передана акустическая мощность около 50 Вт·см<sup>-2</sup>. В качественных УЗ устройствах жидкости передается свыше 95% входной мощности, 3–4% рассеивается в виде тепла. При атмосферном давлении максимальная достижимая мощность составляет приблизительно 300 Вт. Можно далее повысить мощность, если поместить УЗ гомогенизатор в реактор под давлением. Оптимальное давление для достижения входной мощности в 1000 Вт составляет около 4 бар, 2000 Вт – 6–7 бар. Более высокие давления слишком сильно нагружают УЗ инструмент [151]. Другой способ передать жидкости большую мощность состоит в использовании более плотных жидкостей (этиленгликоль, глицерин и т.д.). Авторы [69] диспергировали MoS<sub>2</sub> УЗ высокой интенсивности (20 кГц, 2000 Вт), в реакторе под давлением 6 бар в этиленгликоле или в воде с ПАВ додецилбензенсульфонатом натрия. В результате образовывались монослои MoS<sub>2</sub> с размерами в плоскости до 700 нм. Если далее нанолиты продолжительно греть при температуре кипения жидкости, они дробятся до квантовых точек [69]. Аналогичные эксперименты были проведены и для WS<sub>2</sub> [156]. Авторы работы [151] продолжили эту идею по применению УЗ реакторов под давлением для диспергирования слоистых соединений и получили целый ряд дисперсий, включая MoS<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub>, в органических жидких средах (МП, диметилформамиде (**ДМФА**), диметилсульфоксиде (**ДМСО**)) и в водных растворах щелочей.

### 1.2.2. Влияние природы дисперсионной среды

Большая работа проведена исследователями в отношении выбора жидких ДС для расщепления MQ<sub>2</sub> под действием УЗ и фундаментального обоснования эффективности тех или иных жидкостей. Вопрос о том, какие именно свойства жидкости делают ее способной или не способной к диспергированию MQ<sub>2</sub>, обсуждается с различных точек зрения. С одной стороны, рассматривают межмолекулярные взаимодействия, не приводящие к образованию ковалентных связей, но достаточно сильные для преодоления сил притяжения между наночастицами. С другой стороны, недавние исследования показывают, что взаимодействия на границе жидкость–поверхность MQ<sub>2</sub> могут носить более сложный, химический характер, что определяется, в частности, способностью ДС к образованию химически активных частиц в процессе сонолиза [74,152,155,157]. Ниже будут последовательно рассмотрены оба эти аспекта.

Применимость принципов термодинамики растворов к коллоидным дисперсиям MQ<sub>2</sub> показана в серии работ Дж. Колмана с соавторами [21,154,158,159], П. Аджаяна с соавторами [160,161] и других [162,163], проводивших систематическое изучение возможностей диспергирования многочисленных дихалькогенидов в различных жидкостях под действием УЗ. Для объяснения наблюдаемых закономерностей и предсказания успешных ДС привлекают различные теории, позволяющие количественно оценить растворяющую способность различных сред по отношению к MQ<sub>2</sub>. Исследуется применимость различных параметров растворимости – величин, которые должны быть близки у MQ<sub>2</sub> и растворителя для минимизации энергии расщепления (энтальпии смешения) и образования дисперсии. Так, в качестве параметра растворимости рассматривали поверхностную энергию растворителя. Было замечено, что общим свойством для всех «успешных» ДС является значение удельного поверхностного натяжения  $\sigma$  около 40 мДж/м<sup>2</sup>, что соответствует полной поверхностной энергии  $\gamma \sim 70$  мДж/м<sup>2</sup> (эти величины связаны как  $\gamma = \sigma + TS$ , где  $S$  – поверхностная энтропия, и  $TS \sim 29$  мДж/м<sup>2</sup> для большинства жидкостей при комнатной температуре), что близко к значению удельного поверхностного натяжения наночастиц дихалькогенидов [21,158,161]. Интересно, что для наночастиц таких химически различных материалов, как графен, гексагональный нитрид бора и слоистые дихалькогениды, поверхностные энергии отличаются незначительно [158]. Этот метод оказался очень успешным для первоначального скрининга новых ДС. Среди лучших ДС как для MoS<sub>2</sub>, так и для WS<sub>2</sub> оказались *N*-винил-пирролидинон, ДМСО, *N*-додецил-пирролидон, циклогексил-пирролидинон, диметил-имидазолидинон, ДМФА. Наивысшие достигнутые концентрации в МП составляют 0,30 мг·л<sup>-1</sup> для MoS<sub>2</sub> и 0,15 мг·л<sup>-1</sup> для WS<sub>2</sub> [21,158]. После оптимизации условий УЗ обработки и центрифугирования удалось получить MoS<sub>2</sub> в МП с концентрацией 40 мг·л<sup>-1</sup> с выходом до 40% [154].



Однако, известны случаи, когда жидкости с близкими значениями поверхностных натяжений  $\sigma$  в разной степени диспергируют MQ<sub>2</sub> [21]. Так происходит, например, с МП и пиридином. Это может быть связано с тем, что величина  $\sigma$  описывает взаимодействия в общем, когда же в реальности межмолекулярные взаимодействия имеют различный характер. Полное поверхностное натяжение может быть представлено двумя компонентами, отвечающими за полярные ( $\sigma^p$ ) и дисперсионные ( $\sigma^d$ ) взаимодействия [160,161]. Если у жидкости определенный вид взаимодействия сильно отличается от взаимодействия того же типа у MQ<sub>2</sub>, диспергирование происходить не будет. Хотя точные значения этих компонент для различных растворителей неизвестны, авторы [160,161] предложили использовать их отношение  $\sigma^p/\sigma^d$ , которое вычислили с помощью измерений контактных углов MQ<sub>2</sub> с различными жидкостями. Этот метод позволил найти для различных материалов ДС с подходящими значениями  $\sigma^p/\sigma^d$  простым варьированием соотношения двух растворителей в смеси (Табл. 1). Так, были успешно получены дисперсии не только в среде i-PrOH/вода, но и ацетон/вода (3:2 для MoS<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub> при соотношении  $\sigma^p/\sigma^d = 0,479$ ) и тетрагидрофуран (ТГФ)/вода (1:1 для MoS<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub> при соотношении  $\sigma^p/\sigma^d = 0,476$ ) [160]. Причем, как видно из данных Табл. 1, совпадение значений соотношений компонент  $\sigma^p/\sigma^d$  у MQ<sub>2</sub> и растворителей даже более важно, чем совпадения значений полного поверхностного натяжения.

Т а б л и ц а 1

Значения полного поверхностного натяжения  $\sigma$  и соотношения его полярной и дисперсионной компонент  $\sigma^p/\sigma^d$  для слоистых дихалькогенидов и лучше всего диспергирующих их водно-изопропанольных смесей [111,160]

Вещество	$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma^p/\sigma^d$
MoS <sub>2</sub>	~ 40	0,449
i-PrOH/вода (4:1)	23,4	0,450
WS <sub>2</sub>	~ 40	0,563
i-PrOH/вода (1:1)	25,1	0,482
SnS <sub>2</sub>	~ 40	0,767
i-PrOH/вода (1:4)	33,9	0,719
TaS <sub>2</sub>	~ 40	1,283
i-PrOH/вода (1:19)	48,7	1,240

Помимо поверхностных натяжений, используются параметры растворимости Гильдебранда  $\delta = (E_{исп}/V_{мол})^{1/2}$ , где  $E_{исп}$  – энергия испарения (полная молярная энергия когезии), а  $V_{мол}$  –

молярный объем вещества. Величина  $E_{исп}/V_{мол}$  носит название плотности энергии когезии [21,158,159]. Согласно теории Гильдебранда, растворение должно иметь место, если энтальпия смешения близка к нулю в уравнении:

$$\Delta H_{смеш} = (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi(1 - \phi),$$

где  $\delta_1$  и  $\delta_2$  – параметры растворимости Гильдебранда растворяемого вещества и растворителя, соответственно, а  $\phi$  – объемная доля растворяемого вещества.

Параметры растворимости Гильдебранда для  $MoS_2$  и  $WS_2$  лежат в диапазоне 20–30 МПа<sup>1/2</sup> [21,158]. Однако, как и при рассмотрении поверхностного натяжения растворителей, обнаруживается ряд растворителей с подходящими параметрами  $\delta$ , но низкой диспергирующей способностью. Объяснить это можно исходя из того, что величина  $\delta$ , как и поверхностное натяжение  $\sigma$ , описывает взаимодействия в общем, когда же в реальности можно выделить как минимум три типа межмолекулярных взаимодействий: дисперсионные, полярные и взаимодействия за счет водородных связей. Указанные три вида взаимодействий учтены в теории Хансена. Связь параметров растворимости Гильдебранда и Хансена можно представить как:

$$\delta = \delta_{дисп}^2 + \delta_{пол}^2 + \delta_H^2,$$

где  $\delta_i = (E_i/V_{мол})^{1/2}$  – параметр Хансена, отвечающий за один из 3 выделенных видов межмолекулярного взаимодействия.

Для  $MoS_2$  найдены достаточно узкие диапазоны значений компонент, отвечающих за энергии дисперсионного взаимодействия ( $\delta_D$ ), полярного взаимодействия ( $\delta_P$ ) и энергии образования водородных связей ( $\delta_H$ ):  $\delta_D \sim 17\text{--}19$  МПа<sup>1/2</sup>;  $\delta_P \sim 6\text{--}12$  МПа<sup>1/2</sup>;  $\delta_H \sim 4,5\text{--}8,5$  МПа<sup>1/2</sup> [21,158].

Параметры Хансена успешно применены к смесям растворителей, и авторы [162] получили дисперсии  $MoS_2$  и  $WS_2$  в водно-этанольной среде. Оптимальное соотношение этанола в смеси для  $MoS_2$  составляет 45 об.%, а для  $WS_2$  – 35 об.%. Использование смеси позволило достигнуть концентраций  $MoS_2$  в 13 раз выше, чем в чистом этаноле и в 68 раз выше, чем в чистой воде. Измерения  $\xi$ -потенциалов наночастиц в дисперсиях показали, что в растворе они отрицательно заряжены ( $MoS_2$  -20,7 эВ,  $WS_2$  -43,5 эВ), что и обеспечивает высокую стабильность дисперсий за счет взаимного отталкивания наночастиц.

Обсужденные выше работы, сосредоточенные на термодинамических аспектах процесса диспергирования  $MQ_2$  в ДС, однако, не объясняют, как возникают и какую роль играют отрицательные заряды на стабилизированных в коллоидном состоянии наночастицах  $MQ_2$ . Кроме того, такой важный параметр, как поверхностное натяжение растворителя, может меняться под действием УЗ вследствие сонолитических реакций [152]. Также, в случае смешанных растворителей, не всегда экспериментально найденные соотношения их количеств хорошо соответствуют расчетному минимуму энергии поверхности раздела [164]. Полагается, например,

что это может быть связано с образованием гетеро-ассоциатов между молекулами воды и МП, которые стерически отталкивают наноллисты в дисперсии [164]. Для дисперсий MoS<sub>2</sub>/1,2-дихлорбензол отмечается важность образования при УЗ обработке сонополимера – продукта разложения и полимеризации растворителя. Одним из возможных механизмов в этом случае является интеркаляция дихлорбензола с краев частиц MoS<sub>2</sub>, полимеризация внутри и, таким образом, стимуляция расщепления [74].

Авторы [157] отмечают важность химического взаимодействия MQ<sub>2</sub> с МП, для которого, как и для других лактамов, характерна гигроскопичность и богатая химия, включающая реакции нуклеофильного присоединения, элиминирования и раскрытия цикла. Для подобных процессов условия УЗ обработки, а также присутствие кислорода и влаги из атмосферы, создают идеальные условия. Так, в результате автоокисления МП в присутствии O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O образуются чрезвычайно активные промежуточные частицы – радикалы и гидропероксиды, которые могут окислять края MoS<sub>2</sub> и способствовать отщеплению наноллистов. Авторы даже полагают, что инициация процесса автоокисления МП и есть главная роль УЗ обработки (а не непосредственно механическое расщепление массивного MoS<sub>2</sub>). Причем показано, что запустить этот процесс можно и без УЗ, а простым нагреванием с обратным холодильником. Интересно, что добавление минимального количества воды и *N*-метил-сукцинимиды к «неэффективным» растворителям позволяет успешно получать дисперсии с их использованием, что продемонстрировано на примере CH<sub>3</sub>CN и ДМФА. Таким образом, согласно этой работе, MoS<sub>2</sub> в МП сначала окисляется с краев до Mo<sup>6+</sup> и частично растворяется с выходом в раствор анионов. В результате отрицательно заряженные дефекты, а также адсорбирующиеся на наноллистах MoS<sub>2</sub> анионы, способствуют электростатическому отталкиванию наноллистов MoS<sub>2</sub> в дисперсии. Возможность реакций между краями/дефектами разрывающихся под действием УЗ наноллистов MQ<sub>2</sub> и ДС – например, *i*-PrOH [155] и ДМСО [152] – обсуждается и в других работах.

Часто эффективные ДС дороги, токсичны и обладают высокими температурами кипения, что осложняет работу с дисперсиями и удаление молекул ДС при формировании пленок, а также ведет к агрегации наноллистов при медленном испарении жидкости. В связи с этим особое внимание уделяется возможностям диспергирования MoS<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub> в низкокипящих ДС. Показано, что MoS<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub> эффективно диспергируются в смесях вода-спирт [99,160-163], вода-ацетон, вода-ТГФ [160]. Для водно-спиртовых растворов авторы [163] отмечают важность размера спиртовой молекулы. Расщепление в смесях вода-*трет*-бутанол было наиболее эффективно, по сравнению с другими водно-спиртовыми смесями. При этом для достижения наилучшего расщепления доля спирта в воде увеличивалась в ряду *трет*-бутанол (10%) < *i*-PrOH (30%) < этанол (50%) < метанол (80%). Авторы связывают это с тем, что молекулы спирта в воде могут вести себя подобно ПАВ. CH<sub>3</sub>-группы спирта

ориентируются к поверхности  $MQ_2$ , а  $-OH$  – в воду, тогда в случае менее гидрофобного метанола (одна  $CH_3$ -группа) нужно его добавить больше. Кроме того, спирты в воде способны образовывать агрегаты (в случае *трет*-бутанола, до 40Å в размере), подобно мицеллам в растворах ПАВ, и, таким образом, оптимальная концентрация спирта будет чуть ниже, чем та, при которой начинается образование агрегатов. Другим важным фактором является стерическое расталкивание с молекулами спирта большего размера [163].

### ***1.2.3. Диспергирование с использованием поверхностно-активных веществ в воде***

Аналогично графену и углеродным нанотрубкам, водные дисперсии слоистых дихалькогенидов  $MQ_2$  часто получают в присутствии различных добавок – ПАВ, полимеров и других стабилизаторов. Эти вещества, во-первых, снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз, а во-вторых, сорбируются на поверхности наноллистов и препятствуют агрегации. В большинстве случаев наноллисты  $MQ_2$ , стабилизированные таким образом, сохраняют фазовый состав 2H [153,165].

Описано применение как распространенных коммерческих ПАВ, так и синтезируемых в лабораториях. Ряд ионных ПАВ, используемых для получения водных дисперсий  $MQ_2$ , включает холат натрия [77,86,88,91,153,166,167], додецилсульфат натрия [77,81,168], додецилбензолсульфонат натрия [69,77,166], додецилсульфат лития [77], тауродеокихолат натрия [77], деокихолат натрия [167,169], цетилтриметиламмония бромид [88,168], а также олеиламин [127], каликсарены [170], алкил-трихлорсиланы [74], гексагидрокситрифенилен [171], имидазол и трибромид пиридиния [172].

Молекулы ПАВ связываются с наноллистами Ван-дер-Ваальсовыми силами и электростатически стабилизируют дисперсии, а при необходимости могут быть удалены промыванием водой [77,168]. К поверхности  $MQ_2$  ориентированы гидрофобные цепи ПАВ, а гидрофильные участки ПАВ – заряженные функциональные группы – направлены в раствор. В зависимости от заряда функциональной группы используемого ПАВ, наноллисты  $MQ_2$  могут нести как отрицательный, так и положительный заряд [168].

Важной характеристикой стабильности дисперсий является  $\xi$ -потенциал, определяющий величину и знак заряда коллоидной частицы, окруженной двойным электрическим слоем.  $\xi$ -потенциалы дисперсий, стабилизированных анионными ПАВ, обычно ниже -20 мВ, вплоть до  $\xi = -50$  мВ в зависимости от значения pH [77,81,170,172].

В зависимости от используемой концентрации ПАВ и других условий, в коллоиде могут присутствовать различные соотношения свободных, собравшихся в мицеллы и адсорбированных на поверхности  $MQ_2$  молекул ПАВ. При этом на поверхности коллоидных наночастиц ПАВ

также способны организовываться в различные структуры – полные мицеллы, полумицеллы, монослои [153]. Концентрации ПАВ часто берут близкими или превышающими пороговую концентрацию мицеллообразования, которая составляет, например, для холата натрия, по разным данным,  $\sim 3 - 6$  г/л [86,167]. Однако, даже при концентрации ПАВ меньше порога мицеллообразования получают устойчивые дисперсии [77]. Реальное содержание ПАВ, сорбированного на поверхности наночастиц и стабилизирующего их, оценивается как 22–29% по данным термогравиметрического анализа (ТГА) для осадков  $\text{MoS}_2$ /ПАВ Pluronic P-123 и  $\text{WS}_2$ /ПАВ Pluronic P-123, осажденных центрифугированием при 20 000 г [153]. Отмечается, что не только количество молекул ПАВ, сорбированных на поверхности наночастиц, но и способ их организации в агрегаты, оказывает большое влияние на концентрацию и стабильность дисперсий, что, однако, требует дополнительных исследований для каждой конкретной системы  $\text{MQ}_2$ /ДС/ПАВ [153].

Как и в случае дисперсий в органических средах без участия ПАВ [173], предлагаются различные варианты осуществления УЗ обработки, такие как добавление предварительных стадий. Авторы [81] предложили перед УЗ обработкой  $\text{MoS}_2$  в водном растворе ПАВ додецилсульфата натрия перемалывать смесь в низкоэнергетической планетарной мельнице.

Помимо ионных ПАВ, неионогенные ПАВ и полимеры также широко используются для получения коллоидов диалкоксидов в воде и других ДС, которые без введения добавок не способны эффективно диспергировать  $\text{MQ}_2$  (ТГФ, этанол, хлороформ, ацетон [75,174,175], метанол, *i*-PrOH, ДМСО и т.д. [175]). Свойства ПАВ проявляют многие жирные спирты; более того, даже спирты с небольшой длиной углеродной цепи, такие как *трет*-бутанол, способны в водном растворе собираться в агрегаты, подобно образованию мицелл [163]. Так, для получения водных дисперсий  $\text{MQ}_2$  описано применение следующих неионных ПАВ и полимеров: полиэтиленгликоль [88], поливиниловый спирт [166], поливинилпирролидон [75,80,153,175], Brij-30, Brij-700, TWEEN 80, TWEEN 85 [153], TRITON X-100 [77,153], IGEPAL CO-890 [77], полимерная ионная жидкость [176], а также блок-сополимерные ПАВ плюроники Pluronic F108 [88,177], P123 [100,153] и F127 [100]. В органических средах, например, в ТГФ, работают с поливинилпирролидоном, а также с полибутадиеном, поликарбонатом, полиметилакрилатом и другими полимерами [174].

В подобных дисперсиях наночастицы  $\text{MQ}_2$  стабилизированы стерически – полимеры сорбированы на поверхности наночастиц частично, т.е. таким образом, что цепи выходят в раствор и не дают частицам приблизиться друг к другу и агрегировать [100,174,177]. Для стабильных в течение месяцев дисперсий  $\text{MoS}_2$ /ПАВ/вода величины  $\xi$ -потенциалов, характеризующих электростатическое расталкивание наночастиц в коллоиде, зачастую невелики и составляют  $-5 - -13$  мВ [88,100,177].

Также амфифильные свойства, т.е. свойства ПАВ, проявляют многочисленные биополимеры и биомолекулы, которым свойственна богатая и разнообразная химия. Использованию биомолекул в качестве ПАВ для расщепления в коллоидах 2D материалов посвящен недавний обзор [165]. Как и традиционные ПАВ, биополимеры сорбируются на поверхности наноллистов MQ<sub>2</sub> своими гидрофобными участками, в то время как гидрофильные заряженные участки обеспечивают электростатическое, а также и стерическое расталкивание наноллистов. Особенностью данных стабилизаторов является то, что их размеры зачастую сопоставимы или больше размеров наноллистов MQ<sub>2</sub> и часто важную роль играет конформация молекулы в жидкой среде. Гидрофобные участки биомолекул, пригодные для взаимодействия с поверхностью MQ<sub>2</sub> могут быть «спрятаны» внутри вторичной структуры, поэтому часто необходимо подбирать условия для максимального взаимодействия компонентов [165]. Можно выделить несколько групп биомолекул, используемых в качестве ПАВ для диспергирования MQ<sub>2</sub>: протеины и пептиды, нуклеотиды и нуклеиновые кислоты и полисахариды.

#### ***1.2.4. Осуществление контроля над размерами частиц в коллоидах***

Основной особенностью методов получения наночастиц по принципу «сверху вниз» является то, что в результате получают продукты (нанопорошки или золи) с широким распределением частиц по размерам. С точки зрения перспективности применения на практике, это является серьезным препятствием, так как для практического использования частиц MQ<sub>2</sub> в сенсорах или в качестве квантовых точек требуются наноллисты одинаковых или очень близких размеров.

В случае жидкофазного диспергирования, как было продемонстрировано выше, размеры частиц (как размеры в плоскости, так и толщины) в коллоидах зависят от природы и состава ДС, присутствия и концентрации ПАВ и других добавок, параметров УЗ обработки и т.д. Все эти параметры, в особенности условия УЗ обработки, влияют на соотношение процессов расслоения и дробления частиц (Рис. 9), что приводит к соответствующему уменьшению толщин и размеров в плоскости. Стоит отметить, что метод получения исходного поликристаллического образца тоже имеет значение. Однако, несмотря на то, что, контролируя эти параметры можно контролировать и размеры частиц в коллоидах, распределения размеров редко бывают узкими.

Поэтому внимание уделяется также и поиску подходов к получению фракций частиц с более узкими распределениями размеров посредством дополнительных стадий, уже после проведения жидкофазного диспергирования. Для отделения крупных частиц недиспергированной фазы используются отстаивание смеси и центрифугирование [21,22]. Однако есть работы, в которых был осуществлён более «прицельный» контроль над размерами частиц. Например, методом продолжительного центрифугирования дисперсий в ДМФА (полученных с помощью УЗ

гомогенизатора) при скорости  $12000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$  получена фракция тонких частиц  $\text{MoS}_2$  с размерами  $< 2 \text{ нм}$ . Полученные частицы использовали для получения электрохимического сенсора на пероксид водорода [178]. В работе [179] представлено ультрацентрифугирование в градиенте плотности дисперсий  $\text{MoS}_2$  полученных в 2%-ном водном растворе полимера PluronicF68 [180]. В результате работы выделены фракции со средними размерами  $\sim 4$ ,  $\sim 7$ ,  $\sim 12$  и  $\sim 18 \text{ нм}$  и сделана попытка применения таких наночастиц в фотонных устройствах нового поколения.

Стоит отметить, что при использовании метода ультрацентрифугирования в градиенте плотности можно выделить определенную фракцию частиц, однако продукт необходимо очищать от веществ, создающих градиент плотности.

### **1.3. Композиты на основе $\text{MQ}_2$ и наночастиц благородных металлов**

Нанесение наночастиц различной природы, например, наночастиц металлов, их оксидов или халькогенидов, на поверхность диспергированного носителя рассматривается как перспективный подход по разработке новых материалов с превосходными свойствами для применения в таких областях, как хранение и преобразование энергии, катализ, сенсоры и др. В то время как индивидуальные нанолиты  $\text{MQ}_2$  уже проявили себя как перспективные катализаторы, материалы для хранения и превращения энергии, элементы электронных устройств и сенсоров, их свойства могут быть в значительной степени улучшены за счет возникновения синергетических эффектов с другой составляющей композита.

Композитам на основе  $\text{MQ}_2$  посвящены обзорные работы [181-184]. Получаемые нанокompозиты могут иметь различную морфологию, включая комбинации двух (и более) различных 2D наноструктур, композиты с полимерами, нанотрубками и другими 1D объектами, а также с 0D наночастицами. Среди материалов последнего типа широко исследуются нанокompозиты с частицами оксидов, халькогенидов и металлическими частицами различных металлов.

В данном разделе литературного обзора мы хотели бы остановиться только на композитах с наночастицами благородных металлов (Au, Ag, Pt, Pd), поскольку, с одной стороны, методы их синтеза достаточно легко осуществимы, и, с другой стороны, возможности применения таких композитов существенно расширяются по сравнению с индивидуальными нанолитами  $\text{MQ}_2$ . На примере композитов с частицами благородных металлов можно легко проследить применимость аналогичных методов для получения композитов с различными носителями, что вселяет надежду на успешное перенесение подхода на носители другой морфологии и структуры.

Используемые для осаждения частиц благородных металлов синтетические методы по аналогии с композитами на основе графена делятся на две группы: так называемые *ex situ* и *in situ*. Методы первого типа (*ex situ*) осуществляются путем самосборки предварительно полученных наночастиц и наноструктурированного носителя. В этом случае необходимо создать силы, направляющие процесс самосборки, например, взаимодействия с молекулами ПАВ. Сущность второго подхода (*in situ*) заключается в образовании наночастиц в присутствии носителя. В случае благородных металлов это достигается восстановлением солей-предшественников в присутствии MQ<sub>2</sub>. Одна из особенностей этого метода связана с тем, что образующиеся зародыши новой фазы могут прикрепляться к поверхности носителя еще до завершения их роста. Наночастицы благородных металлов Ag [185-193], Au [102,187-191,194-197], Pt [187-190], Pd [188,189] могут быть стабилизированы на поверхности MQ<sub>2</sub>. Ниже приведем лишь некоторые примеры, демонстрирующие потенциал получаемых нанокompозитов.

В работе [189] композиты состава M-MoS<sub>2</sub> (M=Au, Ag, Pd, Pt) были получены и протестированы в качестве электрокатализаторов реакции окисления метанола. Согласно полученным данным, композит с палладием проявляет высокую каталитическую активность в данной реакции.

Как известно [85-95], наноразмерный MoS<sub>2</sub> проявляет электрокаталитическую активность в реакции получения газообразного водорода из воды, в то время как объемный образец проявляет низкую каталитическую активность. Однако и в случае наноразмерного MoS<sub>2</sub> существует ряд проблем. Например, в нанолитах дисульфида молибдена затруднен вертикальный транспорт. Кроме того, расщепленные нанолиты дихалькогенида склонны «слипаться», затрудняя доступность активных центров, тем самым уменьшая активность. Согласно литературным данным, осаждение наночастиц благородных металлов помогает решить обе эти проблемы, что было продемонстрировано в работах [188,197]. В работе [188] было показано, что композит с платиной проявляет намного большую активность как по сравнению с чистым дисульфидом, так и по сравнению коммерческим катализатором состава Pt/C с тем же содержанием платины. В работе [197] композиты на основе дисульфидов молибдена и вольфрама с малым содержанием наночастиц золота проявляют сильную электрокаталитическую активность в реакции получения газообразного водорода.

Явление поверхностного плазмонного резонанса наночастиц Au и Ag позволяет использовать их в сенсорах, работающих на основе поверхностно-усиленной КР-спектроскопии. В работе [186] получен композит Ag-MoS<sub>2</sub> и показана возможность его применения для обнаружения 2-бензимидазолтиола.

Возможности использования в качестве электрохимических сенсоров также представлены в литературе. Получение и применение композита MoS<sub>2</sub>-хитозан-Au в качестве



электрохимического сенсора для определения бисфенола А показано в работе [198]. В работе того же научного коллектива [196] показано применение композита MoS<sub>2</sub>-полианилин-Au в качестве электрохимического сенсора для определения допамина в биологических образцах с очень низким порогом обнаружения 0,1 мкМ.

Таким образом, композиты на основе наноллистов MQ<sub>2</sub> и наночастиц благородных металлов являются многообещающими материалами для использования в катализе, электрохимии и в качестве сенсоров.

#### 1.4. Заключение из литературного обзора

На основании проведенного литературного обзора можно сделать ряд выводов.

Среди сульфидов и селенидов ванадия, ниобия и молибдена можно выделить несколько типов соединений, кристаллические структуры которых можно описать как слоистые (MQ<sub>2</sub> и MQ<sub>3</sub>), цепочечные (VS<sub>4</sub>), и квазислоистые (M<sub>2</sub>Q<sub>3</sub>). Для объемных образцов изучены основные свойства: электрофизические, оптические, способность к интеркаляции и др. В последние годы возрастает интерес к поиску синтетических подходов и исследованию свойств наноструктурированных объектов. Отдельные работы, касающиеся наноматериалов на основе NbS<sub>3</sub>, VS<sub>4</sub>, Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и др. показывают перспективность дальнейших исследований их в качестве фотокатализаторов, сенсоров и т.д. Поэтому, разработка методов получения наноструктур этих соединений выглядит целесообразной.

Широкий класс слоистых дихалькогенидов переходных металлов ожидаемо является наиболее подробно изученным, причем в последние годы накопилось достаточно информации относительно методов получения и свойств наноматериалов на их основе. Одним из наиболее перспективных методов получения наноллистов MQ<sub>2</sub> является метод жидкофазного диспергирования, осуществляемый путем УЗ обработки порошков MQ<sub>2</sub> в ряде органических ДС или даже в воде. Размеры частиц, получаемых таким методом, сильно зависят от параметров УЗ обработки и природы ДС. Известны методики, приводящие к существенно различающимся средним размерам как в плоскости, так и толщинам. С другой стороны, распределения размеров частиц часто лежат в достаточно широком диапазоне, в то время как методы выделения фракций частиц представлены недостаточно.

Широко представлены методы получения нанокompозитов MQ<sub>2</sub> с частицами благородных металлов, имеющие огромный практический интерес как фотокатализаторы, компоненты сенсоров и др.

Подход по жидкофазному диспергированию применен и к некоторым представителям класса трихалькогенидов (NbS<sub>3</sub> и NbSe<sub>3</sub>, TaS<sub>3</sub>, ZrS<sub>3</sub>), в результате чего получают коллоиды,

содержащие наноленты. В то же время, к другим халькогенидам низкоразмерного характера структуры, например,  $VS_4$ ,  $Mo_2S_3$  до начала нашей работы такой подход не был применен, хотя, анализируя особенности метода жидкофазного диспергирования, для этого не было видимых препятствий.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Материалы и приборы

#### Исходные реагенты.

Порошок молибдена предварительно отжигали 2 ч в токе водорода при 800°C. Элементарные ванадий и ниобий использовали чистотой 99%. Кристаллическую серу и селен использовали квалификации не ниже х.ч. Все неупомянутые реактивы и растворители относились к классу ч.д.а. и выше, были коммерчески доступны и использовались без дополнительной очистки.

#### Приборы.

УЗ-обработку проводили в УЗ-ванне «Сапфир» (5,7 л, частота УЗ 35 кГц, мощность генератора 150 Вт).

Для центрифугирования применяли центрифугу «Eppendorf Centrifuge 5430R», радиус ротора 11,5 см. Величину создаваемого при центрифугировании ускорения рассчитывали по формуле  $a = 1,26 \cdot 10^{-4} \omega^2$ , где  $a$  — ускорение в единицах  $g$ ,  $\omega$  — скорость центрифугирования, об·мин<sup>-1</sup>.

Инфракрасная (ИК) спектроскопия. ИК-спектры с Фурье-преобразованием регистрировали на спектрофотометре 6700 FT-IR Nicolet в диапазоне 400-4000 см<sup>-1</sup>.

КР-спектры регистрировали на спектрометре «Spex Triple Mate», в качестве источника возбуждения использовали линию аргон-ионного лазера с  $\lambda = 514,5$  нм (мощность 0,5 мВт).

Запись спектров РФЭС осуществлялась на фотоэлектронном спектрометре ES300 (Kratos Analytic) в режиме постоянной энергии пропускания энергоанализатора фотоэлектронов, который оснащен системой автоматизации. В эксперименте использовалась рентгеновская трубка с Mg-анодом, которая эксплуатировалась со следующими параметрами: потенциал анода 13 кВ, ток эмиссии 13 мА. Энергия излучения  $MgK\alpha$  составляла 1253,6 эВ. Калибровка энергетической шкалы проводилась по энергиям связи  $Au4f_{7/2}$  и  $Cu2p_{3/2}$ , равным, соответственно, 84,0 эВ и 932,7 эВ. Калибровка спектров при наличии поверхностной подзарядки проводилась по внутреннему стандарту, роль которого выполнял пик C1s с энергией связи 284,8 эВ [199]. Образцы были закреплены на двухстороннем вакуумном скотче. Количественный анализ состава проведен на основе расчета интегральных интенсивностей соответствующих узких линий в спектрах РФЭС. Введены поправки ASF на атомную чувствительность каждого элемента [199].

РФА и рентген-дифракционные исследования проводили с использованием автоматического дифрактометра «Philips PW1830/1710» с переменной апертурой детектора, зависящей от дифракционного угла ( $CuK\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Для определения средних

размеров кристаллитов рассчитывали размеры  $L_c$  областей когерентного рассеяния по формуле Шеррера (1) с помощью программного обеспечения WinFit [200]:

$$L_c = K\lambda/(\beta\cos\theta), \quad (1)$$

где  $K$  — фактор формы,  $\lambda$  — длина волны излучения (1,5418 Å),  $\theta$  — угол отражения,  $\beta$  — уширение рефлекса.

Исследования методом ФКС проводили на спектрометре «90Plus» («Brookhaven Inst.») с применением твердотельного лазера (35 мВт, «Lasertax») и высокочувствительного детектора APD («Perkin—Elmer») на угле 90° в кварцевых кюветах (1 см) при 20°C, время накопления рассеянных фотонов составляло 10 с. Средний z-усредненный (по интенсивности) гидродинамический диаметр  $D_{hz}$  рассчитывали по формуле Стокса—Эйнштейна [201] для сферических частиц как средний результат десяти измерений. Ошибка метода  $\leq 5\%$ . При мономодальном анализе автокорреляционную функцию обрабатывали с помощью программного обеспечения 90Plus с использованием метода кумулянтов, распределение частиц при этом аппроксимировалось логнормальной зависимостью. Полиmodalный анализ проводили с помощью программного обеспечения 90Plus на основе алгоритма Non-Negatively Constrained Least Squares.

$\zeta$ -потенциалы дисперсий были измерены на оборудовании ZetaSizer.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировали на спектрофотометре «Ultrospec 3300 pro». Для проверки выполнимости закона Бугера-Ламберта-Бера (2) регистрировали спектры коллоидов серии, полученной разбавлением изначального коллоида (поскольку частицы в коллоиде имеют идентичное распределение по размерам, закон должен выполняться) или центрифугированием (различаются размеры частиц, выполнение закона в общем случае не очевидно).

$$A = \varepsilon Cl, \quad (2)$$

где  $A$  — оптическая плотность,  $\varepsilon$  — коэффициент экстинкции (мл·мг<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>),  $C$  — концентрация (мл·мг<sup>-1</sup>),  $l$  — длина кюветы (1 см).

Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и данные ЭДС получали на настольном сканирующем электронном микроскопе «НИТАСНИ ТМ 3000» с энергодисперсионным анализатором химического состава «Bruker Quantax 70».

Исследования методом АСМ проводили на сканирующем микроскопе «Solver PRO 47» в полуконтактной моде зондом NSG 11 (NT-MDT) с частотой сканирования  $\leq 2$  Гц и скоростью сканирования  $\leq 10$  мкм·с<sup>-1</sup>.

Исследования методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопией (ВРПЭМ) были проведены на оборудовании JEM-2200FS (JEOL) с разрешением 0,1 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Капля дисперсии наносилась на медную сетку, покрытую

углеродной пленкой. Межслоевое расстояние было рассчитано с помощью быстрого Фурье-преобразования с использованием программного обеспечения DigMicrograph (GATAN).

Данные ТГА были получены на приборе TG 209 F1 Iris (NETZSCH, Германия). Измерения проведены в потоке гелия (или воздуха) в температурном диапазоне 30–900°C при скорости нагрева 10 °C·мин<sup>-1</sup> и потоке газа 60 мл·мин<sup>-1</sup> с использованием открытых тиглей из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Одновременное измерение ТГА и дифференциальной сканирующей калориметрии с масс-спектрометрическим анализом выделяемого газа (ТГА-ДСК-МС) было выполнено на установке, состоящей из термоанализатора STA 449 F1 Jupiter и квадрупольного масс-спектрометра QMS 403D Aëolos (NETZSCH, Германия). Спектрометр был подключен к прибору термического анализатора через кварцевый капилляр, нагретый до 280°C. В масс-спектрометрии (МС) использовался ионизатор электронного удара с энергией 70 эВ. Ионные токи с выбранными числами масса/заряд ( $m/z$ ) отслеживались в режиме множественного обнаружения ионов со временем сбора 1 с для каждого канала. Измерения проводились в потоке гелия в диапазоне температур 30–500°C при скорости нагрева 10°C·мин<sup>-1</sup>, расходе газа 30 мл·мин<sup>-1</sup> и в открытых тиглях из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Электрофизические измерения проводились стандартным четырёхконтактным методом с помощью прибора Keithley 2000.

Исследования чувствительности пленок Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> к изменению состава газовой среды проводились на образцах, вырезанных из пленок, полученных фильтрованием. Электрические контакты были созданы графитовой пастой с прикрепленными тонкими медными проволоками. Электрическое сопротивление образца измеряли стандартным четырехконтактным методом, напряжение измеряли с помощью прибора Keithley 2000. Измерение сопротивления экспериментального образца в комнатных условиях (относительная влажность составила 12%) проводили в стеклянной камере объемом 8,7 л. Для изменения состава газовой среды определенный объем H<sub>2</sub>O, ДМСО, EtOH или ацетона испаряли внутри камеры. После достижения равновесия высушенный на воздухе образец Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> помещали в камеру, и регистрировали изменение сопротивления. После выдерживания образца, доставали его из камеры обратно в комнатные условия и регистрировали возвращение сопротивления. Эксперимент повторяли с различными объемами аналита.

## 2.2. Методики экспериментов

**Синтез порошков VS<sub>4</sub>.** В кварцевую ампулу загружали смесь порошков ванадия (4,047 г, 0,0794 моль) и серы (10,680 г, 0,333 моль). Ампулу вакуумировали, запаивали и нагревали до 400°C, с последующим выдерживанием при 400°C в течение 10 суток. Температура синтеза

выбрана исходя из данных фазовой диаграммы бинарной системы V—S [50]. После вскрытия ампулы избыток серы отгоняли в динамическом вакууме при 200°C. Конечный продукт представлял собой хорошо окристаллизованный порошок. Выход: 14,186 г (99,7 %). По данным ЭДС, отношение V:S составило 1:3,71. Фазовый состав продукта был подтвержден РФА (представлено в главе *Результаты и обсуждение*).

**Получение коллоидов VS<sub>4</sub>.** В стеклянной баночке объемом 30 мл к 50 мг порошка VS<sub>4</sub>, полученного по вышеописанной методике, добавили 30 мл ДС и подвергли УЗ обработке в течение 3 ч с помощью УЗ ванны. Были протестированы следующие жидкости: i-PrOH, EtOH, ДМФА, CH<sub>3</sub>CN, ДМСО, H<sub>2</sub>O, смесь EtOH/H<sub>2</sub>O (1:1 по объему), ацетон, МП. Смеси отстаивались в течение 15 ч, затем верхнюю часть коллоидов отделяли и изучали комплексом методов. Концентрации коллоидов определяли методом взвешивания пленок, полученных фильтрованием, как описано ниже.

**Получение пленок VS<sub>4</sub> методом фильтрования.** Пленки получали методом фильтрования порций коллоидов при пониженном давлении через мембранные фильтры «Whatman Anodisc» с размером пор 0,02 мкм. Пленки промывали 2 раза этанолом, затем сушили 1 ч при 70°C. Толщину пленок рассчитывали на основе плотности массивного VS<sub>4</sub> и площади мембраны.

**Квантово-химические расчеты серии систем M<sub>2</sub>Q<sub>3</sub> (M=Mo, Nb; Q=S, Se) и отщепленных листов Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.** Все DFT расчёты кристаллографических параметров и электронного строения проводились с использованием периодических условий, как заложено в программном продукте SIESTA 4.0 [202]. Обменно-корреляционный потенциал описывался в приближении обобщённого градиента по схеме Педью-Бурке-Эрнцерхофа. Влияние остовных электронов описывалось с использованием метода эффективного остовного псевдопотенциала типа Трулье-Мартинса. В качестве валентных электронных оболочек атомов принимались  $4d^5 5s^1 5p^0$  для Mo,  $4d^3 5s^2 5p^0$  для Nb,  $3s^2 3p^4 3d^0$  для S и  $4s^2 4p^4 4d^0$  для Se,  $2s^2 2p^4$  для O,  $2s^2 2p^2$  для C и  $1s^1$  для H. Радиусы псевдопотенциалов в а.е.д. соответствовали 2,52 для Nb4d и Nb5s, 2,75 для Nb5p, 2,43 для Mo4d и Mo5s, 2,62 для Mo5p, 1,69 для всех состояний S и 1,89 для всех состояний Se, а также 1,45, 1,20 и 0,15 для всех состояний S, O, C и H, соответственно. В расчётах использовался базис эффективных двухэкспонентных псевдоорбиталей с введением поляризационных функций. Набор k-точек генерировался по методу Монкхорста-Пака с радиусом обрезания 10 или 15 Å. Сетка для численного интегрирования в реальном пространстве строилась с обрезанием по энергии 300 Ry.

Все расчёты чистых соединений проводились с одновременной релаксацией как параметров решётки, так и атомных позиций с критериями сходимости, соответствующими максимальной погрешности 0,1 ГПа для каждого компонента тензора напряжений Коши и максимальной погрешности сил на атомах 0,05 эВ·Å<sup>-1</sup>. Поскольку учет температурной зависимости  $\Delta H$  является

сложной задачей, так же как и во многих других работах, этот параметр рассматривали как температурно-независимую постоянную и рассчитывали как разницу между суммами общих энергий продуктов и реагентов, рассчитанных по DFT. Свободная энергия  $\Delta G$  реакции оценивалась как  $\Delta G(T) = \Delta H - T\Delta S$ , где  $\Delta H$  и  $\Delta S$  изменения энтальпии и энтропии, соответственно. Поскольку учитывали только конфигурационную энтропию,  $\Delta S$  затрагивала только реакции с участием интеркалятов, в то время как для остальных соединений этот параметр принят как близкий к нулю. Вклад  $\Delta S$  рассчитывали как энтропию идеального раствора  $\Delta S = -k(x \cdot \ln x + (1-x) \cdot \ln(1-x))$ , что приводит к  $\Delta G_{1373} - \Delta G_0 = -0,07$  эВ для типичной температуры синтеза  $1100^\circ\text{C}$  и  $x=0,33$ .

В качестве моделей для исследования возможностей расщепления структуры типа  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  были выбраны следующие объекты: идеальный кристалл  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  (пространственная группа  $P2_1/m$ ) и плёнки  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  нанометровой толщины, вырезанные вдоль плоскостей (001) или вдоль  $(\bar{1}01)$  и включающие 1-5 молекулярных слоёв (до 50 атомов в элементарной ячейке). Дополнительно были исследованы поверхностные адсорбционные комплексы, обозначенные нами как ад-комплексы, а именно плёнки  $\text{Mo}_2\text{S}_3$   $(\bar{1}01)$  толщиной в 5 молекулярных слоёв с молекулами ДМСО и воды (до 120 атомов в элементарной ячейке). В случае поверхностных комплексов плёнок  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  проводилась только оптимизация положения атомных позиций, параметры их двумерной решётки принимались равными соответствующим параметрам оптимизированных плёнок без адсорбата. Для всех двумерных систем период трансляции по оси  $c$  принимался равным  $50\text{\AA}$ .

**Синтез порошков  $\text{Mo}_2\text{S}_3$**  проводили по модифицированной методике [28]. В кварцевую ампулу загружали смесь порошков молибдена (1,683 г, 0,0175 моль) и серы (0,843 г, 0,0263 моль). Ампулу вакуумировали, запаивали и осуществляли нагрев в две стадии. Сначала смесь медленно ( $\sim 20^\circ\text{C} \cdot \text{ч}^{-1}$ ) нагревали до  $600^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре 24 ч, затем проводили вторую стадию – нагрев до  $1100^\circ\text{C}$  с последующим выдерживанием 72 ч. Конечный продукт представлял собой хорошо окристаллизованный порошок. Выход: 2,488 г (98,5 %). По данным ЭДС, отношение  $\text{Mo}:\text{S}$  составило 2:2,95. Фазовый состав продукта был подтвержден РФА (представлено в главе *Результаты и обсуждение*) и не зависел от скорости охлаждения.

**Получение коллоидов  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ .** Навески предварительно перетертого  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  массой 50 мг заливали 30 мл жидкости и подвергали УЗ обработке в стеклянных пробирках в течение 4 ч с помощью УЗ ванны. Для отделения крупных недиспергированных частиц смесь отстаивали в течение 15-20 ч, затем верхнюю часть отделяли и исследовали. В качестве ДС были протестированы следующие жидкости:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{EtOH}$ , смесь  $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$  (1:1 по объему),  $i\text{-PrOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , ДМФА, ДМСО, МП. Концентрации коллоидов определяли методом взвешивания плёнок, полученных фильтрованием.

**Получение пленок  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  методом фильтрования.** Пленки получали методом фильтрования порций коллоидов при пониженном давлении через мембранные фильтры «Whatman Anodisc» с размером пор 0,02 мкм. Пленки промывали 2 раза этанолом, затем сушили 1 ч при 70°C. Толщину пленок рассчитывали на основе плотности массивного  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  и площади мембраны.

**Синтез  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$ .** В кварцевую ампулу загружали смесь порошков ниобия (0,44 г, 0,00474 моль) и селена (0,560 г, 0,00709 моль), а также несколько кристаллов  $\text{I}_2$  в качестве газотранспортного агента. Ампулу вакуумировали, запаивали, нагревали до 1100°C со скоростью  $\sim 45 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{ч}^{-1}$  и выдерживали при 1100°C в течение 90 ч. Ампулы резко охлаждали путем помещения в емкость с холодной водой (закачивание). После вскрытия ампул продукт очищали от  $\text{I}_2$ . Выход: 0,992 г (99,2 %). По данным ЭДС, отношение Nb:Se составило 2:2,76. Фазовый состав продукта был подтвержден РФА (представлено в главе *Результаты и обсуждение*).

**Синтез  $\text{Nb}_{1,33}\text{Q}_2$  (Q=S, Se).** В кварцевую ампулу загружали смесь порошков ниобия (0,659 г, 0,00709 моль) и серы (0,341 г, 0,0106 моль), либо ниобия (0,4396 г, 0,00473 моль) и селена (0,56 г, 0,0071 моль). Ампулы вакуумировали, запаивали, нагревали до 1100°C со скоростью  $\sim 45 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{ч}^{-1}$  и выдерживали при 1100°C в течение 90 ч. Ампулы охлаждали медленно ( $\sim 20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{ч}^{-1}$ ) в случае Q=S, Se, либо резко путем закачивания (Q=S). Выходы: 0,980-0,995 г (98-99,5 %). По данным ЭДС, отношение Nb:S составило  $\sim 2:2,8$ , Nb:Se составило 2:2,75. Фазовый состав продуктов был подтвержден РФА (для Q=Se представлено в главе *Результаты и обсуждение*).

**Синтез  $\text{Mo}_{2-x}\text{Nb}_x\text{S}_3$**  проводили аналогично методике для  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  с использованием соответствующих стехиометрических количеств молибдена и ниобия. После охлаждения ампулу вскрывали, реакционную смесь перетирала в агатовой ступке с пестиком, помещали в кварцевую ампулу, вакуумировали, запаивали и повторно нагревали (1100°C, 72 ч). Выходы количественные ( $\sim 92$ -98 %). Фазовый состав продукта был подтвержден РФА (представлено в главе *Результаты и обсуждение*).

**Получение коллоидов  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$ .** Навески предварительно перетертого  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$  массой 50 мг заливали 30 мл жидкости и подвергали УЗ обработке в стеклянных пробирках в течение 4 ч с помощью УЗ ванны. Для отделения крупных недиспергированных частиц смесь отстаивали в течение 15-20 ч, затем верхнюю часть отделяли и исследовали. В качестве ДС были протестированы следующие жидкости:  $\text{H}_2\text{O}$ , EtOH, смесь EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$  (1:1 по объему), i-PrOH,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , ДМФА, ДМСО, МП. Концентрации коллоидов определяли методом взвешивания пленок, полученных фильтрованием (по методике, аналогичной получению пленок  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ ).

**Синтез порошков  $\text{MoS}_2$ .** В кварцевую ампулу загружали смесь порошков молибдена (2,997 г, 0,0312 моль) и серы (2,103 г, 0,0655 моль). Ампулу вакуумировали, запаивали и нагревали 8 ч до температуры 800°C, затем выдерживали при этой температуре 4 суток. После



охлаждения ампулу вскрывали, избыток серы (5%) отгоняли при 200°C под динамическим вакуумом. Выход: 4,970 г (99,4 %). По данным ЭДС, отношение Mo:S составило 1:1,98. Фазовый состав продукта был подтвержден РФА (представлено в главе *Результаты и обсуждение*).

**Получение коллоидов MoS<sub>2</sub>.** В стеклянную коническую колбу объемом 500 мл помещали 250 мг MoS<sub>2</sub>, предварительно растертого в агатовой ступке в 2—5 мл ДМФА, и добавляли 300 мл ДМФА. Смесь подвергали УЗ-обработке в течение 4 ч, затем выдерживали 15—18 ч с целью отделения крупных частиц. Полученный коллоид темно-зеленого цвета аккуратно отделяли от осадка (дисперсия **0**). Для изучения влияния центрифугирования на размеры частиц в дисперсии применяли последовательное центрифугирование. На первом этапе 250 мл дисперсии **0** центрифугировали в течение 30 мин при скорости 1000 об·мин<sup>-1</sup> (соответствует ускорению 126g). После этого осадок отделяли, а дисперсию (**1**) подвергали дальнейшему центрифугированию при скорости 2000 об·мин<sup>-1</sup> (ускорение 504g) и отделяли дисперсию **2**. На третьем и четвертом этапах проводили центрифугирование при скоростях 3000 (1134g) и 4000 об·мин<sup>-1</sup> (2016g) и получали дисперсии **3** и **4**, соответственно. Для проверки воспроизводимости результатов серию последовательного центрифугирования проводили 3 раза. Концентрации MoS<sub>2</sub> в дисперсиях определяли методом взвешивания пленок, полученных фильтрованием.

**Получение пленок MoS<sub>2</sub> методом фильтрования.** Пленки получали методом фильтрования 20 мл коллоида при пониженном давлении через мембранные фильтры «Whatman Anodisc» с размером пор 0,02 мкм. ЭСП фильтратов не содержали характеристичных полос поглощения дисульфида молибдена, что свидетельствовало о количественном отделении MoS<sub>2</sub> от ДС. Пленки промывали 2 раза этанолом, затем сушили 2 ч при 70°C. Согласно данной методике получены пленки толщиной 0,5—3 мкм (толщину рассчитывали исходя из плотности массивного MoS<sub>2</sub> и площади мембраны).

**Осаждение MoS<sub>2</sub> из дисперсий методом коагулирования.** К 30 мл дисперсии в ДМФА добавляли 5 мл насыщенного водного раствора KCl, смесь выдерживали 1—2 суток. Полученный осадок отделяли, промывали 2 раза водой и 2 раза спиртом, затем сушили 2 ч при 70°C.

**Получение пленок VS<sub>4</sub> методом напыления (спрей-метод).** На доведенную до постоянной массы и разогретую до 110°C кремниевую подложку равномерно напыляли дисперсию VS<sub>4</sub> в i-PrOH. Формирование пленки контролировали с помощью оптического микроскопа, толщину рассчитывали исходя из разницы масс до и после напыления, и площади подложки. Толщина полученных пленок: от 0,1 до 4 мкм.

**Получение пленок Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> методом напыления (спрей-метод).** На доведенную до постоянной массы и разогретую до 110°C кремниевую подложку равномерно напыляли дисперсию Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в смеси EtOH/H<sub>2</sub>O. Формирование пленки контролировали с помощью

оптического микроскопа, толщину полученной пленки рассчитывали исходя из разницы масс до и после напыления, и площади подложки. Толщина полученных пленок: от 0,1 до 5 мкм.

**Синтез порошков NbS<sub>3</sub>.** В кварцевую ампулу загружали смесь порошков ниобия (1,228 г, 0,0132 моль) и серы (1,335 г, 0,0416 моль). Ампулу вакуумировали, запаивали и нагревали 6 ч до температуры 600°C, затем выдерживали при этой температуре 5 суток. После охлаждения ампулу вскрывали, избыток серы (5%) отгоняли при 200°C под динамическим вакуумом. Выход: 2,480 г (99,2 %). По данным ЭДС, отношение Nb:S составило 1:2,8. Фазовый состав продукта был подтвержден РФА.

**Получение коллоидов NbS<sub>3</sub>** проводили по методике [14]. Навески предварительно перетертого NbS<sub>3</sub> массой 100 мг заливали 300 мл CH<sub>3</sub>CN и подвергали УЗ обработке в плоскодонной конической колбе в течение 40 ч с помощью УЗ ванны. Для отделения крупных недиспергированных частиц смесь центрифугировали (10 мин, 500g) и использовали для получения композитов. Концентрации коллоидов определяли методом взвешивания пленок, полученных фильтрованием.

**Получение композита NbS<sub>3</sub>-Au *in situ*.** К коллоиду NbS<sub>3</sub> в CH<sub>3</sub>CN (150 мл, ~ 170 мг·л<sup>-1</sup>) добавляли водный раствор H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> (8,3 мл, 2 мМ), смесь перемешивали и добавляли водный раствор цитрата натрия (20 мл, 48 мМ). Затем смесь подвергали УЗ воздействию с нагревом 50°C в течение 2 ч. При прекращении УЗ обработки смесь коагулировала в течение 5-10 часов, раствор над осадком был прозрачным. Осадок отделяли центрифугированием, промывали 3 раза водой, 2 раза этанолом и высушивали при 50°C до постоянной массы. ЭДС: 3 масс.% Au (рассчитано по загрузкам 11 %), ат. соотношение Nb:S:Au=1:2,9:0,03. Фазовый состав продукта был изучен методом РФА (представлено в главе *Результаты и обсуждение*).

**Получение композита VS<sub>4</sub>-Au *in situ*.** К коллоиду VS<sub>4</sub> в i-PrOH (110 мл, ~ 320 мг·л<sup>-1</sup>, что соответствует 35,2 мг, 0,196 ммоль) добавляли водный раствор H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> (11,5 мл, 2 мМ), смесь перемешивали и добавляли водный раствор цитрата натрия (20 мл, 48 мМ). Затем смесь подвергали УЗ воздействию с нагревом 50°C в течение 2 ч. При прекращении УЗ обработки смесь коагулировала в течение 5-10 часов, раствор над осадком был прозрачным. Осадок отделяли центрифугированием, промывали 3 раза водой, 2 раза этанолом и высушивали. ЭДС: 9,6 масс.% Au (рассчитано по загрузкам 11 %), ат. соотношение V:S:Au=1:3,9:0,9. Фазовый состав продукта был изучен методом РФА (представлено в главе *Результаты и обсуждение*).

**Получение композитов MoS<sub>2</sub>-Ag *in situ*.** К коллоиду MoS<sub>2</sub> в ДМФА (300 мл, ~ 270 мг·л<sup>-1</sup>) добавляли водный раствор цитрата натрия (2 мл, 0,251М), смесь перемешивали и добавляли водный раствор AgNO<sub>3</sub> (2 мл, 38 мМ). Затем смесь нагревали до 70°C при перемешивании в течение 2 ч. Осадок отделяли центрифугированием, промывали 2 раза водой, этанолом и высушивали. ЭДС: 9 масс.% Ag (рассчитано по загрузкам 9 %), ат. соотношение

Mo:S:Ag=1:1,8:0,15. Фазовый состав продукта был изучен методом РФА (представлено в главе *Результаты и обсуждение*).

**Получение композитов Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Ag *in situ*.** К коллоиду Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в EtOH/H<sub>2</sub>O (500 мл, ~ 70 мг·л<sup>-1</sup>) добавляли водный раствор цитрата натрия (5 мл, 77 мМ), смесь перемешивали и добавляли водный раствор AgNO<sub>3</sub> (2 мл, 13 мМ). Затем смесь доводили до кипения и кипятили 15 мин. Смесь коагулировала в течение 10-15 мин, раствор над осадком был прозрачным. Осадок отделяли, промывали 2 раза водой, 2 раза этанолом и высушивали. ЭДС: 5 масс.% Ag (рассчитано по загрузкам 7 %), ат. соотношение Mo:S:Ag=2:2,9:0,14. Фазовый состав продукта был изучен методом РФА.

**Получение композита VS<sub>4</sub>-Ag<sub>2</sub>S *in situ*.** К коллоиду VS<sub>4</sub> в i-PrOH (300 мл, ~ 320 мг·л<sup>-1</sup>) добавляли водный раствор цитрата натрия (2 мл, 193 мМ), смесь перемешивали и добавляли водный раствор AgNO<sub>3</sub> (2 мл, 29 мМ). Затем смесь нагревали до 70°C при перемешивании в течение 2 ч. Осадок отделяли центрифугированием, промывали 2 раза водой, этанолом и высушивали. ЭДС: ат. соотношение V:S:Ag=1:4,3:0,2. Фазовый состав продукта был изучен методом РФА (представлено в главе *Результаты и обсуждение*).

**Получение композита NbS<sub>3</sub>-Ag<sub>2</sub>S *in situ*.** К коллоиду NbS<sub>3</sub> в CH<sub>3</sub>CN (500 мл, ~ 170 мг·л<sup>-1</sup>) добавляли водный раствор цитрата натрия (2 мл, 193 мМ), смесь перемешивали и добавляли водный раствор AgNO<sub>3</sub> (2 мл, 29 мМ). Затем смесь нагревали до 70°C при перемешивании в течение 2 ч. Осадок отделяли центрифугированием, промывали 2 раза водой, этанолом и высушивали. ЭДС: ат. соотношение Nb:S:Ag=1:3,2:0,2.

**Получение коллоидов серебра.** AgNO<sub>3</sub> (6 мг, 0,035ммоль) растворяли в 50 мл H<sub>2</sub>O, нагревали до кипения и по каплям добавляли водный раствор цитрата натрия (2 мл, 193 мМ). Смесь кипятили 1 ч, остужали и использовали для получения композитов по методу *ex situ*.

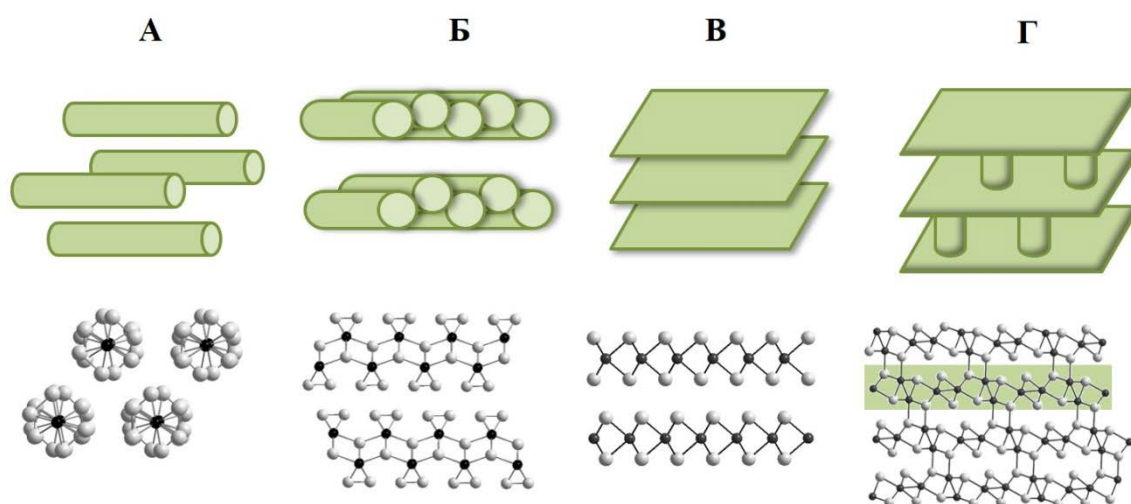
**Получение композита VS<sub>4</sub>-Ag<sub>2</sub>S *ex situ*.** 50 мл коллоида Ag по каплям добавляли к коллоиду VS<sub>4</sub> в i-PrOH (150 мл, ~ 320 мг·л<sup>-1</sup>). Смесь перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре, композит выделяли центрифугированием, промывали 2 раза водой, этанолом и высушивали. ЭДС: ат. соотношение V:S:Ag=1:4,3:0,2. Фазовый состав продукта был изучен методом РФА.

**Получение композита NbS<sub>3</sub>-Ag<sub>2</sub>S *ex situ*.** 50 мл коллоида Ag по каплям добавляли к коллоиду NbS<sub>3</sub> в CH<sub>3</sub>CN (300 мл, ~ 170 мг·л<sup>-1</sup>). Смесь перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре, композит выделяли центрифугированием, промывали 2 раза водой, этанолом и высушивали. ЭДС (состарившемуся образцу): ат. соотношение Nb:S:Ag=1:3:0,1. Фазовый состав свежесинтезированного продукта и состарившегося продукта был изучен методом РФА (представлено в главе *Результаты и обсуждение*).

## ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. Жидкофазное диспергирование халькогенидов переходных металлов 5-6 групп со слоистой и цепочечной структурами

Структуры дихалькогенидов, типичным представителем которых является дисульфид молибдена  $\text{MoS}_2$  (Рис. 10В), составлены из трехатомных слоев-сэндвичей, причем в слоях реализуются прочные ковалентные связи, а между слоями – Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия. Для получения наноструктур и коллоидов так называемых графеноподобных материалов, к которым относится и обширное семейство дихалькогенидов переходных металлов, наибольшее распространение получил метод жидкофазного диспергирования. Слоистый характер структуры приводит к тому, что продукты жидкофазного диспергирования имеют морфологию наноллистов (пластинчатых частиц небольшой толщины). Поликристаллические образцы слоистых соединений подвергают УЗ обработке в полярных жидких средах. В результате при достижении оптимальных параметров процесса (состав ДС, время и мощность обработки и др.) получают стабильные коллоиды, содержащие наноллисты исследуемого соединения.



**Рис. 10.** Схематические изображения особенностей строения (*сверху*) и фрагменты кристаллических структур (*снизу*) ряда исследуемых в настоящей работе халькогенидов переходных металлов: тетрасульфида ванадия  $\text{VS}_4$  (А), трисульфида ниобия  $\text{NbS}_3$  (Б), дисульфида молибдена  $\text{MoS}_2$  (В) и полуторных халькогенидов ниобия и молибдена –  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  ( $\text{Nb}_2\text{Se}_3$ ) (Г). Черный цвет имеют атомы переходных металлов, серый – атомы халькогена

До начала данной работы процессы жидкофазного диспергирования в полярных органических средах широко применялись для получения различных наноматериалов на основе слоистых соединений – графена, гексагонального нитрида бора, дихалькогенидов переходных металлов (Рис. 10В) и др. Однако, несмотря на обширный интерес к дихалькогенидам,

исследования подобных процессов для других халькогенидов низкоразмерной структуры были немногочисленными. Так, например, недавно в ИНХ СО РАН были детально исследованы процессы жидкофазного диспергирования слоистых трихалькогенидов переходных металлов ( $\text{NbS}_3$  (Рис. 10Б) [14,15],  $\text{TaS}_3$  и др.) и редкоземельных элементов ( $\text{LaTe}_3$ ,  $\text{HoTe}_3$  и др.) [19,25]. В то же время, некоторые другие халькогениды, например, тетрасульфид ванадия  $\text{VS}_4$  (Рис. 10А) и полуторный сульфид молибдена  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  (Рис. 10Г) до начала этой работы вообще не рассматривались в данном контексте.

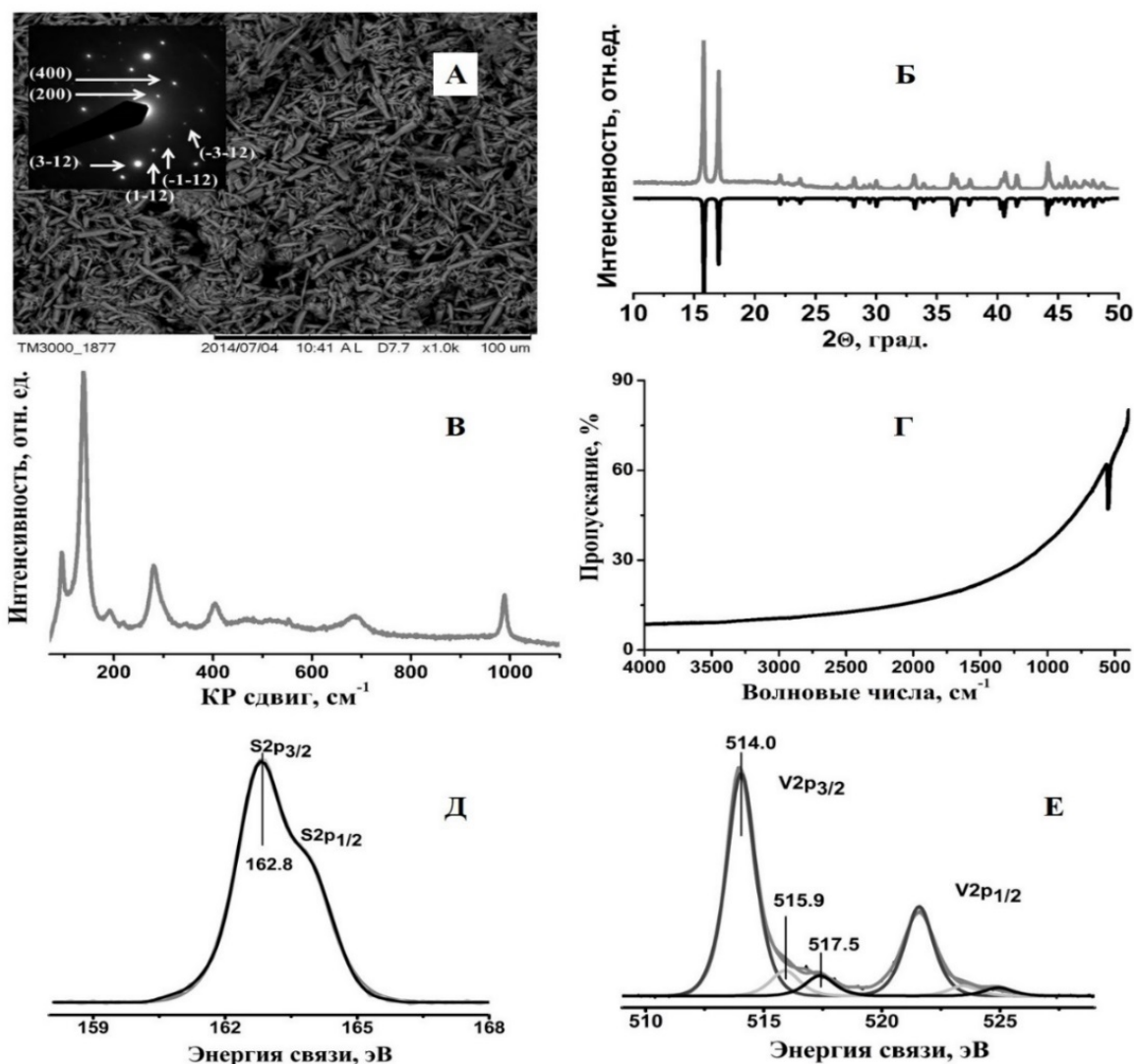
В данном разделе работы на примере ряда халькогенидов ванадия, молибдена и ниобия с цепочечной и слоистой (квазислоистой) структурами мы хотим показать, что метод жидкофазного диспергирования может быть применим не только к классическим в этом плане слоистым дихалькогенидам (Рис. 10В) и их близким «родственникам» трихалькогенидам (Рис. 10Б), но к цепочечным тетрахалькогенидам (Рис. 10А) и более специфичным квазислоистым полуторным халькогенидам (Рис. 10Г). Для этого выполнен синтез  $\text{VS}_4$ ,  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  и его изоструктурного аналога  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$ , и впервые исследованы процессы их жидкофазного диспергирования. Для  $\text{MoS}_2$ , процессы диспергирования которого детально исследованы в литературе, мы решили изучить возможность осуществления контроля над размерами частиц в дисперсиях, а именно возможность выделения узкой фракции частиц методом последовательного центрифугирования.

### *3.1.1. Тетрасульфид ванадия*

Кристаллическая структура  $\text{VS}_4$  является квазиодномерной и образована металлоцепочками, состоящими из ионов  $\text{V}^{4+}$ , находящимися в тетрагонально-антипризматическом окружении атомов серы (расстояния  $\text{V-S}$  близки к  $2,41 \text{ \AA}$ ). Атомы ванадия образуют пары  $\text{V}_2$  с расстояниями  $\text{V-V}=2,84 \text{ \AA}$  (расстояние между соседними атомами ванадия разных пар равно  $3,21 \text{ \AA}$ ). Квазиодномерный характер структуры  $\text{VS}_4$  определяется большими межцепочечными расстояниями  $\text{V...V}$  ( $>6,1 \text{ \AA}$  между осями соседних цепочек), свидетельствующими о чрезвычайно слабом взаимодействии между соседними цепочками [4,48] (Рис. 3, 10А).

Синтез поликристаллических порошков  $\text{VS}_4$  проводили из простых веществ (ванадия и серы) ампульным методом [203]. Продукт реакции представлял собой черный порошок. Мы провели всестороннюю характеристику продукта методами СЭМ, РФА, КР и ИК-спектроскопии, РФЭС (Рис. 11). Согласно СЭМ, частицы продукта имеют форму вытянутых кристаллов длиной 10-20 мкм и толщиной около 2 мкм. Согласно данным ЭДС, атомное соотношение  $\text{V:S} = 1:3,71$ , что близко к теоретическому в пределах погрешности используемого метода. Данные РФА (Рис. 11Б) подтверждают, что содержание кристаллического продукта  $\text{VS}_4$

в смеси более 95%. Данные электронной дифракции (вставка на Рис. 11А) показывают высокую кристалличность частиц, рефлексы проиндексированы в направлении [021].



**Рис. 11.** Данные характеристики порошка  $VS_4$ : изображение СЭМ (А); на вставке приведены данные электронной дифракции кристаллита с отмеченными рефлексами; данные РФА для продукта (серая линия) в сравнении с литературными данными (карточка JCPDS № 9009933, черная линия) (Б); КР спектр  $VS_4$  (В); ИК-спектр  $VS_4$  (Г); спектры РФЭС S2р (Д) и V2р (Е)

В КР-спектрах продукта наблюдаются колебания на 100, 140, 190, 280, 400, 690 и  $990\text{ см}^{-1}$  (Рис. 11В). Пики на 190 и  $280\text{ см}^{-1}$  соответствуют V-S колебаниям растяжения ( $A_1$ ) и изгиба ( $B_1$ ) [204], колебания на 400, 690 и  $990\text{ см}^{-1}$  также согласуются с опубликованными данными [42,45,204]. В ИК-спектрах порошков присутствует колебание S-S групп (Рис. 11Г), частота которого ( $550\text{ см}^{-1}$ ) согласуется с литературными данными для  $VS_4$  [51]. Порошкообразный образец  $VS_4$  был исследован методом РФЭС. Спектр серы S2р (Рис. 11Д) содержит основной дублет с  $E_{cb}(S2p_{3/2})=162,8\text{ эВ}$ , близкой к сере в составе  $S_2^{2-}$  форм [53]. В спектре ванадия V2р (Рис. 11Е) можно выделить основную компоненту с  $E_{cb}(V2p_{3/2})=514,0\text{ эВ}$ , которая несколько ниже величины, наблюдаемой в литературе для  $VS_4$  [53], но может быть

отнесена к ванадию в составе сульфида ванадия [205]. Слабоинтенсивные дублеты с энергиями связи 515,9 эВ и 517,5 эВ могут быть отнесены к состояниям ванадия в степени окисления (+4) и (+5) в составе оксидов  $VO_x$  [206].

Термическая стабильность полученных порошков была изучена с помощью ТГА в разных условиях: в инертной атмосфере He (Рис. 12А) и окислительной кислородсодержащей атмосфере (Рис. 12Б). Согласно полученным данным,  $VS_4$  в инертной атмосфере стабилен до 400°C, что хорошо согласуется с фазовой диаграммой [50]. Вещество разлагается одноступенчато с образованием фазы  $V_3S_4$ . В кислородсодержащей атмосфере  $VS_4$  начинает окисляться уже при 250°C с образованием оксида ванадия (V).

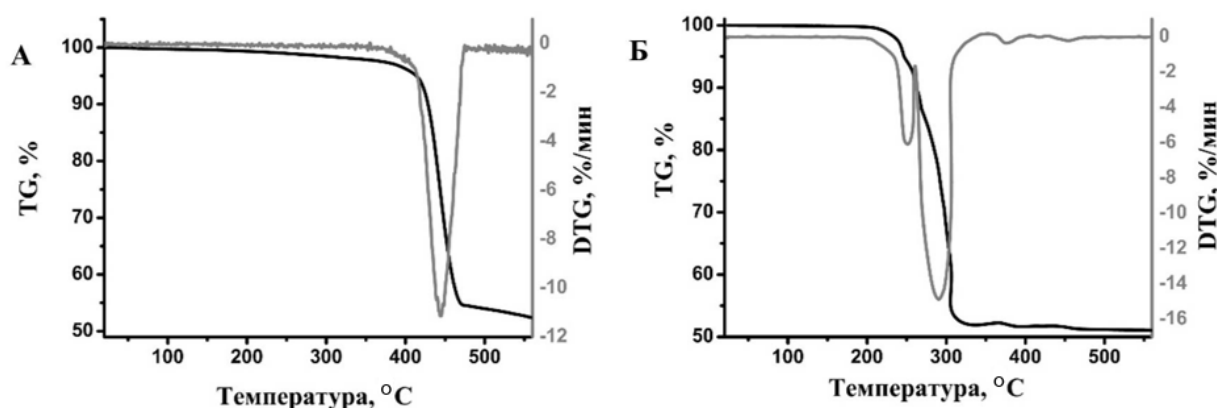


Рис. 12. Данные ТГА для порошков  $VS_4$  в атмосфере He (А) и на воздухе (Б)

Тетрасульфид ванадия представляет собой нерастворимый в воде и органических растворителях порошок. В литературе ранее не сообщалось о возможности перевода объемного  $VS_4$  в коллоидное состояние. Однако, анализируя структуру данного соединения, можно предположить, что, благодаря Ван-дер-Ваальсовому характеру связей между цепочками, можно получить наноструктурированные образцы используя подход «сверху вниз». Для того чтобы проверить эту гипотезу, мы провели серию экспериментов, в которых навески  $VS_4$  подвергали УЗ обработке в различных жидких средах (Табл. 2). Был выбран ряд наиболее доступных жидкостей, среди которых зарекомендовавшие себя наилучшим образом при получении наноструктур дихалькогенидов переходных металлов [21]. Для отделения крупных недиспергированных частиц смесь отстаивали в течение 15 ч, затем верхнюю часть отделяли и исследовали. Полученные дисперсии имели темно-серый цвет или фиолетовый (при низкой концентрации) (Рис. 13А). В качестве критерия диспергируемости  $VS_4$  в определенной среде использовали величину концентрации дисперсии. Для определения концентрации был использован метод взвешивания остатка после фильтрования определенного объема дисперсии на фильтрах с размером пор 0,02 мкм. Данные о диспергируемости и концентрациях полученных дисперсий приведены в Табл. 2. Различные дисперсии  $VS_4$  стабильны в течение десятков и сотен

часов вплоть до двух недель (время, в течение которого не наблюдали выпадение осадка вследствие агрегации коллоидных частиц внутри закрытых пробирок, приведено в Табл. 2). Агрегированный осадок может быть легко переведен обратно в дисперсию с помощью непродолжительной УЗ обработки.

Т а б л и ц а 2

Данные о концентрациях коллоидов  $VS_4$ , временах их стабильности и  $D_{hz}$  в различных ДС

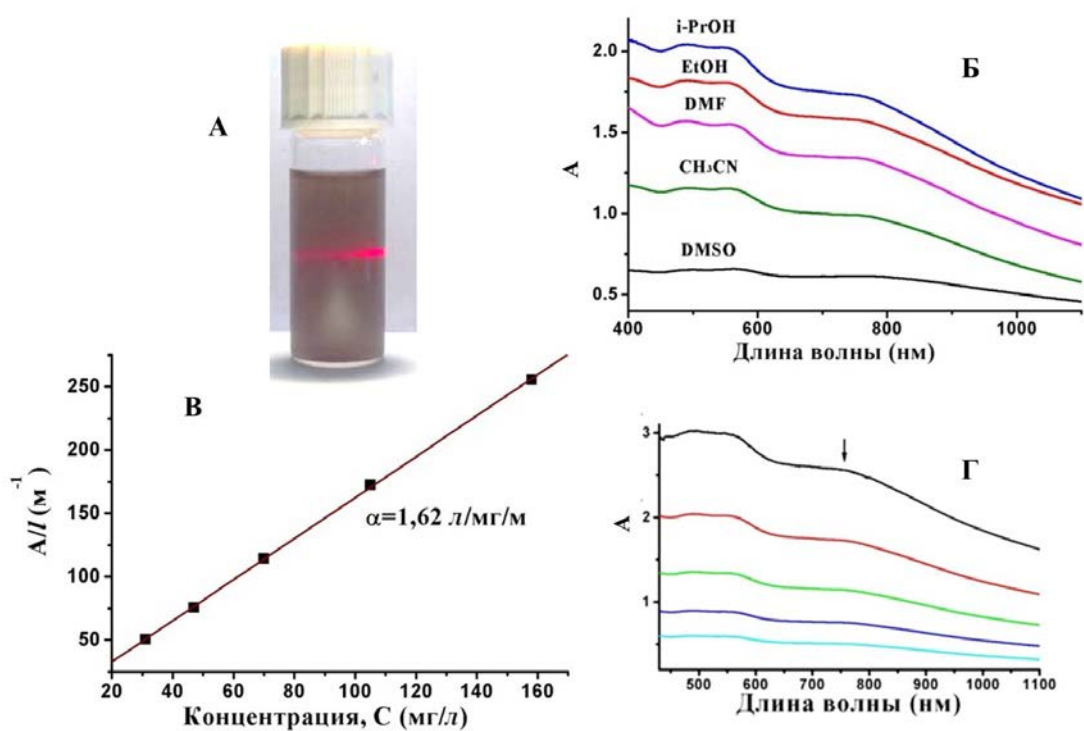
ДС	Концентрация $VS_4$ , мг·л <sup>-1</sup>	Стабильность, дни	$D_{hz}$ , нм
H <sub>2</sub> O	Коллоид не образуется		
EtOH	174	10	235
EtOH/H <sub>2</sub> O (1:1 по объему)	219	1-3	380
i-PrOH	316	>10	175
CH <sub>3</sub> CN	78	10	215
ДМФА	187	2-4	220
ДМСО	37	1-3	360
МП	Коллоиды не образуются		
Ацетон			

Наибольшие значения концентрации были достигнуты в случае использования i-PrOH (около 310 мг·л<sup>-1</sup>). Также было замечено, что  $VS_4$  диспергируется в смеси EtOH/H<sub>2</sub>O лучше, чем в индивидуальных воде и EtOH. Этот факт хорошо соотносится с данными, полученными на других халькогенидах, таких как MoS<sub>2</sub> и NbS<sub>3</sub> и может быть объяснен так называемым эффектом влияния смешанного растворителя [15,162]. В то же время в случае МП дисперсии  $VS_4$  не образуются, несмотря на то, что эта среда является одной из наиболее эффективных для диспергирования ряда слоистых соединений [72,158].

Для всех полученных коллоидов были зарегистрированы ЭСП (Рис. 13Б, Г). Согласно полученным данным, величина концентрации  $VS_4$  в дисперсиях подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера (уравнение (2)). К примеру, для дисперсий в i-PrOH проявляется линейная зависимость величины поглощения (на 760 нм) от концентрации дисперсии, коэффициент экстинкции равен 1,62 л·мг<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup> (Рис. 13В). В дальнейшем эта калибровочная прямая может использоваться для быстрого и простого определения концентраций дисперсий по ЭСП. Применимость этого уравнения к описанию коллоидов различных материалов, таких как MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, BN показана в работах [72,158]. В ЭСП дисперсий  $VS_4$  наблюдается широкое поглощение в области 400 - 1100 нм, причем экспериментальный спектр выглядит наложенным на фон,



плавно спадающий в область больших длин волн. Этот фон связан со светорассеянием на коллоидных частицах (Рис. 13А), поскольку при преобразовании спектров в двойном логарифмическом масштабе, в их длинноволновой части (800-1100 нм) наблюдается линейный характер спада. Такой характер зависимости можно объяснить светорассеянием, описываемым по формуле Релея (характерная зависимость  $A \sim \lambda^n$ ). Наблюдаемый показатель  $n$ , проявляющийся в тангенсе угла наклона равен 1,38 в случае *i*-PrOH дисперсии и 1,66 в случае CH<sub>3</sub>CN дисперсии, оба значения соответствуют модели рассеяния Ми (ожидаемое значение находится в интервале от 1 до 4) [21,207].



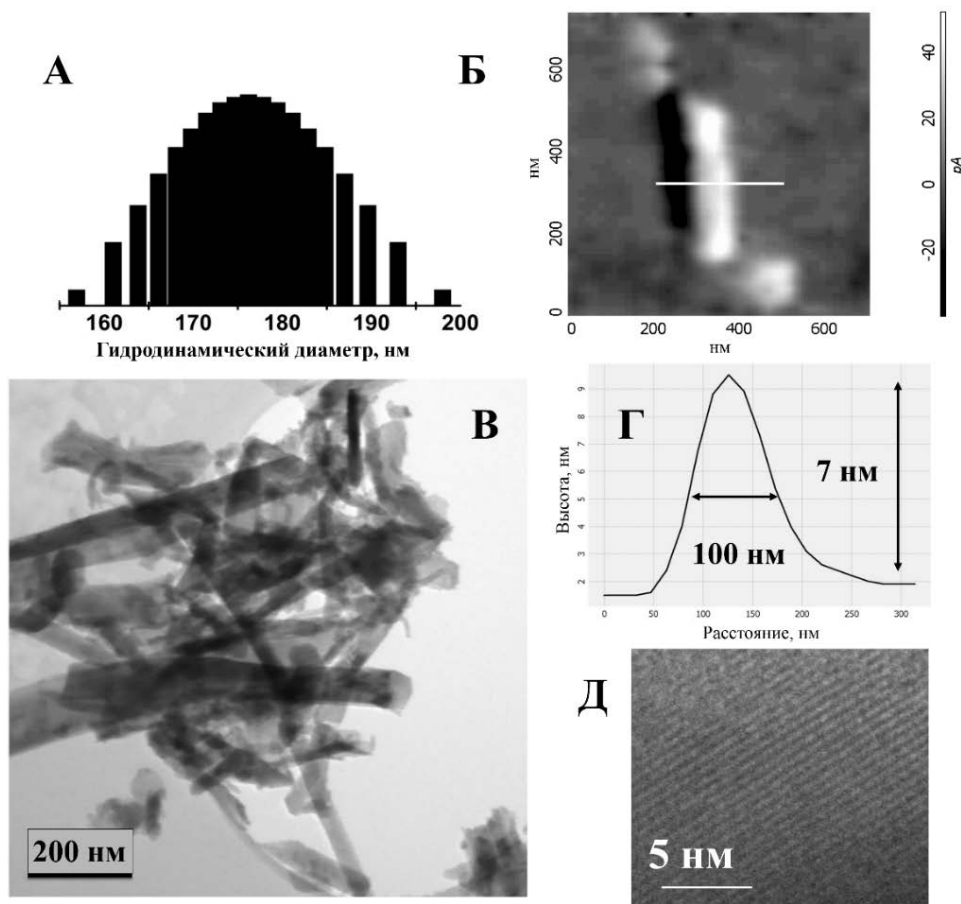
**Рис. 13.** Внешний вид коллоида VS<sub>4</sub> в *i*-PrOH, луч от лазерной указки демонстрирует проявление эффекта светорассеяния (А). ЭСП дисперсий в различных средах при максимальных достигнутых концентрациях (Б). Калибровочная прямая для дисперсий VS<sub>4</sub> в *i*-PrOH, дисперсии различных концентраций получены разбавлением (В). ЭСП для данных дисперсий в *i*-PrOH (Г)

Измерения средних  $\zeta$ -потенциалов частиц в дисперсиях в *i*-PrOH позволяют анализировать стабильность коллоидов. Согласно полученным данным, частицы в дисперсиях отрицательно заряжены, о чем говорит сильно отрицательное значение их среднего  $\zeta$ -потенциала (-34 мВ). Такой поверхностный заряд провоцирует сильное электростатическое отталкивание между частицами VS<sub>4</sub> и объясняет стабильность коллоидов в течение продолжительного времени (более 10 дней). Было также замечено, что добавление сильного электролита, такого как KCl, приводит к коагуляции дисперсии.

Средние гидродинамические диаметры  $D_{hz}$  частиц VS<sub>4</sub> в дисперсиях были измерены с помощью ФКС (Табл. 2, Рис. 14А). Анализируя данные о концентрации, времени стабильности и  $D_{hz}$  для коллоидов в различных ДС, можно обнаружить некоторую корреляцию. Наименее

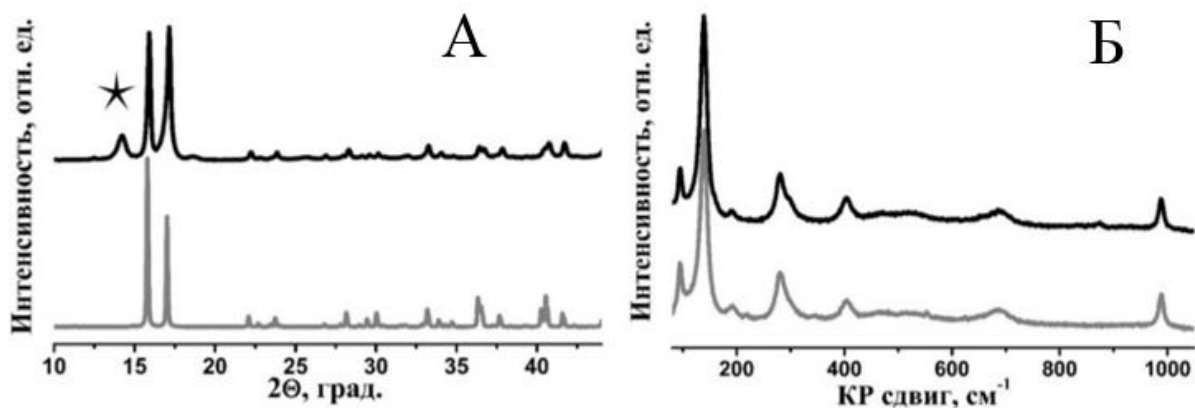
стабильные коллоиды (в EtOH/H<sub>2</sub>O, ДМСО) содержали наиболее крупные частицы ( $D_{hz}$  составил 380 и 360 нм, соответственно). В то же время, наиболее стабильная дисперсия (и наиболее концентрированная в данной серии) была получена в i-PrOH, для нее значение  $D_{hz}$  было минимальным в серии (175 нм) (Рис. 14А). В связи с этим i-PrOH был выбран как наиболее подходящая для диспергирования VS<sub>4</sub> ДС.

Исследования АСМ и ВРПЭМ были проведены для того чтобы понять структуру, форму и размеры частиц VS<sub>4</sub> в дисперсии. Согласно данным, полученным методом АСМ, при испарении жидкости из дисперсии частицы склонны «склеиваться», образуя пленку. Этот факт указывает на высокое поверхностное натяжение частиц. Одиночные частицы имеют стержневидную и вытянутую пластинчатую форму, например, частица на Рис. 14Б (профиль частицы по высоте приведен на Рис. 14Г), согласно данным АСМ, имеет высоту около 10 нм, длину приблизительно 300 нм, и ширину 100 нм. Согласно результатам исследований микроскопии (Рис. 14Б,В,Г), твердая фаза дисперсии представляет собой частицы вытянутой формы (наностержни) длиной 200-600 нм и толщиной 10-100 нм. Изображения ВРПЭМ (Рис. 14Д) демонстрируют высокую кристалличность частиц (межслоевое расстояние 5,5Å близко к теоретическому 5,58Å для плоскостей ( $\bar{1}01$ ) в структуре VS<sub>4</sub>).



**Рис. 14.** Распределение частиц по размерам (ФКС, мономодальный анализ) в дисперсии VS<sub>4</sub> в i-PrOH (А). Изображение АСМ (Б); частицы и профиль центральной частицы на Б по направлению белой линии (Г). Данные ПЭМ о размерах и форме стержней в дисперсии (В). Данные ВРПЭМ (Д)

Для того чтобы убедиться, что частицы  $VS_4$  в дисперсиях сохраняют фазовую идентичность, пленки, полученные методом фильтрования, были охарактеризованы методами РФА и КР-спектроскопии. Рентгенограммы пленок (для примера: пленка, полученная из *i*-PrOH дисперсии, Рис. 15А) содержат только рефлексы, относящиеся к фазе  $VS_4$  за исключением рефлекса, относящегося к оксиду алюминия – материалу фильтра (на Рис. 15А данный рефлекс обозначен звездочкой). КР-спектры пленок содержат те же колебания, что и синтезированные объемные порошки  $VS_4$  (Рис. 15Б). Эти данные подтверждают то, что, несмотря на раздробление частиц в процессе диспергирования, фазовый состав образцов не изменяется.



**Рис. 15.** Данные РФА для пленки, полученной фильтрованием дисперсии в *i*-PrOH (черная линия) в сравнении с литературными данными (серая линия) (А). Звездочкой отмечен рефлекс, относящийся к материалу фильтра ( $Al_2O_3$ ). КР-спектр отфильтрованной пленки (черная линия) в сравнении с КР-спектром порошка  $VS_4$  (серая линия) (Б)

Стержневидную морфологию частиц можно объяснить исходя из предположения о том, что при диспергировании объемного  $VS_4$  слабые связи между цепочками разрываются предпочтительнее сильных ковалентных связей. Однако частицы, осажденные из дисперсий не только тоньше частиц изначального порошка  $VS_4$ , но и имеют меньшую длину, что говорит о «разломе» частиц перпендикулярно оси стержня. Молекулы ДС также могут химически взаимодействовать с «порванными» краями, особенно учитывая образование высокоактивных частиц в результате сонолиза. Таким образом, края частиц, возможно, отвечают за высокий (по модулю) заряд, проявляющийся в высоком значении  $\zeta$ -потенциала и стабильности в течение продолжительного времени. Обсуждая механизм диспергирования объемного твердого материала под действием УЗ предполагается, что образование, рост и коллапс кавитационных пузырьков, которые создаются высокой локальной температурой и давлением, играют важнейшую роль в расщеплении материала. Однако, когда пузырьки лопаются на твердой поверхности, создаются ударные волны. Данные эффекты хорошо изучены для  $MQ_2$  (см. раздел 1.2), и могут быть аналогичными для других соединений, в том числе  $VS_4$ .

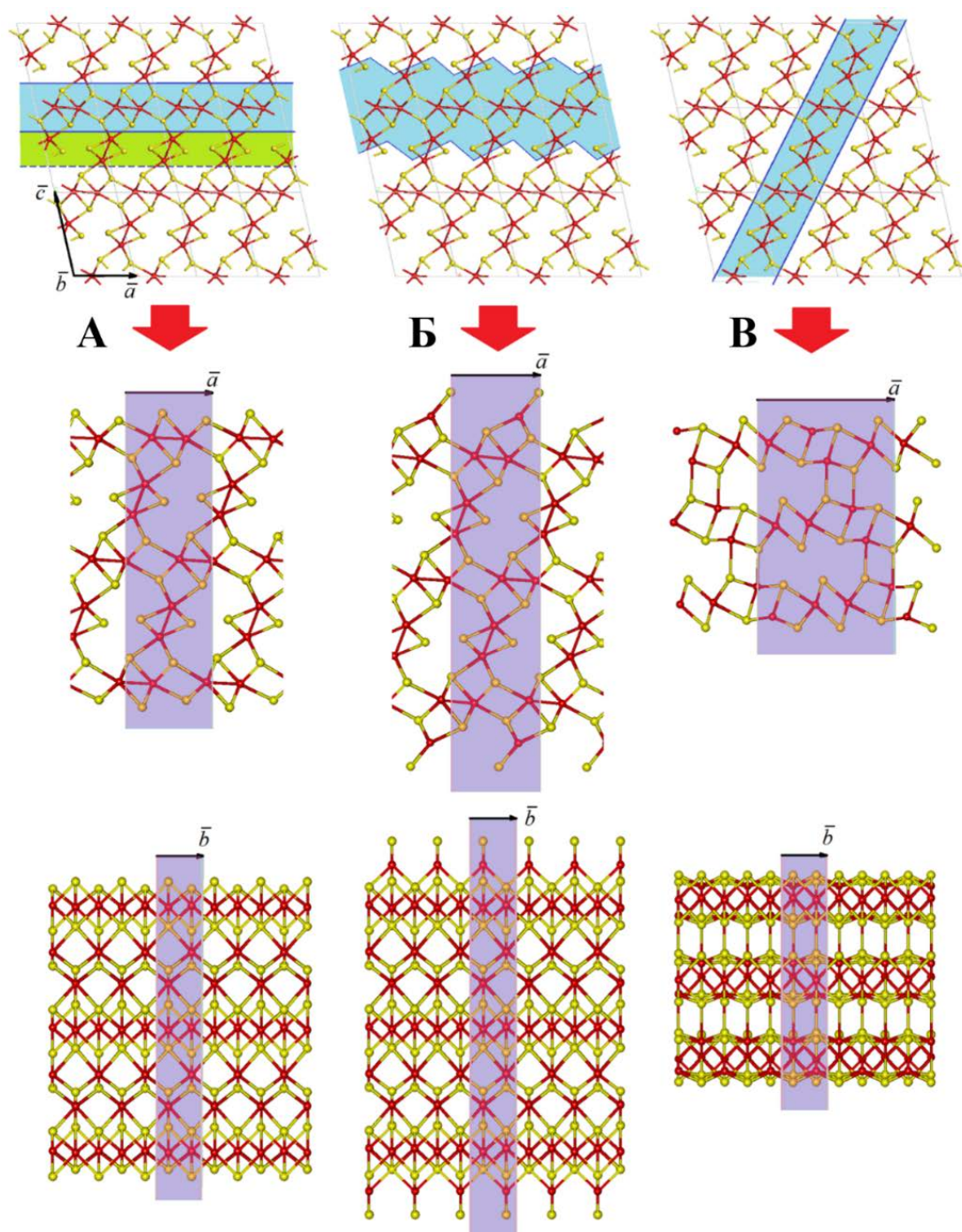
### 3.1.2. Полупроводниковые халькогениды

Структура полупроводниковых халькогенидов  $M_2Q_3$  ( $Mo_2S_3$ ,  $Nb_2Se_3$ ,  $Ta_2Se_3$ ) является трехмерной (Рис. 4, 10Г). Основной её особенностью является то, что атомы металла образуют зигзагообразные металлоцепочки двух типов, которые определяют электронные свойства материала. Именно благодаря этим металлоцепочкам кристаллические образцы  $M_2Q_3$  проявляют металлические свойства и интересные электрофизические эффекты при низких температурах [4,28]. Другая особенность данных структур заключается в том, что, несмотря на трехмерный характер, можно выделить направления, в которых соединения можно рассматривать как квазислоистые. В отличие от действительно слоистых структур, например,  $MoS_2$  (Рис. 5, 10В), слои в структуре  $Mo_2S_3$  (Рис. 4, 10Г) связаны между собой не только посредством Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, но и ковалентно. Разрушение ковалентных связей в процессе диспергирования имеет место и в случае дисульфида молибдена [84,152,153]. Поэтому нами было выдвинуто предположение о том, что объемные образцы  $Mo_2S_3$  можно перевести в наноразмерное состояние. Мы изучили эти процессы сначала теоретически с привлечением квантово-химических расчетов (см. раздел 3.1.2.1.), а затем экспериментально (см. раздел 3.1.2.2).

#### 3.1.2.1. Теоретическое исследование возможностей расслоения структуры $Mo_2S_3$

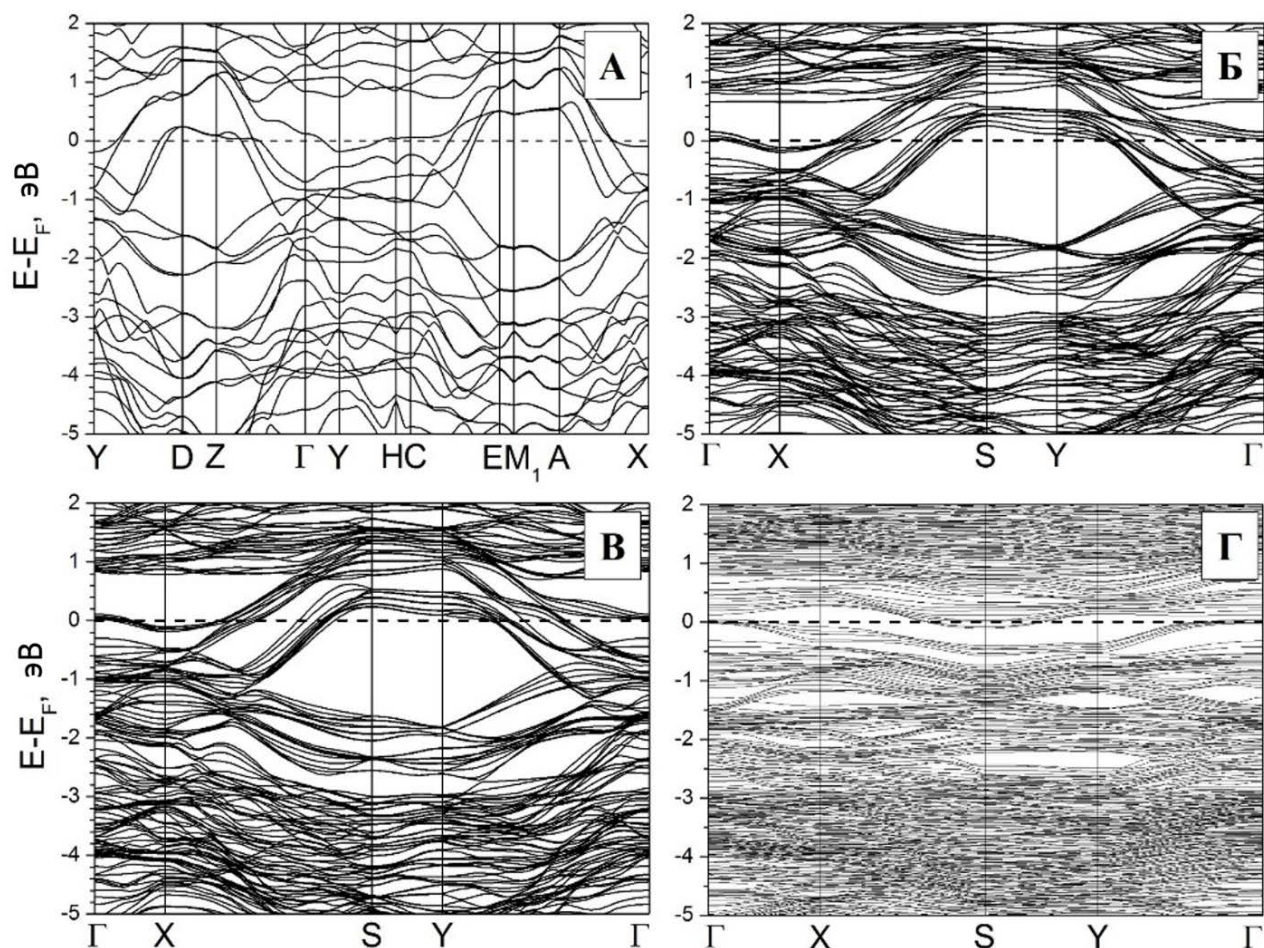
Мы привлекли квантово-химические расчеты для того чтобы изучить, какие направления расщепления могут реализовываться в  $Mo_2S_3$  и какова будет природа образующихся в результате наночастиц [208]. Данная часть работы проведена совместно с к.х.н. А.Н. Еняшиным. В качестве моделей для расчетов были выбраны следующие объекты: идеальный кристалл  $Mo_2S_3$  (пространственная группа  $P2_1/m$ ) и плёнки  $Mo_2S_3$  нанометровой толщины, вырезанные вдоль плоскостей (001) или  $(\bar{1}01)$  и включающие 1-5 молекулярных слоёв (Рис. 16). Сечения типа А и Б вдоль плоскостей (001) (Рис. 16) фактически представляют структуру кристалла  $Mo_2S_3$  как состоящую из слоёв фазы 1Т- $MoS_2$ , интеркалированной молекулярными цепочками состава  $MoS$  (область выделена на Рис. 16 зеленым цветом). При этом плёнки типа А будут иметь нестехиометрический состав с избытком серы, стремящийся к  $Mo_2S_3$  с увеличением толщины, и квазиоктаэдрическую координацию всех атомов Мо, как в кристалле; а плёнки типа Б – стехиометрический состав, но тетраэдрическую координацию поверхностных атомов Мо. Сечения вдоль плоскостей  $(\bar{1}01)$  позволяют вырезать плёнки стехиометрического состава и с ненарушенной координацией атомов Мо (тип В) (Рис. 16). Дополнительно были исследованы

ад-комплексы – плёнки  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  ( $\bar{1}01$ ) толщиной в 5 молекулярных слоёв с молекулами ДМСО и воды.



**Рис. 16.** Направления в структуре  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ , соответствующие разным способам «нарезки» плёнок  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  с выделением единственного «молекулярного» слоя (сверху): вдоль плоскости (001) и с отбрасыванием поверхностных атомов Mo и S с ненасыщенными связями (А); вдоль плоскости (001) и сохранением ненасыщенных связей (Б); вдоль плоскости ( $\bar{1}01$ ) (В). Атомы Mo и S окрашены в красный и жёлтый цвета, соответственно. Голубым цветом выделены области однослойной плёнки, соответствующей разному типу вырезания. Зеленым цветом выделены цепочки MoS. Фиолетовым цветом выделена элементарная ячейка трехслойных плёнок, вырезанных каждым из способов

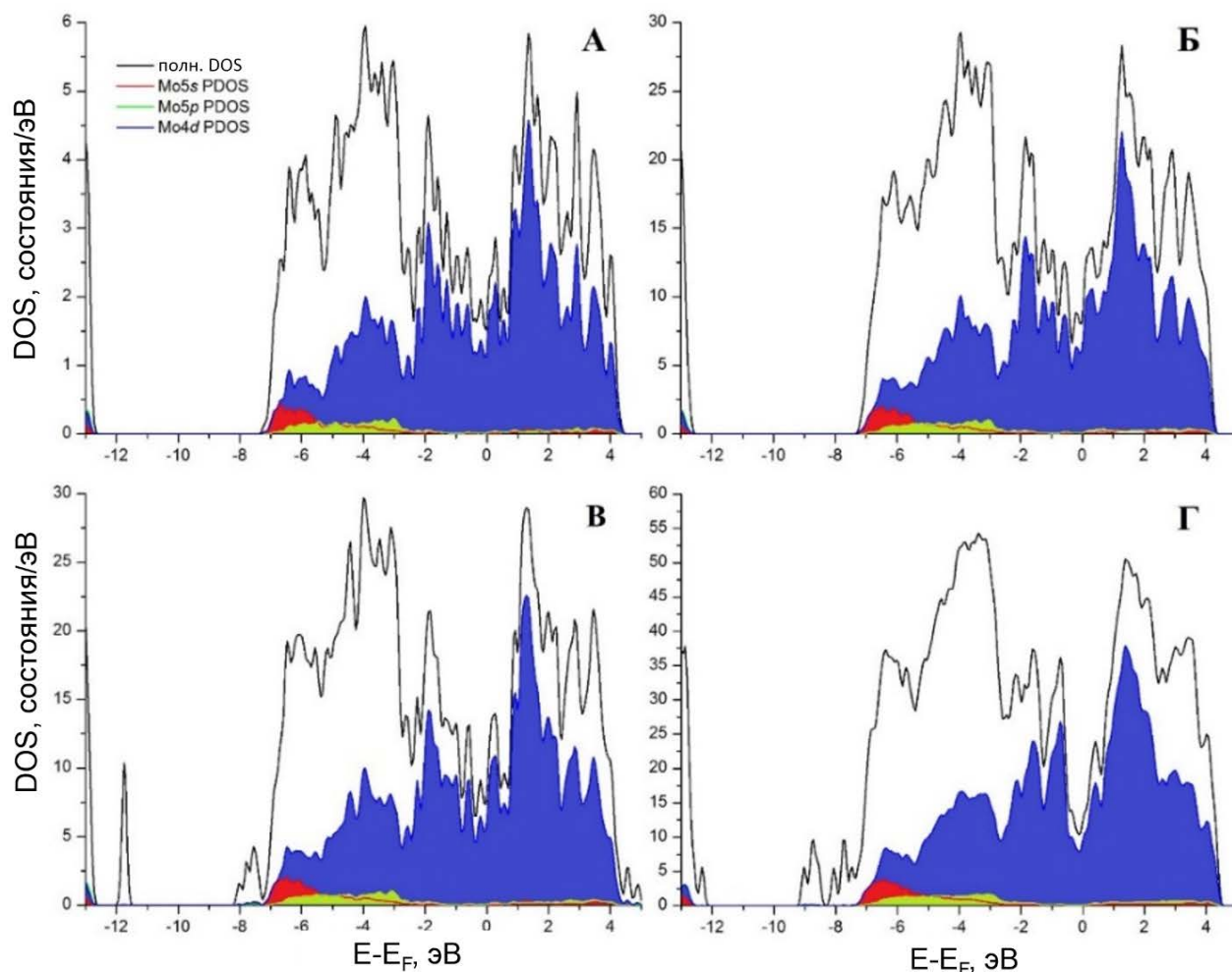
Параметры решётки монокристалла  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ , наблюдаемые после полной оптимизации геометрии составляют  $a = 6,219 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,232 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,742 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102,67^\circ$ . Эти данные хорошо согласуются с экспериментальными рентгенографическими данными (эксп.  $a = 6,092 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,208 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,633 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102,43^\circ$ ) [4,209]. Рассчитанная плотность состояний (density of states, **DOS**) и зонная структура кристалла  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  представлены на Рис. 17А и 18А.



**Рис. 17.** Зонная структура для монокристалла  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  (А), плёнки  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ , вырезанной вдоль плоскостей  $(\bar{1}01)$ , толщиной в пять молекулярных слоев (Б) и её поверхностных комплексов с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  (В) или ДМСО (Г), адсорбированных на атомах Мо. *DFT расчёты*

$\text{Mo}_2\text{S}_3$  проявляет металлоподобные свойства (что находится в согласии с экспериментом), при этом уровень Ферми располагается в локальном минимуме плотности состояний. Среди заполненных состояний широкой валентной полосы  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  можно выделить две группы, располагающиеся в интервале энергий  $-7 \dots -2 \text{ эВ}$  и  $-2 \dots 0 \text{ эВ}$ , соответствующих разным типам химических связей в соединении. Первая группа ответственна за ковалентное Mo-S связывание и образована смешанными  $3p$  и  $4d$  состояниями. Вторая группа составлена преимущественно из  $4d$  состояний, отвечающих за ковалентное Mo-Mo связывание и образование Mo цепочек в структуре  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  вдоль направления  $[010]$ . О наличии Mo-Mo связывания свидетельствуют величины заселённости перекрывания кристаллических орбиталей (**ЗПКО**). В частности, для

соседних атомов Мо в упомянутых зигзагообразных цепочках в плоскостях (100) и  $(\bar{1}01)$ , ЗПКО составляют 0,078 е и 0,090 е, а для атомов Мо во вторых координационных сферах 0,042 е и 0,040 е. Интересный результат дают величины ЗПКО для Мо-S связей в искажённых  $\text{MoS}_6$  октаэдрах. Большинство связей имеют величины 0,23-0,26 е, однако, связи Мо-S, проходящие через сечения типа А и В (Рис. 16), имеют величины 0,17 и 0,19 е, соответственно. Таким образом, они оказываются сравнительно более слабыми и, действительно, расщепление кристалла могло бы происходить с образованием поверхностей (100) или  $(\bar{1}01)$ .

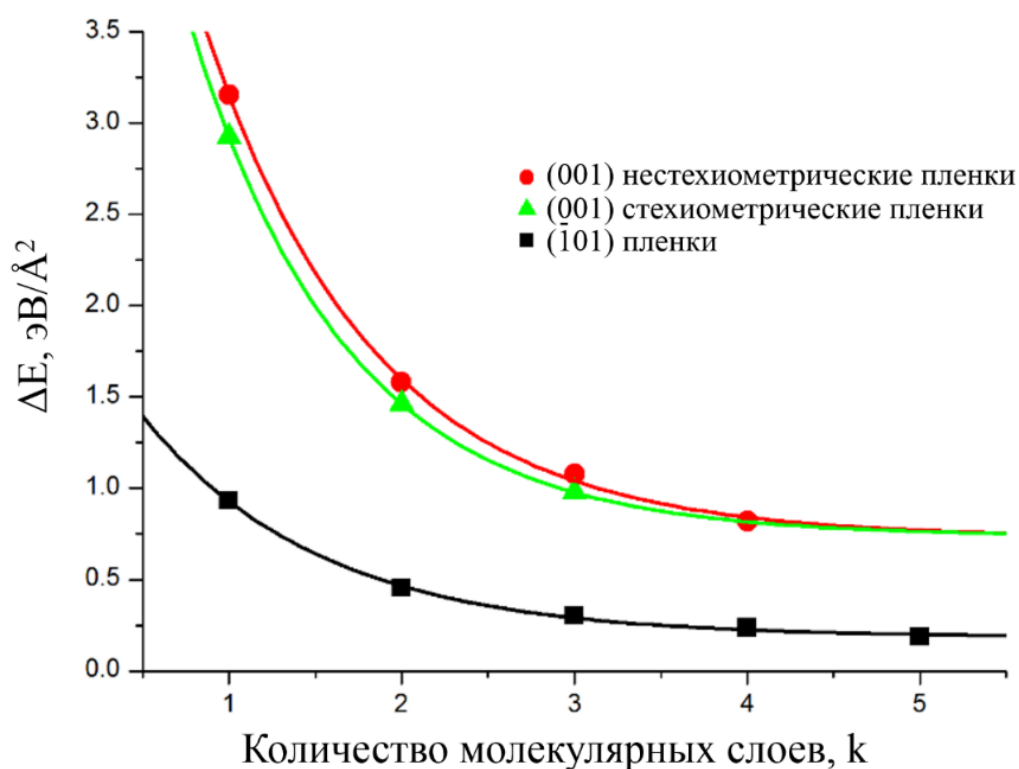


**Рис. 18.** Полные и парциальные DOS Мо для монокристалла  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  (А), плёнки  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ , вырезанной вдоль плоскостей  $(\bar{1}01)$ , толщиной в пять молекулярных слоев (Б) и её поверхностных комплексов с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  (В) или ДМСО (Г), адсорбированных на атомах Мо. *DFT расчёты*

Для расчетов зонной структуры и величин плотности состояний пленок трёх типов и разной толщины использовали геометрию (длины межатомных связей и валентные углы) оптимизированного кристалла. При этом в качестве вектора трансляции  $a$  двумерных решёток были выбраны вектора вдоль направлений  $[100]$  или  $[101]$  в кристалле, а вектор трансляции  $b$  двумерных решёток соответствовал вектору  $b$  в кристалле. Оптимизация геометрии двумерных решёток выявила сжатие слоёв, зависящую от толщины плёнки и сопровождающуюся преимущественно уменьшением параметра  $a$ . Величина сжатия быстро уменьшается с ростом

толщины. Так, например, для стехиометрических плёнок типа Б и В толщиной в 1 и 5 слоёв сжатие  $a$  достигает 2% и 0,5%, соответственно. Для нестехиометрических плёнок в 1 и 5 слоёв (тип А, Рис. 16), соответствующих составам  $\text{Mo}_2\text{S}_4$  и  $\text{Mo}_2\text{S}_{3,11}$  сжатие достигает 7% и 1%. Параметр  $b$  изменяется незначительно и для случая толстых плёнок практически равен таковому в кристалле.

Было проанализировано относительное изменение устойчивости плёнок в зависимости от их типа и толщины (Рис. 19). Обнаружено, что устойчивость всех плёнок возрастает с увеличением толщины. Их энергии относительно энергии кристалла уменьшаются, стремясь к соответствующим значениям энергии образования поверхности. Последние были оценены для стехиометрических составов, как  $0,15 \text{ эВ}\text{\AA}^{-2}$  для поверхности  $(\bar{1}01)$  и  $0,73 \text{ эВ}\text{\AA}^{-2}$  для поверхности  $(100)$ . При этом оказывается, что, вне зависимости от стехиометрии, плёнки, вырезанные вдоль плоскостей  $(100)$  кристалла, оказываются существенно менее устойчивыми, чем плёнки, вырезанные вдоль плоскостей  $(\bar{1}01)$ .



**Рис. 19.** Энергии плёнок  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  относительно энергии монокристалла в зависимости от типа их поверхности и толщины. *DFT* расчёты

Электронные свойства плёнок одного типа, но разной толщины, мало отличаются между собой. Основные черты зонной структуры и электронной плотности состояний для плёнки из 5 молекулярных слоёв  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  и самого устойчивого типа поверхности  $(\bar{1}01)$  представлены на Рис. 17Б и 18Б. Металлоподобный характер  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  сохраняется и можно утверждать, что



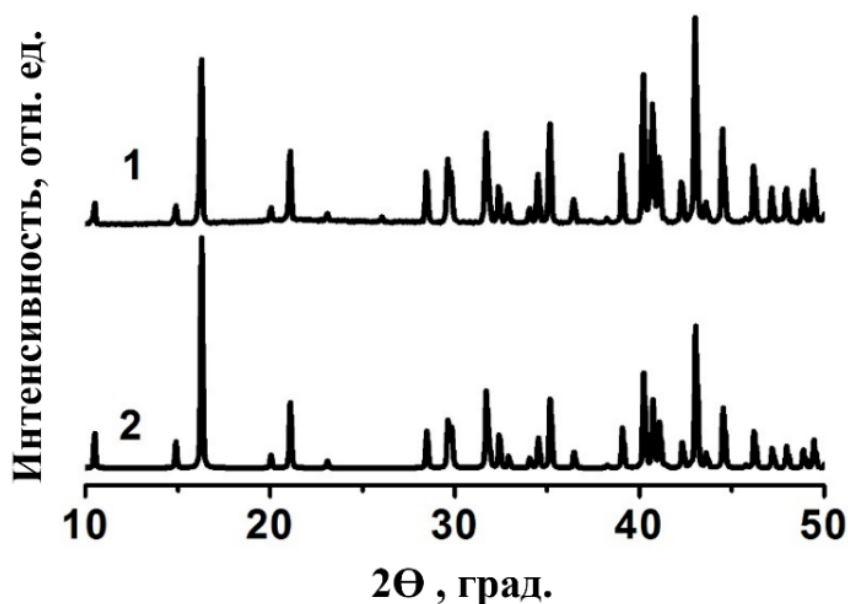
собственная электропроводность  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  в плёнках не должна отличаться от таковой вдоль эквивалентных направлений в кристалле  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ .

Важным фактором, который мог бы способствовать стабилизации плёночного  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ , является адсорбция частиц на поверхности. Для изучения этого вопроса были оптимизирована геометрия и рассчитана электронная структура ад-комплексов пятислоистой ( $\bar{1}01$ ) плёнки  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  с молекулами воды (Рис. 17В и 18В) и ДМСО (Рис. 17Г и 18Г), которые координировались электроотрицательными атомами над всеми поверхностными атомами Мо. Обнаружено, что во всех случаях, кроме адсорбции ДМСО атомом серы, адсорбция имеет экзотермический характер и по порядку величины может характеризоваться как хемисорбция. Наблюдается небольшой перенос электронного заряда на  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  от адсорбированных  $\text{H}_2\text{O}$  или ДМСО молекул, составляющий в обоих случаях около 0,05 е на молекулу. Значения энергии адсорбции в пересчёте на молекулу составляют -1,60 эВ для бидентатного присоединения ДМСО, -1,32 эВ для  $\text{H}_2\text{O}$ , -0,71 эВ и +1,14 эВ для монодентатного присоединения ДМСО через атом О или S. То есть можно предположить, что стабилизация слоев, вырезанных из объемной структуры может улучшаться за счет координации молекул ДС. Сравнительный анализ зонной структуры и распределения электронной плотности состояний для чистой плёнки и плёнок с адсорбированными молекулами показывает, что и после поверхностной модификации металлоподобный характер  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  сохраняется, поскольку электронные состояния адсорбатов располагаются вдали от уровня Ферми и не могут оказывать значительного влияния на собственную проводимость плёночного  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ . (Рис. 17Г и 18Г).

### ***3.1.2.2. Экспериментальное диспергирование полуторного сульфида молибдена***

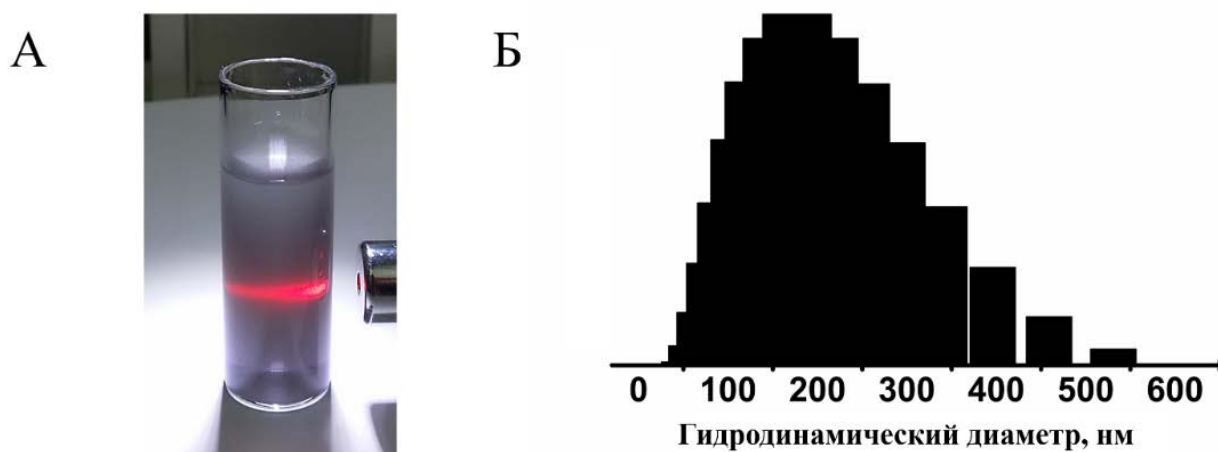
Поскольку квантово-химические расчеты предсказали, что расщепление объемной 3D структуры  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  теоретически возможно и должно происходить предпочтительно вдоль кристаллографических плоскостей ( $\bar{1}01$ ) с образованием 2D наноллистов, следующим этапом работы стала экспериментальная проверка этого факта в условиях жидкофазного диспергирования [208].

Поликристаллические образцы  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  были получены методом высокотемпературного ампульного синтеза согласно методике, описанной в главе *Экспериментальная часть*. Согласно данным РФА (Рис. 20), содержание фазы  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  составляет >95%. Атомный состав конечного продукта установлен по данным ЭДС (Мо:S=2:2,95 ат.%) и не зависел от скорости охлаждения ампул.



**Рис. 20.** Данные РФА для образца  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  (линия 1) в сравнении с рентгенограммой, рассчитанной по кристаллическим данным (карточка ICSD №73453, линия 2)

Для того, чтобы экспериментально исследовать возможности жидкофазного диспергирования  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  под действием УЗ, в качестве ДС мы использовали  $\text{H}_2\text{O}$ , EtOH, смесь EtOH с  $\text{H}_2\text{O}$  в соотношении 1:1, i-PrOH,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , ДМФА, МП и ДМСО. Диспергирование во всех указанных средах привело к образованию коллоидов серого цвета, демонстрирующих эффект светорассеяния (Рис. 21А).



**Рис. 21.** Внешний вид коллоида  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  в EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$  (1:1 по объему), луч от лазерной указки демонстрирует проявление светорассеяния (А). Распределение частиц по размерам (ФКС, *моноmodalный анализ*) в дисперсии  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  в EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$  (1:1 по объему) (Б)

Для определения концентраций твердого вещества, коллоиды (после отстаивания в течение 15-20 ч) фильтровали через мембраны с размером пор 20 нм, промывали этанолом, высушивали и взвешивали. Полученные значения концентраций представлены в Табл. 3. Для оценки стабильности полученных коллоидов визуально наблюдали за ними в течение двух недель

(указано время полного обесцвечивания коллоида вследствие коагуляции, в случае, если это происходило в эксперименте). При использовании ДМСО в качестве ДС, достигаются наибольшие в этой серии концентрации до 130 мг·л<sup>-1</sup>. Типичные величины концентраций составили от 30 (в случае EtOH и CH<sub>3</sub>CN) до 70 мг·л<sup>-1</sup> (водно-этанольная смесь и МП). В воде образовывались наименее устойчивые в этой серии дисперсии (<20 мг·л<sup>-1</sup>, 5 дней), однако, в целом, образование дисперсий в воде нетипично для большинства халькогенидов, в том числе дихалькогенидов молибдена и вольфрама [72], а также исследованного в данной работе VS<sub>4</sub> (раздел 3.1.1).

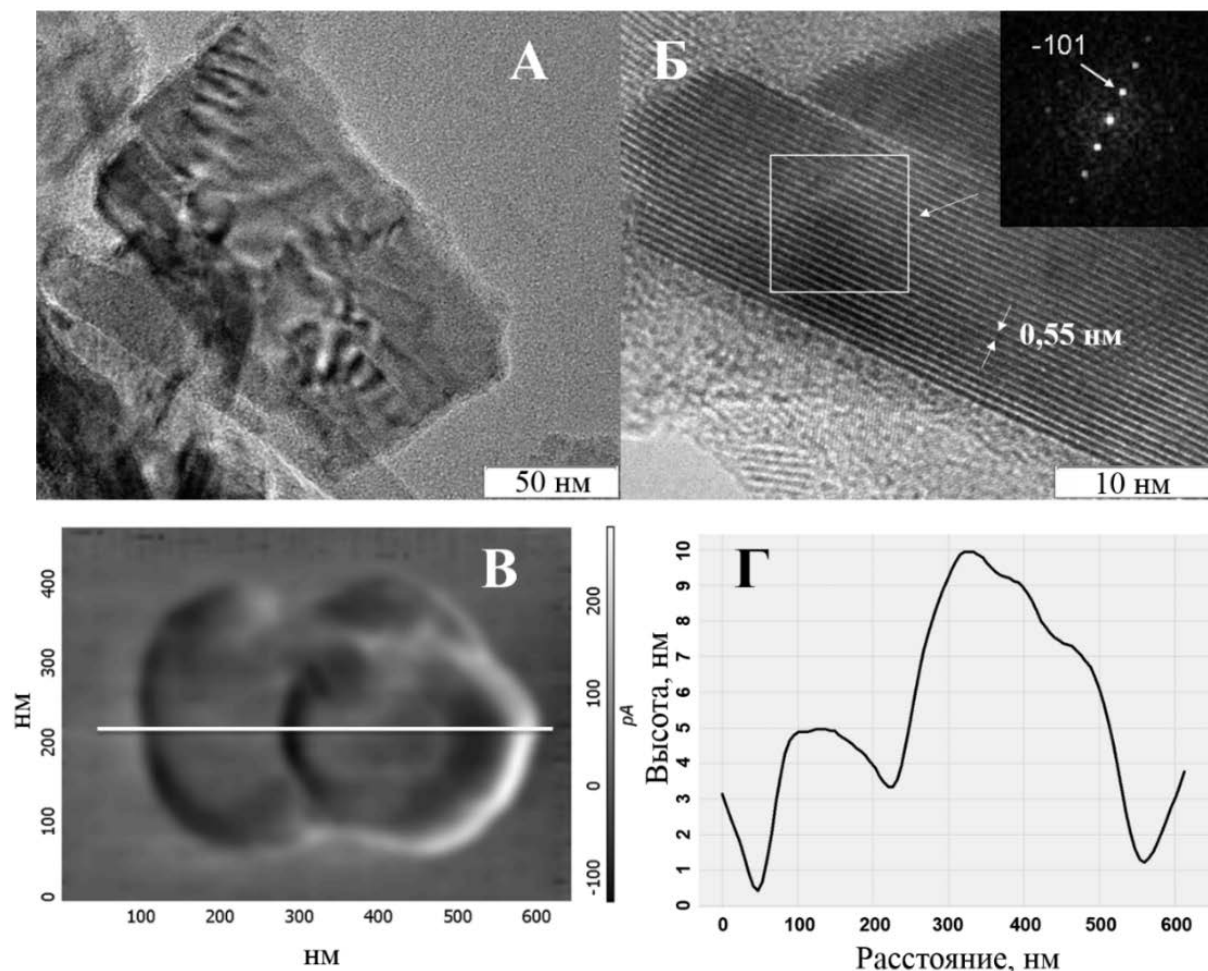
Т а б л и ц а 3

Данные о концентрациях коллоидов Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и времени их стабильности в различных ДС

ДС	Концентрация Mo <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , мг·л <sup>-1</sup>	Стабильность, дни
H <sub>2</sub> O	<20	5
EtOH	30	10
EtOH/H <sub>2</sub> O (1:1 по объему)	70	>14
i-PrOH	50	>14
CH <sub>3</sub> CN	30	7
DMFA	60	>14
DMCO	130	>14
МП	70	>14

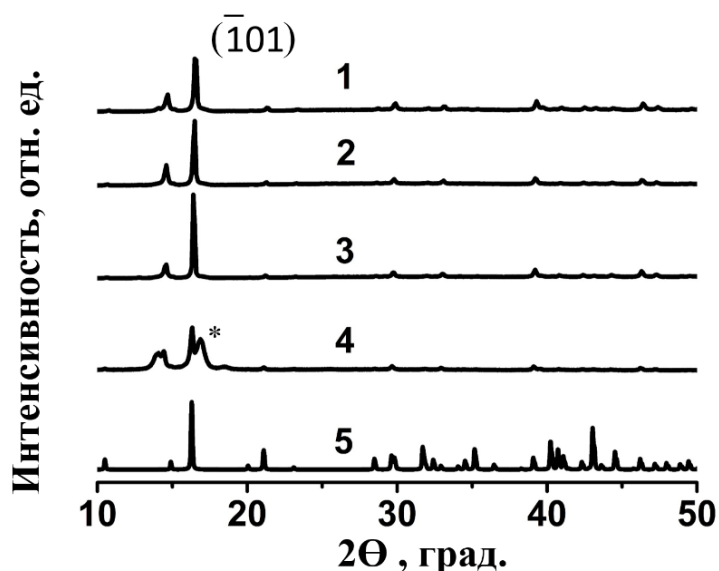
Средний гидродинамический диаметр частиц в дисперсии в смеси EtOH/H<sub>2</sub>O (1:1 по объему) был измерен с помощью ФКС и составил 190 нм (Рис. 21Б). В свою очередь, средний  $\xi$ -потенциал частиц в этой дисперсии составил -40 мВ, что говорит об электростатической стабилизации коллоидов.

Согласно исследованиям, проведенным методами ВРПЭМ и АСМ (Рис. 22), в коллоидах содержатся нанолиты с характерными размерами в плоскости 100-400 нм и толщиной 5-30 нм. На Рис. 22Б приведено ВРПЭМ изображение нанолита толщиной ~15 нм, ориентированного вдоль электронного пучка. Наблюдаемые межплоскостные расстояния 0,55 нм (Рис. 22Б) соответствуют кристаллографическим плоскостям ( $\bar{1}01$ ) (расстояние из структурных данных – 0,5498 нм), что подтверждает теоретически предсказанное направление диспергирования Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.



**Рис. 22.** Данные ВРПЭМ (А, Б), АСМ изображение, полученное в режиме сканирования латеральных сил (В) и профиль частиц (Г). На вставке быстрое Фурье-преобразование выделенной области

Фазовый состав частиц в дисперсии был подтвержден методом РФА на пленках, полученных фильтрованием (Рис. 23). Вне зависимости от того, в какой жидкости проводилось диспергирование, частицы, составляющие пленку, сохраняют структуру  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ . Важно отметить, что в пленочных образцах имеет место текстурирование частиц, что проявляется в увеличении относительной интенсивности рефлекса  $(\bar{1}01)$ . Это наблюдение говорит о предпочтительной ориентации наночастиц при приготовлении образца и подтверждает, что расщепление происходит в направлении  $(\bar{1}01)$ , предсказанном с помощью DFT расчетов.



**Рис. 23.** Порошковые рентгенограммы пленок, полученных из дисперсий в смеси EtOH/H<sub>2</sub>O (1:1 по объему) (линия 1), i-PrOH (2), МП (3), ДМСО (4) в сравнении с рентгенограммой, рассчитанной по структуре 73453-ICSD (5). Звездочкой отмечен рефлекс материала фильтра

Таким образом, объемные образцы квазислоистого Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> могут быть успешно переведены в коллоидное состояние под действием УЗ в различных жидких средах. Частицы в коллоидах представляют собой наноллисты, «вырезанные» из 3D структуры Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в направлении вдоль плоскостей ( $\bar{1}01$ ). Это предпочтительное направление диспергирования предсказано по результатам DFT расчетов (раздел 3.1.2.1) и установлено экспериментально, по данным РФА и ВРПЭМ. Возможность диспергирования Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> показана впервые, и наша работа [208] дополняет ряд примеров, демонстрирующих, что мощная УЗ обработка играет ключевую роль в разрушении как Ван-дер-Ваальсовых связей, так и более сильных ковалентных связей, как в случае MoS<sub>2</sub> или графена [153,155].

По всей видимости, в процессе диспергирования Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> задействованы несколько факторов:

1. Происходит разрыв Ван-дер-Ваальсовых связей.
2. Происходит разрыв ковалентных связей Mo–S внутри слоев, что приводит к уменьшению размеров листов в плоскости.
3. Происходит разрыв межслоевых ковалентных связей Mo–S.

Последние два фактора должны приводить к созданию высокореакционных молибденовых центров, которые могут быть стабилизированы путем сорбции молекул ДС. Рассмотренные в разделе 3.1.2.1 DFT расчеты предсказывают стабильность таких адсорбатных комплексов. Чтобы проверить это предположение экспериментально мы использовали метод ТГА-ДСК-МС для изучения образца Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, осажденного из коллоида в ДМСО (Рис. 24).

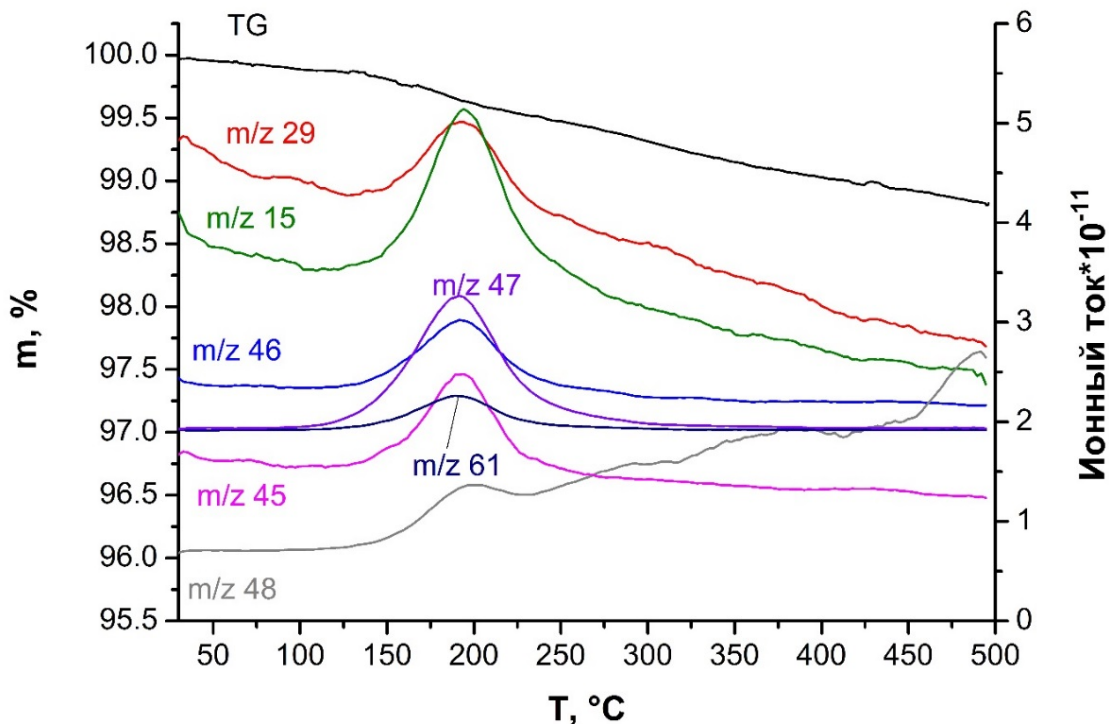


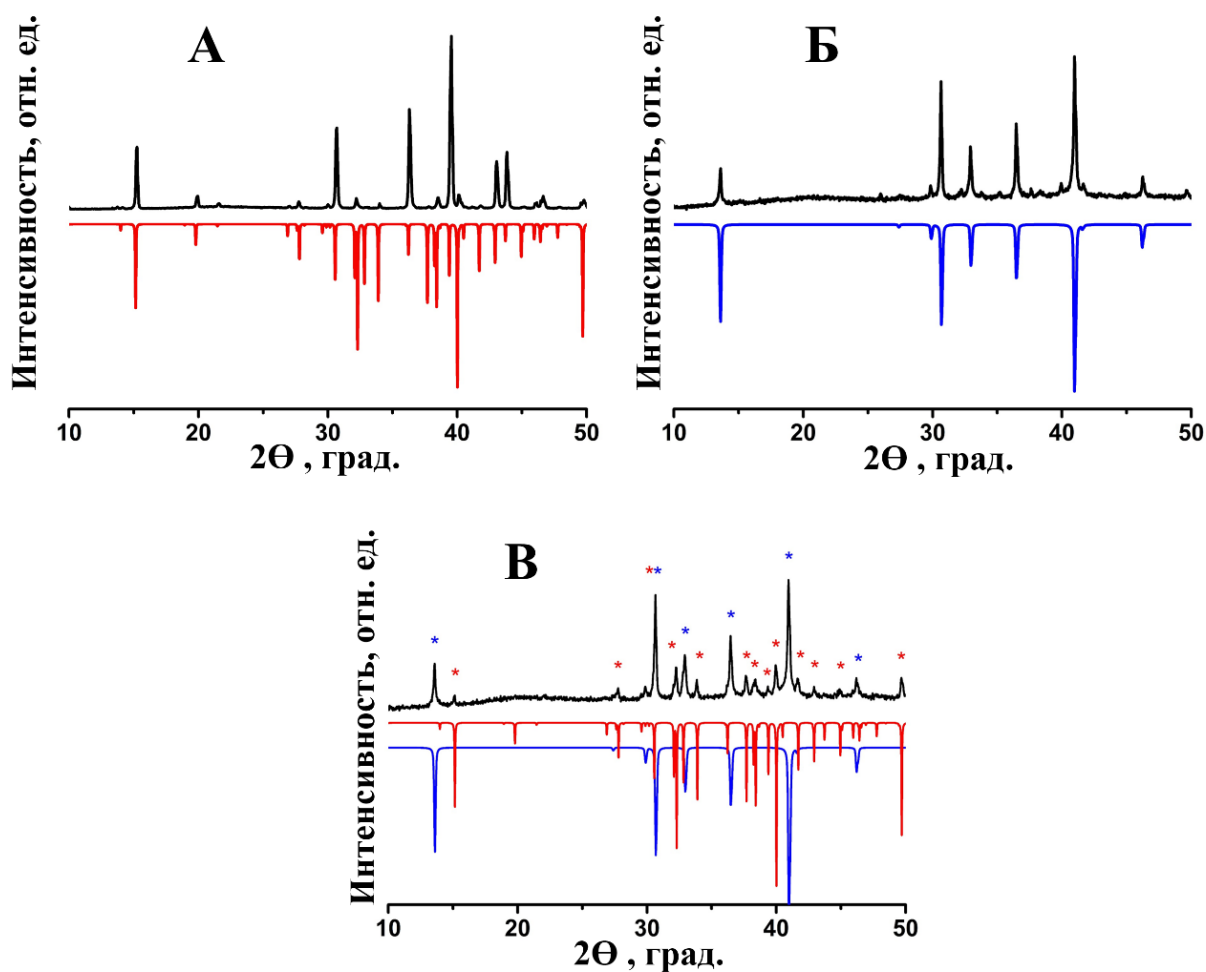
Рис. 24. Данные ТГА-МС для образца  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ , осажденного из коллоида в ДМСО

При нагревании образца в инертной атмосфере до температуры  $125^\circ\text{C}$  потеря массы составляет  $0,14\%$  и связана с удалением сорбированных молекул воды (Рис. 24). В масс-спектре при этом наблюдается незначительное увеличение ионного тока частиц с  $m/z=18$ . Дальнейшее нагревание в интервале температур  $125\text{--}250^\circ\text{C}$  приводит к потере еще  $0,4\%$  массы. В МС при этом наблюдается увеличение интенсивностей ионных токов частиц с  $m/z=15, 45, 29, 61, 46, 47, 48$ . Такой набор осколочных ионов свидетельствует о том, что основным продуктом газообразным продуктом, выделяющимся на этой ступени, является ДМСО. Температурный интервал согласуется с температурой кипения чистого ДМСО ( $T_{\text{кип}}=189^\circ\text{C}$ ). Отсутствие в МС наиболее интенсивных токов осколочного иона с  $m/z=63$  и молекулярного иона с  $m/z=78$ , по всей видимости, связано с высокой температурой в капилляре сопряжения (транспортной линии) прибора и масс-спектрометра ( $280^\circ\text{C}$ ), что вызывает термическую деструкцию молекул ДМСО. Суммарная потеря массы при нагревании до температуры  $850^\circ\text{C}$  составляет  $1,8\%$  и, возможно, вызвана удалением продуктов разложения ДМСО (углерод или углеродсодержащие полимерные продукты). Таким образом, вероятно, «открытые» атомы молибдена, образующиеся в результате разрыва связи  $\text{Mo-S}$  в  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  могут стабилизироваться путем сорбции молекул жидкой среды или их остатками, как в случае  $\text{MoS}_2$  [78,155], учитывая образование множества активных частиц при УЗ обработке. Также известно, что поверхность  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  имеет высокое сродство к некоторым органическим молекулам, таким как антрахиноны [63].

### 3.1.2.3. Полупторный селенид ниобия

Структура типа  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  ( $P2_1/m$ ) реализуется также в другом халькогениде – полупторном селениде ниобия  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$ . Примечательно, что среди бинарных систем M-Q ( $M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Mo}$ ;  $X = \text{S}, \text{Se}$ ) данная структура реализуется только в этих двух примерах (известен изоструктурный селенид тантала, однако халькогениды тантала лежат за пределами данной работы). Данный раздел настоящей диссертационной работы посвящен исследованию процессов получения и жидкофазного диспергирования  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$ , а также затрагивает проблему отсутствия химической аналогии в системах M-Q ( $M = \text{Nb}, \text{Mo}$ ;  $X = \text{S}, \text{Se}$ ) для стехиометрических составов  $M:Q=2:3$  [210].

Синтез  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$  проводили в одну стадию, выдерживая смесь ниобия и селена (соотношение 2:3) в течение 72 ч при  $1100^\circ\text{C}$ . Установлено, что состав продукта зависит от скорости охлаждения реакционной смеси. Так, при закаливании ампул (ампулы вынимали из раскаленной печи и помещали в холодную воду) основным продуктом реакции (>95%) является кристаллический  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$ , что подтверждается данными РФА (Рис. 25А).  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$  выделяется в виде игольчатых кристаллов, данные ЭДС подтверждают стехиометрию 2:3 ( $\text{Nb}:\text{Se}=2:2,76$  ат.%). При медленном охлаждении реакционной смеси ( $20^\circ\text{C}\cdot\text{ч}^{-1}$  и менее) основным продуктом является поликристаллический  $\text{Nb}_{1,33}\text{Se}_2$  (Рис. 25Б), представляющий собой упорядоченный интеркалят на основе  $2\text{H-NbSe}_2$  структуры, с дополнительными атомами Nb в Ван-дер-Ваальсовой щели (самоинтеркалят). Охлаждение со средней скоростью приводит к смеси двух этих фаз (Рис. 25В). Экспериментальные данные указывают на то, что, фаза  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$  при медленном охлаждении переходит в изостехиометричную фазу  $\text{Nb}_{1,33}\text{Se}_2$ . По всей видимости,  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$  является термодинамически стабильной фазой только при температурах, близких к температуре синтеза, однако он может быть кинетически стабилизирован и при комнатной температуре. Это наблюдение не соотносится с данными из опубликованных фазовых диаграмм систем Nb-Se [211,212], согласно которым  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$  должен быть стабилен во всём низкотемпературном диапазоне. Такие неточности фазовых диаграмм скорее всего могут быть связаны с тем, что они построены на основании данных исследований концентрационной области, богатой по халькогену, в то время как здесь нас интересует область, богатая Nb.



**Рис. 25.** Данные РФА для порошкообразных образцов, полученных по реакции Nb с Se при 1100 °С (черные линии), в сравнении с теоретическими рентгенограммами:  $Nb_2Se_3$  (PDF 01-089-2335, красный),  $Nb_{1,33}Se_2$  (PDF 89-3044, синий):  $Nb_2Se_3$ , полученный при закаливании (А); изостехиометрический интеркалят  $Nb_{1,33}Se_2$  полученный при медленном охлаждении ( $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{ч}^{-1}$ ) (Б); смесь  $Nb_2Se_3$  в  $Nb_{1,33}Se_2$ , получаемая при охлаждении со средней скоростью ( $250\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{ч}^{-1}$ ) (В). Звездочками соответствующего цвета обозначены рефлексы  $Nb_2Se_3$  и  $Nb_{1,33}Se_2$  на экспериментальной рентгенограмме

Для того чтобы исследовать наблюдаемый фазовый переход в системе Nb-Se при стехиометрии 2:3 подробнее, а также сравнить энергетические параметры изоструктурных фаз в родственных системах Mo-S, Mo-Se и Nb-S, были проведены DFT расчеты. Круг исследуемых объектов был расширен с целью выяснения причин наблюдаемого отсутствия химической аналогии в системах металл-халькоген M-Q (M = Nb, Mo; Q = S, Se) со стехиометрией M:Q = 2:3 (Табл. 4). В каждой системе M-Q, энергия образования  $M_2Q_3$  типа  $Mo_2S_3$  была выбрана в качестве нуля отсчета. В качестве альтернатив к соединениям со структурой  $M_2Q_3$  рассматривались системы, ожидаемые из фазовых диаграмм, а также изостехиометрические самоинтеркалаты  $M_{1,33}Q_2$  на основе 2H-MQ<sub>2</sub> структур. Таким образом, наши DFT расчеты позволяют расставить бинарные соединения или смеси в порядке уменьшения их термодинамической стабильности в конкретной системе (Табл. 4).



Структурные параметры после оптимизации, относительные величины энтальпии  $\Delta H$  и свободной энергии при 1373 К  $\Delta G_{1373}$  образования различных кристаллических фаз и гетерогенных смесей со стехиометрией M:Q = 2:3, определенные в результате DFT расчётов

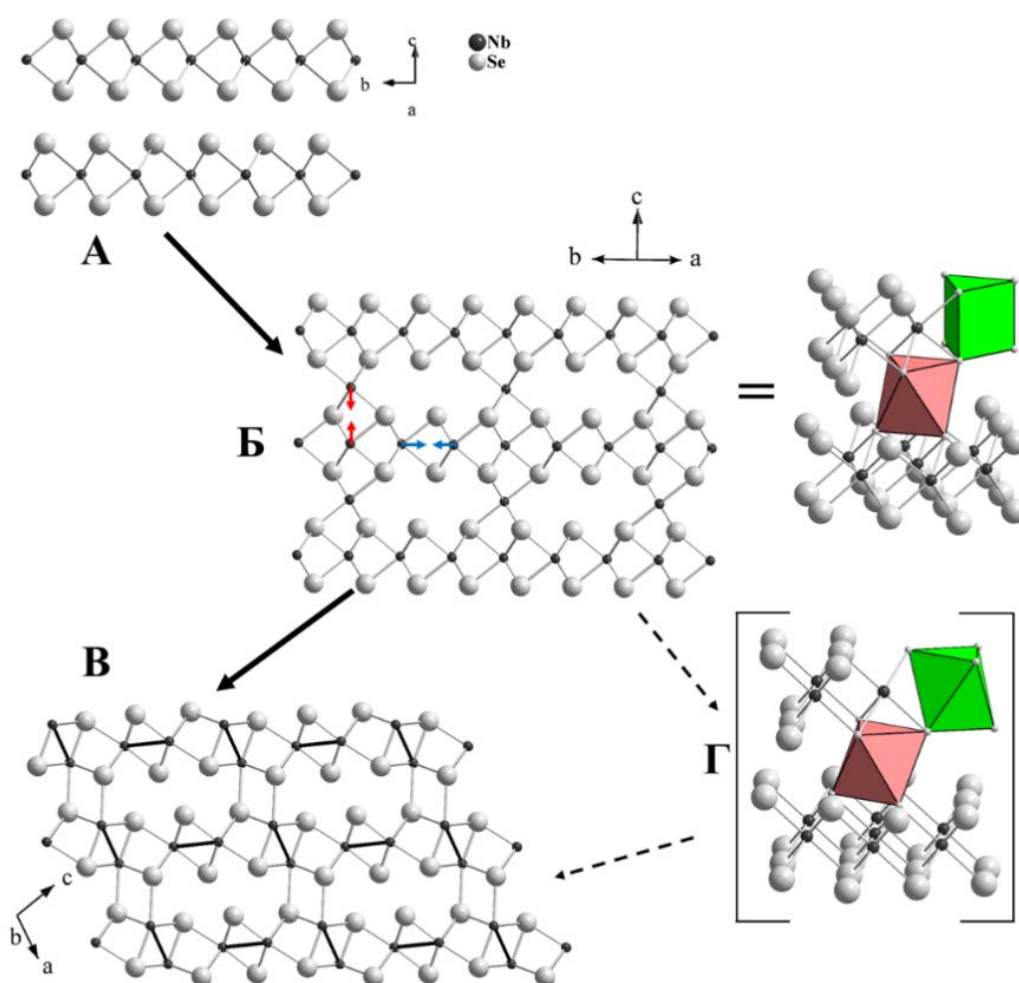
Соединение	Простр. группа	Z	Параметры решетки, Å или градусы	$\Delta H$ , эВ/M <sub>2</sub> Q <sub>3</sub>	$\Delta G_{1373}$ , эВ/M <sub>2</sub> Q <sub>3</sub>
<i>M=Mo, Q=S</i>					
1/3Mo+MoS <sub>2</sub>				-0,13	
Mo <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	<i>P12<sub>1</sub>/m1</i>	2	<i>a = 3,23; b = 6,22; c = 8,75; α = 102,7</i>	0	
2H-Mo <sub>1,33</sub> S <sub>2</sub>	<i>P6<sub>3</sub>22</i>	4	<i>a = 5,68; c = 12,36</i>	+0,63	+0,56
<i>M=Nb, Q=Se</i>					
Nb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	<i>P12<sub>1</sub>/m1</i>	2	<i>a = 3,40; b = 6,48; c = 9,09; α = 104,1</i>	0	
2H-Nb <sub>1,33</sub> Se <sub>2</sub>	<i>P6<sub>3</sub>22</i>	4	<i>a = 5,94; c = 12,96</i>	+0,08	+0,01
2T-Nb <sub>1,33</sub> Se <sub>2</sub>	<i>P-31c</i>	4	<i>a = 5,98; c = 12,73</i>	+0,68	+0,61
<i>M=Nb, Q=S</i>					
2H-Nb <sub>1,33</sub> S <sub>2</sub>	<i>P6<sub>3</sub>22</i>	4	<i>a = 5,68; c = 12,50</i>	-0,17	-0,24
Nb <sub>3</sub> S <sub>4</sub> + NbS <sub>2</sub>				-0,08	
Nb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	<i>P12<sub>1</sub>/m1</i>	2	<i>a = 3,23 Å; b = 6,22 Å; c = 8,74 Å; α = 102,7°</i>	0	
NbS + NbS <sub>2</sub>				+0,39	
<i>M=Mo, Q=Se</i>					
Mo <sub>3</sub> Se <sub>4</sub> + MoSe <sub>2</sub>				-0,15	
Mo <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	<i>P12<sub>1</sub>/m1</i>	2	<i>a = 3,33; b = 6,47; c = 9,12; α = 103,0</i>	0	
2H-Mo <sub>1,33</sub> Se <sub>2</sub>	<i>P6<sub>3</sub>22</i>	4	<i>a = 5,91; c = 12,82</i>	+0,66	+0,59

Примечание: относительные энергетические параметры можно сравнивать только в пределах одной и той же системы M-Q

Согласно результатам DFT расчетов, в Nb-Se системе (Nb:Se=2:3) при 0 К Nb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> является наиболее стабильной фазой с выигрышем по энергии 0,08 эВ по сравнению с 2H-Nb<sub>1,33</sub>Se<sub>2</sub>. Тем не менее, при учете энтропийного фактора (оценивали конфигурационный вклад) при типичной температуре синтеза 1100°C, энергия свободного образования обоих этих соединений становится практически равной (Табл. 4). Хотя стабильность Nb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> при всех температурах соответствует опубликованным фазовым диаграммам [211], мы полагаем, что величина энергетического «перевеса» незначительна и не позволяет сделать однозначный вывод. Кроме того, методики DFT расчетов пока еще не могут в полной мере оценить температурную зависимость энергетических

параметров. Близкие значения  $\Delta H$  и  $\Delta G_{1373}$  для  $Nb_2Se_3$  и  $Nb_{1,33}Se_2$  позволяют предположить, что эти соединения могут сосуществовать, и между ними возможен фазовый переход.

Последовательность превращений при синтезе  $Nb_2Se_3$  можно описать следующим образом (Рис. 26). При взаимодействии Nb и Se образуется  $NbSe_2$  (Рис. 26А), а непрореагировавший избыток Nb присутствует как вторая фаза в реакционной смеси. При нагревании до температур  $\sim 500-600^\circ C$ , начинается внедрение атомов Nb между слоями  $NbSe_2$  с образованием так называемого самоинтеркалята  $Nb_{1+x}Se_2$ . Наивысшая степень интеркаляции достигается при  $x = 0,33$  ( $2H-Nb_{1,33}Se_2$ ,  $(P6_3/mmc)$ ). “Межслоевые” атомы Nb распределены статистически, и один из возможных способов приведен на (Рис. 26Б) для иллюстрации возможностей перестройки структуры. При температурах выше  $\sim 1000^\circ C$  происходит фазовый переход в  $Nb_2Se_3$  ( $P2_1/m$ ).

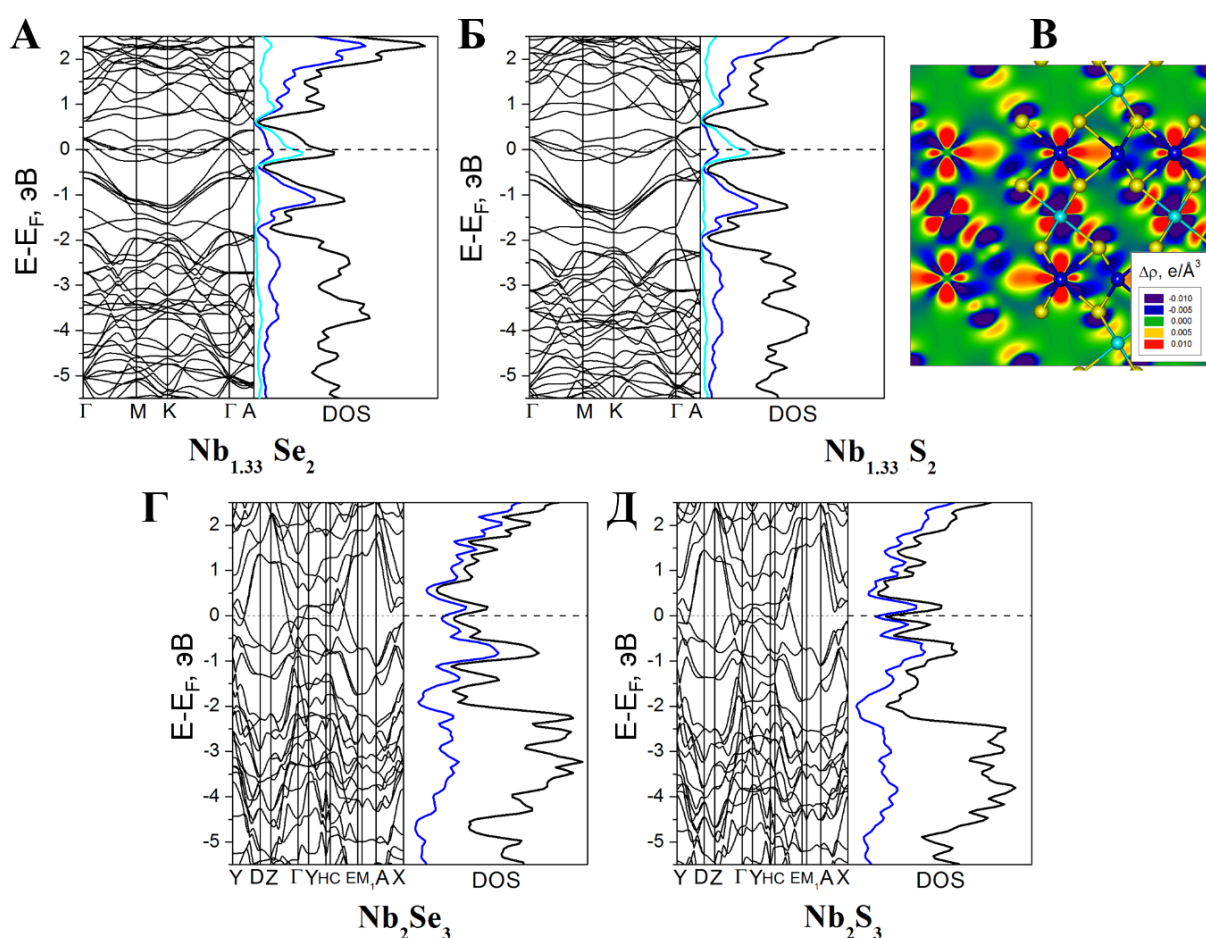


**Рис. 26.** Предполагаемая последовательность превращений в системе Nb-Se при стехиометрии 2:3:  $NbSe_2$  (А); самоинтеркалят  $Nb_{1+x}Se_2$  при наивысшей степени интеркаляции  $x = 0,33$  ( $2H-Nb_{1,33}Se_2$ ,  $(P6_3/mmc)$ ) (Б);  $Nb_2Se_3$  ( $P2_1/m$ ) (В), возможный интермедиаат  $2T-Nb_{1,33}Se_2$  (Г). Справа показаны координационные полиэдры интеркалированных (розовый) и внутрислойных (зеленый) атомов Nb

Процесс сопровождается формированием бесконечных ковалентных зигзагообразных металлических цепочек двух типов. Все атомы Nb в структуре  $Nb_2Se_3$  (Рис. 26В) имеют

искаженную октаэдрическую координацию, а решетка  $\text{Nb}_{1,33}\text{Se}_2$  состоит как из призм  $\text{NbSe}_6$  (атомы Nb в молекулярных слоях  $\text{NbSe}_2$ ), так и из октаэдров  $\text{NbSe}_6$  (атомы Nb в Ван-дер-Ваальсовой щели) (Рис. 26Б). Поэтому, одним из возможных переходных состояний может быть интеркалят  $\text{Nb}_{1,33}\text{Se}_2$ , в котором все атомы Nb в октаэдрической координации, а именно  $2\text{T-Nb}_{1,33}\text{Se}_2$  (Рис. 26Г, Табл. 4).

Согласно анализу DOS, как  $\text{Nb}_{1,33}\text{Se}_2$  (Рис. 27А), так и  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$  (Рис. 27Г), являются металлами. Сравнение зонных структур для соединений  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$  (Рис. 27Г) и  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  (Рис. 27А) указывает на их близкое сходство, за исключением того, что уровень Ферми в электронодефицитном  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$  устанавливается на  $\sim 1$  эВ глубже, чем в  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ , поэтому можно утверждать, что связи металл-металл в  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$  слабее, чем в  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ .



**Рис. 27.** Зонные структуры и DOS в  $\text{Nb}_{1,33}\text{Se}_2$  (А),  $\text{Nb}_{1,33}\text{S}_2$  (Б), распределение зарядов  $\Delta\rho$  в плоскости (100) структуры  $\text{Nb}_{1,33}\text{S}_2$  (В), зонные структуры и DOS в  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$  (Г)  $\text{Nb}_2\text{S}_3$  (Д). Общие DOS (чёрный), парциальные DOS для Nb4d атомов в слое (синий) и интеркалированных (голубой). DFT расчёты

В системе Nb-S наиболее термодинамически стабильным является  $2\text{H-Nb}_{1,33}\text{S}_2$ . В то же время, опубликованные фазовые диаграммы показывают, что при стехиометрии 2:3 термодинамический равновесный состав должен быть  $\text{NbS}_2 + \text{Nb}_3\text{S}_4$  [213] или  $\text{NbS} + \text{NbS}_2$  [214]. Таким образом, опубликованные ранее данные противоречат друг другу и результатам квантовых расчетов, что

указывает на то, что эти системы все ещё требуют дальнейшего изучения. Второе место среди энергетически благоприятных занимает смесь  $\text{NbS}_2 + \text{Nb}_3\text{S}_4$ , тогда как гипотетический « $\text{Nb}_2\text{S}_3$ » занимает лишь третье место (Табл. 4). Экспериментальные попытки получить « $\text{Nb}_2\text{S}_3$ » оказались неудачными, и, вне зависимости от скорости охлаждения, продукты содержали основную фазу самоинтеркалированного соединения.

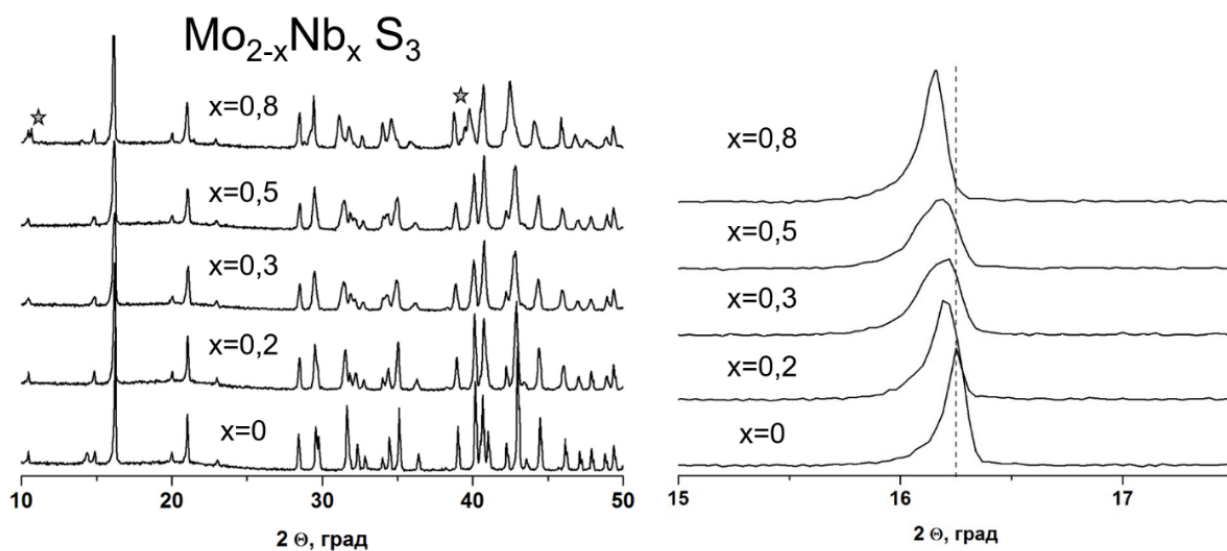
Для выяснения причин устойчивости интеркалятов на основе дихалькогенидов ниобия, мы решили сравнить электронное строение  $\text{Nb}_{1,33}\text{S}_2$  (Рис. 27Б) и  $\text{Nb}_{1,33}\text{Se}_2$  (Рис. 27Д). В случае  $\text{Nb}_{1,33}\text{S}_2$  и  $\text{Nb}_{1,33}\text{Se}_2$ , перераспределение электронов от межслоевых атомов Nb на слои (Рис. 27В) обеспечивает замкнутую d-оболочку дихалькогенидных слоев Nb: электронная конфигурация атомов Nb приближается к таковой для атомов Mo в полупроводниковом  $\text{MoS}_2$ . В решетке  $\text{Nb}_{1,33}\text{S}_2$  такой перенос заряда достигает 0,50e/атом (межатомное расстояние 3,15 Å). В случае  $\text{Nb}_{1,33}\text{Se}_2$ , аналогичное расстояние увеличивается до 3,25Å из-за большого радиуса Se, и поэтому перенос заряда уменьшается до 0,34 e/атом. Следовательно, при сравнении с решеткой  $\text{Nb}_{1,33}\text{S}_2$ , термодинамическая стабильность  $\text{Nb}_{1,33}\text{Se}_2$  меньше и сравнима с таковой у конкурирующей фазы  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$ , что обеспечивает возможность получения последнего.

В системе Mo-S (2:3), наиболее стабильной при низких температурах оказывается гетерогенная смесь Mo и  $\text{MoS}_2$  (Табл. 4), это находится в соответствии с опубликованными фазовыми диаграммами [215]. Несмотря на то, что  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  не является наиболее стабильным при данной стехиометрии, это соединение можно экспериментально выделить при комнатной температуре и оно может существовать без разложения очень продолжительное время. В системе Mo-Se, согласно DFT расчетам, наиболее стабильным составом является  $\text{Mo}_3\text{Se}_4 + \text{MoSe}_2$ , как и ожидалось из фазовой диаграммы Mo-Se [216]. Гипотетический « $\text{Mo}_2\text{Se}_3$ » со структурой  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  имеет более высокую энергию (Табл. 4). В целом, в халькогенидных системах молибдена образование интеркалированных фаз  $\text{Mo}_{1,33}\text{S}_2$  и  $\text{Mo}_{1,33}\text{Se}_2$  оказывается энергетически неблагоприятным (Табл. 4), поскольку донирование электронов слоям  $\text{MoS}_2$  или  $\text{MoSe}_2$  можно описать как заполнение вырожденных высокоэнергетических орбиталей, приводящее к исчезновению полупроводниковых свойств.

Поскольку разница в ионных радиусах элементов в Nb-S/Mo-S или Nb-Se/Mo-Se незначительна, мы предположили, что на образование структур типа  $\text{M}_2\text{Q}_3$  главным образом влияет электронный фактор, т.е. наличие (или отсутствие) достаточного количества электронов для образования ковалентных зигзагообразных металлических цепочек, так как они служат структурно-определяющими строительными блоками в фазах типа  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ . Электронная плотность на атомах металлов во многом определяется их электронной конфигурацией. Теоретически, в рамках ионной модели минимальное число электронов на атоме для образования ковалентносвязанных цепочек составляет 2 [217]. Такая ситуация имеет место для простейших

слоистых структур, таких как  $ZrI_2$  [218] или  $WTe_2$  [219,220]. Однако, хотя ион  $Nb^{3+}$  в гипотетическом « $Nb_2S_3$ » и в реальном  $Nb_2Se_3$  имеет внешне сходную электронную конфигурацию  $d^2$ , синтез « $Nb_2S_3$ » оказывается невозможным. По-видимому, электронной конфигурации атома Nb в гипотетическом « $Nb_2S_3$ » недостаточно для стабилизации этой структуры. Стабильность селенида ниобия  $Nb_2Se_3$  можно объяснить повышенной электронной плотностью, локализованной на атомах металла, из-за более высокой ковалентности связей Nb-Se по сравнению со связями Nb-S. В этом случае его электронная конфигурация более точно может быть выражена как  $d^{2+z}$ . К сожалению, в этом случае невозможно точно определить значение добавки z. Однако, это значение должно увеличиваться с температурой, поскольку оно приводит к увеличению ковалентности связей в твердом теле [221]. Это может объяснить стабильность  $Nb_2Se_3$  при высокой температуре и его метастабильность при комнатной температуре.

Поскольку  $Mo_2S_3$  ( $d^3$ ) и  $Nb_2Se_3$  ( $d^{2+z}$ ) являются металлами, «лишние» электроны (сверх  $d^2$ ) вносят важный вклад в стабилизацию структуры типа  $Mo_2S_3$  за счет образования дополнительных металлических связей внутри цепочек. Для оценки минимального эффективного количества необходимых электронов на атоме металла, мы синтезировали твердые растворы замещения  $Mo_{2-x}Nb_xS_3$  по тому же методу, который применялся для синтеза  $Mo_2S_3$ . Состав готовых продуктов был изучен РФА (Рис. 28).



**Рис. 28.** Данные РФА серии образцов  $Mo_{2-x}Nb_xS_3$  ( $x=0; 0,2; 0,3; 0,5; 0,8$  (слева), область рефлекса  $(\bar{1}01)$  (справа). Звездочкой отмечены примесные рефлексы фазы  $Nb_3S_4$

Показано, что вплоть до величин замещения  $x=0,5$  образуются однофазные продукты (содержание основной фазы  $>95\%$ ), фазовый состав которых соответствует изначальной структуре незамещенного  $Mo_2S_3$  (замещение приводит к небольшому увеличению параметров). Ограниченная область существования твердого раствора еще раз доказывает, что гипотетический

«Nb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>» не реализуется. Для стабильного твердого раствора с максимальным замещением (Mo<sub>1,5</sub>Nb<sub>0,5</sub>S<sub>3</sub>) эффективная электронная конфигурация атомов металла может быть оценена как d<sup>2,75</sup>. Таким образом, для реализации структуры типа Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> необходимо, чтобы величина эффективной электронной плотности на атомах металла превышала этот «предел». В случае недостаточного количества электронов реализуются интеркаляты, например, в системе Nb-S. Напротив, если количество электронной плотности на атоме металла относительно велико, система стремится к образованию вместо металлоцепочек кластеров с более высокой ядерностью, что наблюдается в Mo-Se, где, вместо «Mo<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>», образуется структура Mo<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> на основе Mo<sub>6</sub> кластеров. Однако, если образование структуры M<sub>2</sub>Q<sub>3</sub> всё-таки произошло при определенных условиях, их разложение, по-видимому, ограничивается высоким активационным барьером, и поэтому при комнатной температуре возможна их кинетическая стабилизация (Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>).

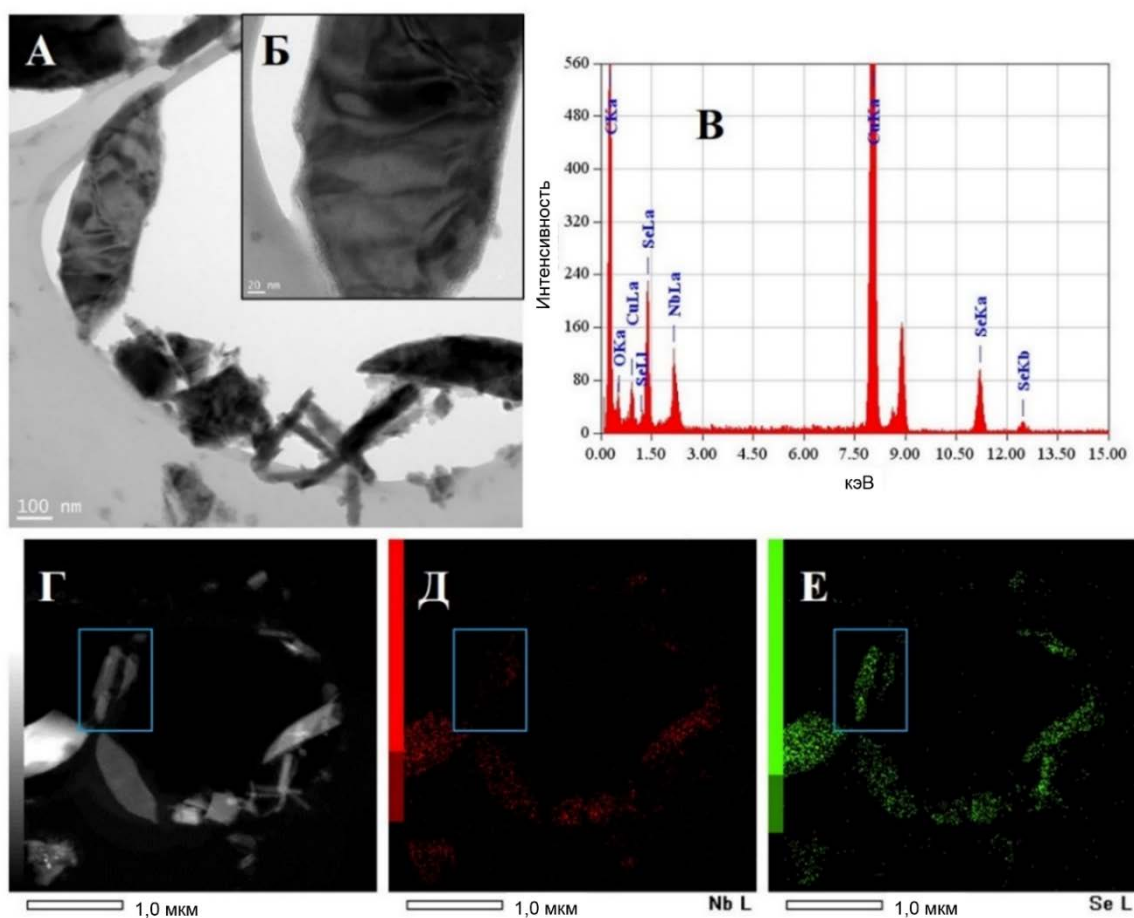
Образцы Nb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, стабилизированные при комнатной температуре закаливанием, исследовали в условиях жидкофазного диспергирования. В качестве сред для диспергирования использовали H<sub>2</sub>O, EtOH, H<sub>2</sub>O/EtOH смесь, i-PrOH, CH<sub>3</sub>CN, ДМФА, МП и ДМСО. После УЗ обработки во всех случаях образовались суспензии темно-серого цвета. Через две недели после обработки УЗ коллоиды сохранились в ДМФА, МП, EtOH а также в воде и водно-этанольной смеси, причем в последних двух средах они были окрашены в красно-коричневый цвет. Концентрации были измерены через сутки после УЗ, максимальные значения составили 110 мг·л<sup>-1</sup> в случае EtOH/H<sub>2</sub>O и 80 мг·л<sup>-1</sup> в случае ДМФА (Табл. 5).

Т а б л и ц а 5

Данные о концентрациях коллоидов Nb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и временах их стабильности в различных ДС

ДС	Концентрация Nb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> спустя 1 день, мг·л <sup>-1</sup>	Стабильность, дни	Окраска
H <sub>2</sub> O	-	>14	Красно-коричневый, слабо окрашено
EtOH	60	>14	Серая
EtOH/H <sub>2</sub> O (1:1 по объему)	110	>14	Красно-коричневый
i-PrOH	50	3-5	Серая
CH <sub>3</sub> CN	Коллоид не образуется		
ДМФА	80	>14	Серая
ДМСО	-	<1	
МП	70	>14	

Согласно данным исследований ПЭМ, в этанольной дисперсии содержатся наночастицы и листы различных размеров, от десятков до нескольких сотен нм (Рис. 29А). На Рис. 29А,Б показан лист шириной примерно 150 нм, достаточно тонкий для того, чтобы изгибаться (видны волнообразные изгибы поверхности). Частицы достаточно хорошо окристаллизованы, однако, их поверхность покрыта аморфной пленкой. ЭДС показывает, что образец в основном состоит из Nb и Se, примеси О невелики (Рис. 29В). Мы предполагаем, что образование пленки на поверхности частиц связано с метастабильностью фазы  $Nb_2Se_3$  и превращением ее в фазу интеркалята  $Nb_{1,33}Se_2$ . Кроме того, в образце присутствуют области, богатые селеном, что видно из элементного картирования по Nb и Se (Рис. 29Г,Д,Е).



**Рис. 29.** Характеризация образца, полученного диспергированием  $Nb_2Se_3$  в этаноле: данные ВРПЭМ (А, Б), ЭДС образца (В), темнопольное изображение (Г) и данные элементного картирования этой области по Nb (Д) и Se (Е). Синий прямоугольник указывает на область, богатую селеном

По данным РФА пленки, полученные из дисперсий в EtOH и EtOH/H<sub>2</sub>O, содержат большое количество фазы Se, что говорит о разложении селенида ниобия в присутствии воды и объясняет появление красно-коричневой окраски и согласуется с данными элементного картирования. Пленки, полученные из дисперсий в ДМФА и МП, хотя и не содержат фазы селена, кроме пиков, характерных для  $Nb_2Se_3$ , содержат пики различных примесей, в том числе соединений на

основе  $\text{NbSe}_2$  структур. Таким образом,  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$  не проявляет достаточной стабильности для использования УЗ диспергационного подхода для получения наноматериалов.

### ***3.1.3. Дисульфид молибдена: выделение узкой фракции частиц***

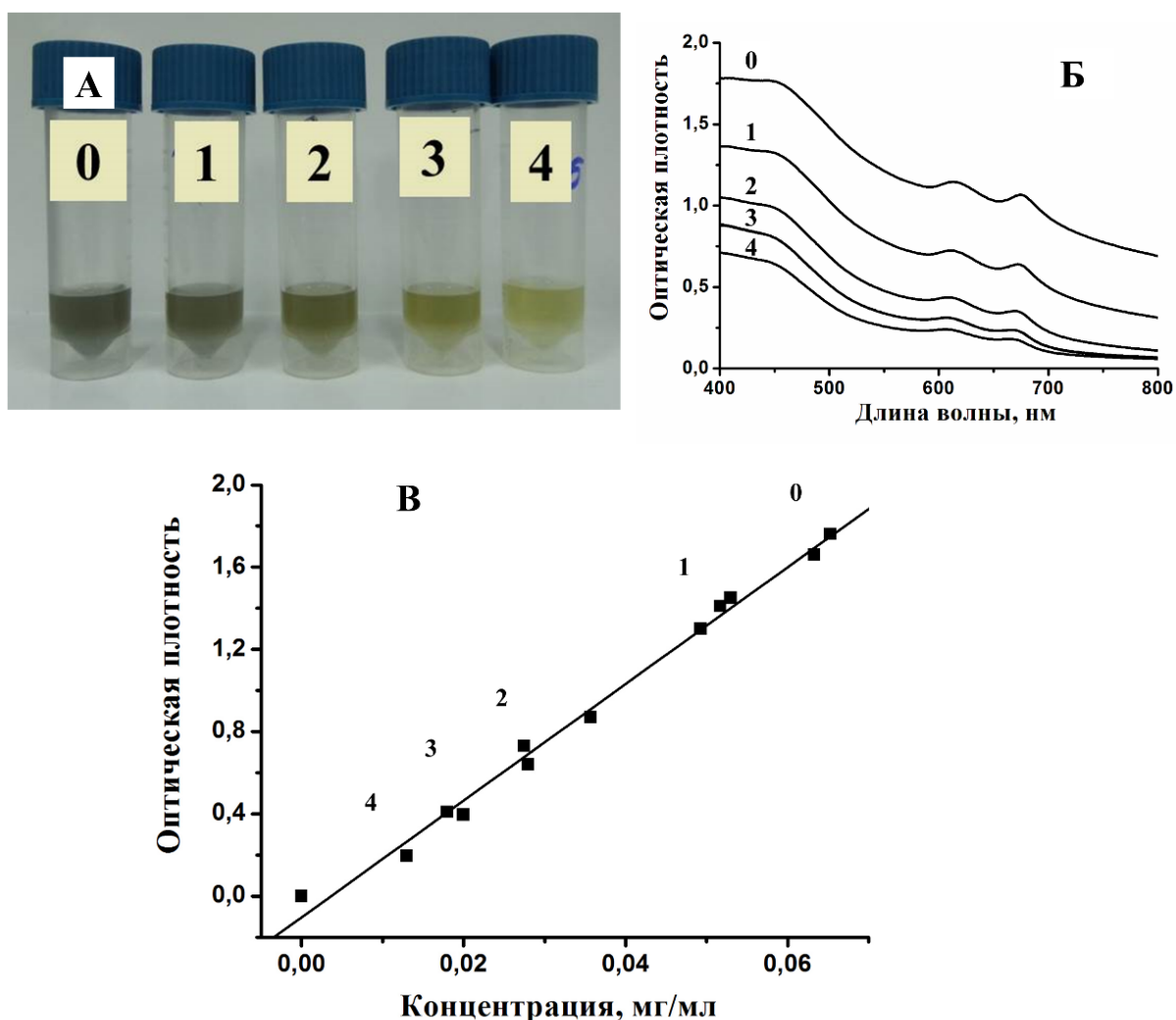
Анализируя литературные данные по диспергированию  $\text{MQ}_2$  и  $\text{MQ}_3$ , а также наши собственные результаты по коллоидам  $\text{VS}_4$ ,  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$ , можно заключить, что основной особенностью метода жидкофазного диспергирования является то, что в результате получаются дисперсии с широким распределением частиц по размерам. С точки зрения перспективности применения на практике, для многих областей, таких как, например, в качестве сенсоров, это является серьезным препятствием, так как требуются частицы одинаковых или очень близких размеров. В то же время, на стадии получения дисперсий достаточно сложно контролировать размеры образующихся частиц. Распределение частиц по размерам зависит от множества факторов, таких как условия синтеза порошков (массивных образцов), условия УЗ обработки, состав ДС, присутствие в среде поверхностно-активных веществ и др. Поскольку в результате зачастую образуются коллоиды с широким распределением частиц по размерам, необходимо разработать метод выделения из широкого распределения узких фракций частиц. В качестве удобного объекта для таких исследований мы выбрали коллоиды  $\text{MoS}_2$  в ДМФА, поскольку коллоиды такого состава обширно изучены, неоднократно продемонстрирована их высокая стабильность во времени с точки зрения коагуляции частиц, химическая стабильность и изучена морфология частиц  $\text{MoS}_2$  в данной среде. В разделе 1.2 диссертации и нашей обзорной работе [111] проанализировано современное состояние исследований в области УЗ диспергирования  $\text{MQ}_2$  в полярных органических средах. Выбор ДМФА в качестве ДС обусловлен тем, что, согласно литературным данным, он наиболее эффективно диспергирует различные  $\text{MQ}_2$ , наряду с N-винилпирролидоном, ДМСО, N-додецилпирролидоном, циклогексилпирролидином и др. [72]. Кроме того, дискообразная форма частиц в коллоидах позволяет использовать методы оценки гидродинамических размеров частиц как дисков с высокой степенью точности.

В рамках данной работы мы получили коллоидные растворы дисульфида молибдена в ДМФА и исследовали возможности выделения фракций частиц с помощью последовательного центрифугирования [222]. Порошки дисульфида молибдена были получены методом высокотемпературного ампульного синтеза из простых веществ при  $800^\circ\text{C}$  и исследованы комплексом методов. Согласно данным РФА, основной кристаллической фазой в продукте являлся 2H- $\text{MoS}_2$  ( $14,4^\circ$ , (002);  $29,1^\circ$ , (004);  $39,6^\circ$ , (103);  $44,2^\circ$ , (006) и т.д.). Методом ЭДС определено соотношение атомного содержания молибдена и серы 1:1,98, что в пределах погрешности метода (5%) соответствует теоретическому для  $\text{MoS}_2$ . В спектрах КР



зарегистрированы линии, характерные для дисульфида молибдена ( $379$  и  $406\text{ см}^{-1}$  для колебаний  $E_{2g}$  и  $A_{1g}$  соответственно) [223-225].

Коллоидные растворы были получены методом УЗ обработки предварительно измельченных в агатовой ступке порошков  $\text{MoS}_2$  с ДМФА с последующим отстаиванием в течение 15 ч для отделения наиболее крупных недиспергированных частиц. Для исследования закономерностей осаждения частиц при центрифугировании использовали серию коллоидов  $\text{MoS}_2$  в ДМФА (дисперсии 0—4). Дисперсии 1, 2, 3 и 4 были получены из дисперсии 0 (получена после отстаивания) последовательным центрифугированием на скоростях 1000, 2000, 3000 и 4000 об·мин<sup>-1</sup>, соответственно. Концентрации  $\text{MoS}_2$  в дисперсиях определяли методом взвешивания пленок, полученных при фильтровании через пористые мембранные фильтры с размером пор 20 нм. Интенсивность окраски дисперсий в ряду 0 → 4 заметно уменьшается (Рис. 30А).



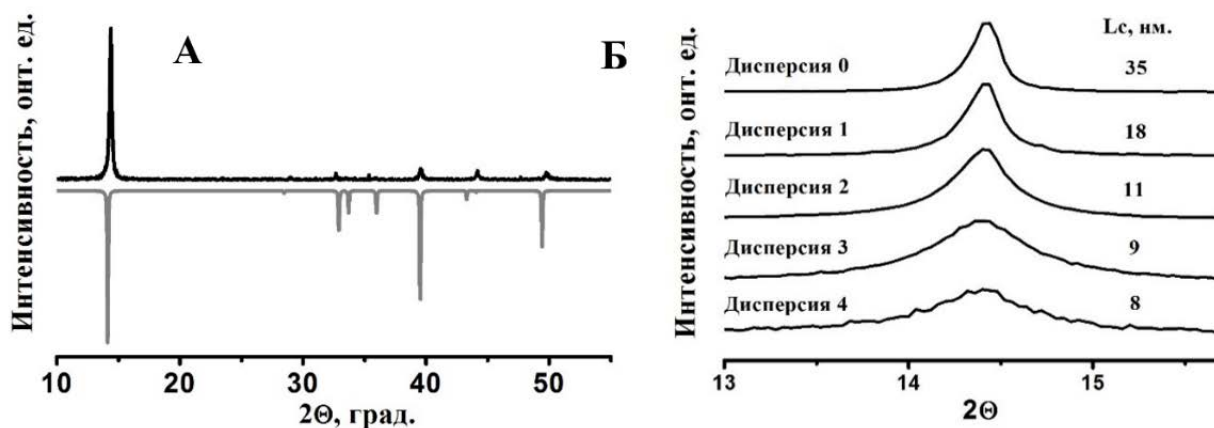
**Рис. 30.** Внешний вид дисперсий 0—4 (А), ЭСП дисперсий 0—4, разбавленных в 2 раза (Б), зависимость оптической плотности (длина волны 610 нм) дисперсий 0—4 от концентрации, где прямая построена с использованием метода наименьших квадратов (В)

В ЭСП этих дисперсий (Рис. 30Б) присутствуют характерные полосы при 610 и 670 нм, что хорошо согласуется с данными литературы для  $\text{MoS}_2$  [72]. Наличие этих полос поглощения

обусловлено прямыми переходами в зону проводимости из глубины и верха валентной зоны, соответственно [226]. Важной особенностью таких спектров является то, что полосы поглощения как бы наложены на плечо, медленно спадающее в длинноволновую область, что связано с рассеянием в рассматриваемых системах [21].

Уменьшение оптической плотности с каждым циклом центрифугирования (Рис. 30Б,В, 32Б) связано со снижением концентрации дисульфида молибдена в коллоидных растворах и подтверждается весовым методом. Зависимость оптической плотности от концентрации  $\text{MoS}_2$  в ДМФА для исследованных дисперсий 0—4 (Рис. 30В) линейна, что свидетельствует о выполнении закона Бугера—Ламберта—Бера (2). Значение коэффициента экстинкции  $\epsilon$  составило  $= 28 \pm 1 \text{ мл} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Полученную численную зависимость можно использовать для определения концентрации дисперсий  $\text{MoS}_2$  в ДМФА на основе данных из ЭСП. Линейный характер зависимости оптической плотности дисперсий дисульфида молибдена в ДМФА от концентрации при разбавлении показан в работе [21] ( $\epsilon = 34 \text{ мл} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ).

Для изучения средних толщин наночастиц в серии дисперсий 0—4 проводили осаждение частиц путем добавления водного раствора  $\text{KCl}$ . Дифрактограммы полученных осадков (Рис. 31А) содержат рефлексы, соответствующие фазе дисульфида молибдена.

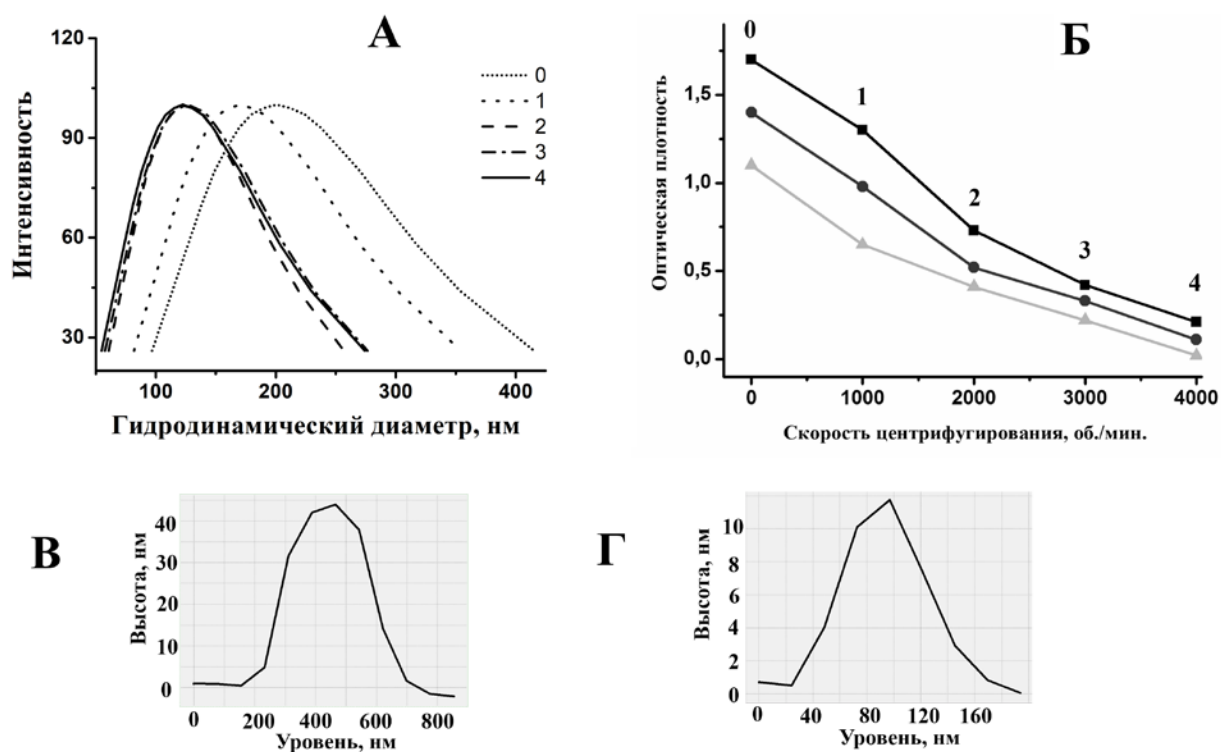


**Рис. 31.** Данные рентгеновской дифракции для образцов  $\text{MoS}_2$ , осажденного из 4 (черная линия), в сравнении с расчетной дифрактограммой  $\text{MoS}_2$  (серая линия) (А); фрагменты дифрактограмм осадков вблизи рефлекса (002) (Б)

Средняя толщина наночастиц дисульфида молибдена оценена по формуле Шеррера по рефлексу (002) на  $14,4^\circ$ . Результаты расчета с использованием программы WinFit приведены на Рис. 31Б. Таким образом, в серии дисперсий 0, 1, 2, 3 и 4 средние толщины  $h$  наночастиц, рассчитанные как указано выше, составляют 35, 18, 11, 9 и 8 нм, соответственно.

Исследования с помощью ФКС (Рис. 32А) показали, что в серии дисперсий 0—4 средний гидродинамический диаметр  $D_{hz}$  уменьшается от 200 нм и достигает постоянного значения 125 нм для дисперсий 2—4. При этом распределение  $D_{hz}$  (мономодальный анализ) становится в  $\sim 1,5$  раза более узким (границы распределения меняются от  $\sim 100$ —400 нм до 60—240 нм).

В полимодальном анализе также проявляется одна мода (Табл. 6), поэтому распределение частиц в исследованных дисперсиях мономодальное. Следует отметить, что полученные средние гидродинамические диаметры ( $D_{hz}$ ) частиц являются эффективными величинами, т.е. рассчитываются в предположении сферической формы частиц, несмотря на то что реальная форма может быть несферической.



**Рис. 32.** Распределение частиц по размерам (ФКС, мономодальный анализ) в дисперсиях 0—4 (А); зависимость оптической плотности (длина волны 610 нм) от скорости центрифугирования  $\omega$  для дисперсий 0—4, разные линии соответствуют разным сериям экспериментов (Б); профили частиц с характерными размерами (АСМ): крупная частица, осажденная из дисперсии 0 (В), и небольшая частица, осажденная из дисперсии 4 (Г)

По данным АСМ, частицы в дисперсиях 0—4 имеют форму наноллистов, которые могут быть описаны в рамках модели диска. Для частиц с формой диска гидродинамический диаметр связан с их геометрическими параметрами следующим образом:

$$D_{hz} = (3/2)d[1 + (h/d)^2]^{0.5} + (d/h)\ln\{h/d + [1 + (h/d)^2]^{0.5}\} - h/d \quad (3),$$

где  $h$  – средние толщины (оценены из рентгенографических данных),  $d$  – размеры в плоскости.

Отметим, что согласно формуле (3) средний гидродинамический диаметр в основном зависит от  $d$  и слабо зависит от  $h$ . Зная  $h$  наноллистов дисульфида молибдена, можно на основе значений гидродинамических диаметров оценить средние размеры частиц в плоскости ( $d$ ) (Табл. 6).

Эффективные гидродинамические диаметры частиц  $D_{hz}$  и их геометрические параметры  $h$  и  $d$  в дисперсиях

Дисперсия	$D_{hz}$ мономодальный (полиmodalный) анализ, нм	$h$ , нм	$d$ , нм
<b>0</b>	200 (210)	35	250 (260)
<b>1</b>	170 (175)	18	220 (230)
<b>2-4</b>	125 (130)	8-11	160 (170)

Результаты АСМ подтверждают, что для образцов дисперсий **2—4** доля крупных дискообразных частиц с диаметрами  $>200$  нм уменьшается (профиль «крупной частицы» из дисперсии **0** приведен на Рис. 32В), а доля более мелких частиц (профиль «небольшой» частицы — Рис. 32Г) — возрастает. Следует особо отметить, что несмотря на то, что в серии дисперсий средние размеры частиц меняются и, следовательно, вклад рассеяния в наблюдаемую оптическую плотность меняется не линейно, зависимость оптической плотности от концентрации для данной системы все же линейна (Рис. 30В). Таким образом, для приготовления коллоидов  $\text{MoS}_2$  в ДМФА с узким распределением частиц по размерам и высокой концентрацией  $\text{MoS}_2$  достаточно проводить две стадии центрифугирования. Дальнейшее увеличение числа стадий центрифугирования не приводит к уменьшению размеров частиц в плоскости, однако сопровождается уменьшением толщин частиц и концентрации  $\text{MoS}_2$  в дисперсиях. В коллоидах  $\text{MoS}_2$  в ДМФА, полученных методом УЗ-обработки, концентрации составили  $0,01—0,07$  мг·мл<sup>-1</sup>. Для ЭСП дисперсий в этих концентрациях выполняется линейная зависимость оптической плотности от концентрации. Посредством последовательного центрифугирования получены дисперсии  $\text{MoS}_2$  со средней толщиной нанолита 8 нм и диаметром 160 нм. Найдено, что у таких дисперсий распределение по размерам в  $\sim 1,5$  раза уже, чем в исходной дисперсии.

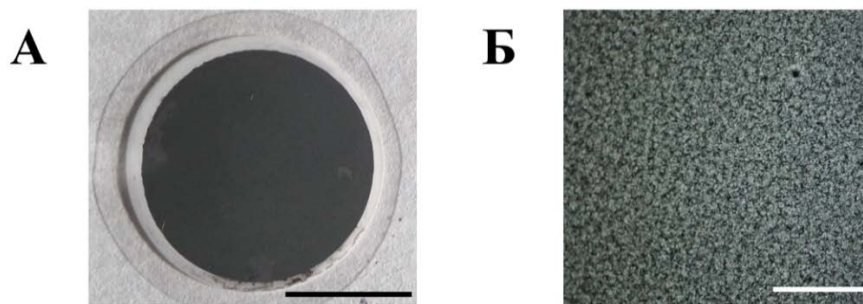
Таким образом, на примере коллоидных растворов дисульфида молибдена в ДМФА было продемонстрировано, что методом последовательного центрифугирования можно выделить фракции частиц с более узким распределением размеров, чем в изначальном коллоиде. Идеология данного метода может быть применена и к другим коллоидам частиц, в том числе полученным в данной работе  $\text{VS}_4$ ,  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ , однако детальное исследование этих процессов требует дальнейшей работы.

### 3.2. Использование коллоидов для получения пленок

Коллоиды различных соединений, в том числе исследуемых в данной работе низкоразмерных халькогенидов переходных металлов, могут быть удобным источником для получения наноструктурированных частиц в «сухом» виде. Отделение жидкой фазы можно провести с помощью центрифугирования и высушивания, в результате получают порошки наночастиц. Однако, для большинства применений, связанных с электрофизическими устройствами, сенсорами и оптическими применениями и т.д., больший интерес представляют именно пленочные образцы. Поэтому, активно развиваются методы получения пленочных материалов исходя из коллоидов, среди которых можно перечислить нанесение капель, нанесение погружением, напыление (так называемый спрей-метод), нанесение при вращении (spin-coating), электрофорез, осаждение по методу Ленгмюра-Блоджетт, фильтрование под вакуумом. Эти методы широко применены к дисперсиям графена и его аналогов, в том числе слоистых дихалькогенидов переходных металлов [14,21,22,227]. В последнее время эти методы распространяются также на другие слоистые халькогениды – трихалькогениды  $NbQ_3$  ( $Q=S, Se$ ) [15],  $LnTe_3$  ( $Ln = La, Ho$ ) [19], а также  $KLn_2CuS_6$  ( $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm$ ) [25] и др.

#### 3.2.1. Пленки тетрасульфида ванадия

В данной работе для получения пленок  $VS_4$  исходя из соответствующих коллоидов использовали два метода - фильтрование и напыление [203]. Фильтрование коллоидов проводили при пониженном давлении через пористые мембраны с размером пор 0,02 мкм. Поскольку поры фильтра имеют значительно меньшие размеры, чем площадь частиц в коллоидах, по мере того, как жидкость проходит через них, частицы образуют на поверхности фильтра пленку. Если по каким-либо причинам частицы накапливаются на определенном участке фильтра, в этой области жидкость проходит медленнее, позволяя другим областям заполняться частицами и обеспечивать однородное формирование пленки. После прохождения ДС через фильтр, ее остатки удаляли промыванием этанолом на фильтрах и затем высушивали пленки. Толщина пленки зависела от концентрации и объема дисперсии, взятой для фильтрования. В данной работе были получены пленки  $VS_4$  толщиной от 0,8 до 8 мкм на поверхности фильтра. Идентичность фазового состава частиц, составляющих пленки, подтверждена методами РФА (Рис. 15А) и КР (Рис. 15 Б). На Рис. 33А показан внешний вид пленки толщиной 4 мкм, полученной из дисперсии  $VS_4$  в i-PrOH.



**Рис. 33.** Фотография пленки  $VS_4$  на фильтре, полученной методом фильтрации (шкала 10 мм) (А), микрофотография пленки  $VS_4$  на кремниевой подложке, полученной спрей-методом (шкала 1 мм) (Б)

Второй метод, который мы использовали для получения пленок, заключался в напылении с помощью аэрографа коллоида на разогретую подложку (спрей-метод). В качестве подложки может использоваться кремний, оксид кремния, слюда, сапфир. Для выбора подходящей ДС для  $VS_4$  руководствовались следующими критериями: высокая концентрация и стабильность коллоидов  $VS_4$  при диспергировании в этой среде и относительно низкая температура кипения жидкости. Исходя из этого, использовали коллоиды в  $i\text{-PrOH}$ . На Рис. 33Б приведена микрофотография пленки толщиной 0,4 мкм на кремниевой подложке.

Согласно электрофизическим измерениям, полученные пленки имеют сопротивление более 10 МОм, что затрудняет дальнейшие исследования их свойств. Высокое сопротивление пленок объясняется сильным вкладом в физические свойства межзеренных контактов, которые существуют между частицами, осажденными из дисперсий. Ожидается, что улучшить контакты между частицами можно отжигая образцы, однако, ввиду невысокой термической устойчивости  $VS_4$  (Рис. 12) и его полупроводниковых свойств (ширина запрещенной зоны  $\sim 1$  эВ [53]), мы не сочли это целесообразным.

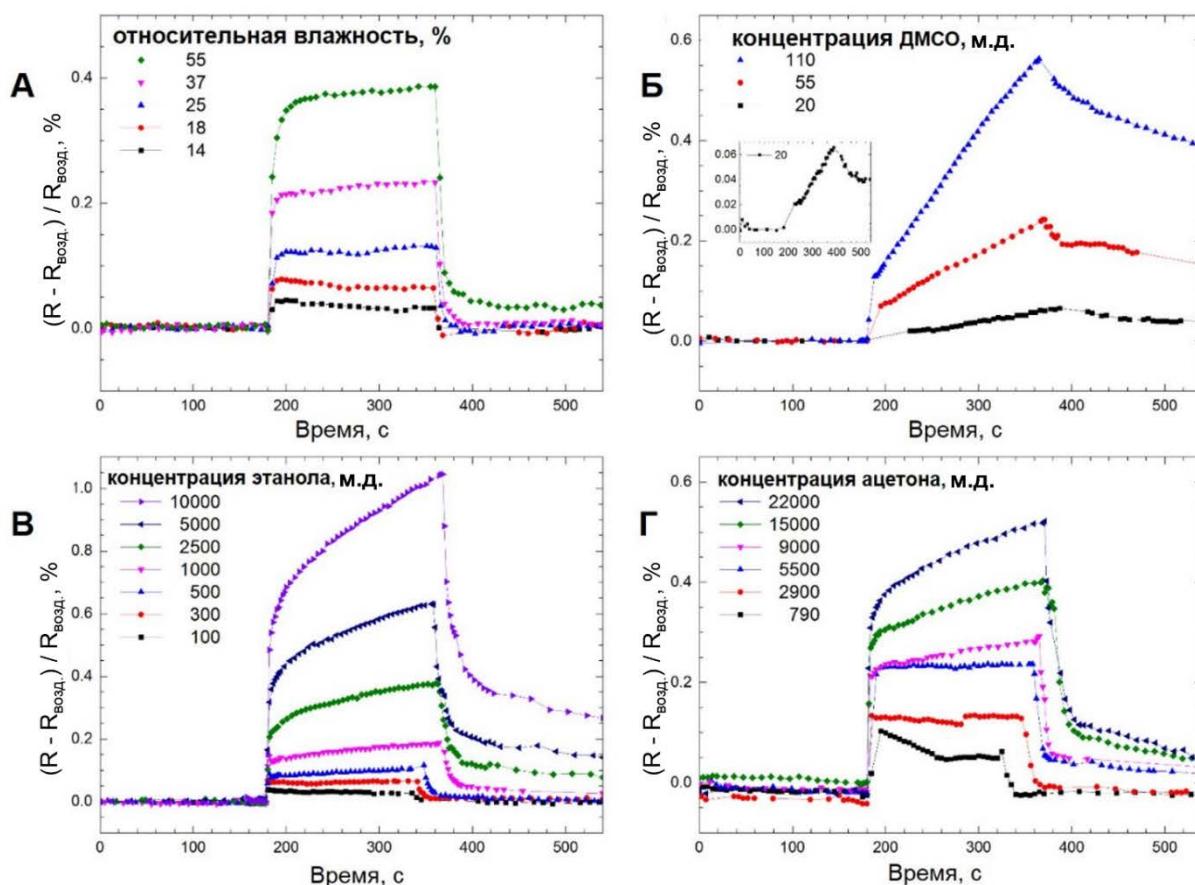
### 3.2.2. Пленки полторного сульфида молибдена

Пленки  $Mo_2S_3$  были получены как фильтрованием, так и напылением [208], по методикам, аналогичным  $VS_4$ . В случае пленок, полученных фильтрованием, идентичность фазового состава подтверждена методом РФА (Рис. 23). Наблюдаемое текстурирование в направлении  $(\bar{1}01)$  указывает на предпочтительную ориентацию наночастиц параллельно фильтру.

Изучение электрофизических свойств пленок проводилось совместно с д.ф.-м.н. А.И. Романенко и к.т.н. В.А. Кузнецовым. В работе использовались пленки на пористых фильтрах  $Al_2O_3$ , полученные фильтрованием, и пленки на сапфире, полученные напылением. Все пленки демонстрируют полупроводниковые свойства (сопротивление 860 Ом) из-за значительного вклада межзеренных контактов в общее сопротивление, в то время как

кристаллические образцы и прессованные поликристаллические ведут себя как полуметаллы [28]. Кроме того, в пленочных образцах не наблюдаются аномалии, характерные для объемных образцов  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  [28]. По всей видимости, это связано с небольшим поперечным размером кристаллитов, составляющих пленку.

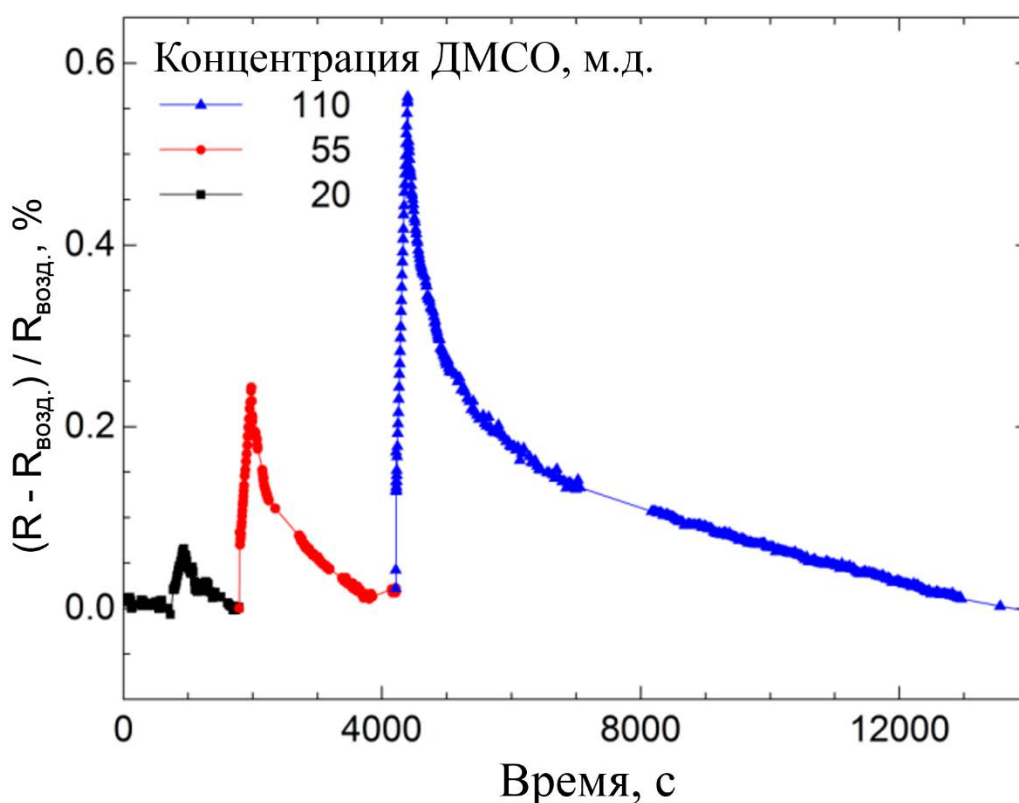
Образцы, получаемые фильтрованием дисперсий, имеют малую плотность, благодаря чему для них характерным является большое значение удельной поверхности, а объём образцов достаточно доступен для различных газов. Данный факт является важным с точки зрения создания газовых сенсоров – чем больше отношение поверхности к объёму, тем выше чувствительность материала. Поэтому мы изучили чувствительность пленок  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  к изменению состава газовой среды. Эта работа была выполнена совместно с к.т.н. В.А. Кузнецовым. Измерения электросопротивления проводили четырехконтактным методом при комнатной температуре. Сенсорный отклик электросопротивления образцов был исследован в различных атмосферах: воздух разной относительной влажности и с добавлением газов восстановительной природы  $\text{EtOH}$  и ацетон, ДМСО (Рис. 34).



**Рис. 34.** Изменение относительного изменения электросопротивления плёночного образца  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  в следующих атмосферах: пары воды (А), ДМСО (Б) (вставка приведена для увеличения отклика сопротивления образца на атмосферу ДМСО концентрацией 20 м.д.),  $\text{EtOH}$  (В) и ацетон (Г).  $R_{\text{возд.}}$  – сопротивление образца при комнатных условиях (860 Ом), относительная влажность составляет порядка 12%

В случае всех исследуемых газов наблюдался положительный отклик сопротивления (сопротивление увеличивалось), причем величина отклика напрямую зависела от концентрации газа в воздухе. Электросопротивление образца достаточно быстро возрастает при помещении в камеру с повышенной влажностью и так же быстро возвращается к исходному значению (Рис. 34А). Время достижения 90% изменения электросопротивления при помещении в камеру с максимальной относительной влажностью составляет порядка 30 с, что сопоставимо с другими резистивными датчиками влажности, например, сенсорами на основе  $VS_2$  [227] и превосходит характеристики детекторов на основе других наноматериалов [228].

На полученных зависимостях наблюдаются насыщения для всех концентраций паров воды в воздухе (Рис. 34А) и низких концентраций этанола (Рис. 34В) и ацетона (Рис. 34Г). В то же время, насыщение не наблюдается при более высоких концентрациях этанола и ацетона и при всех изученных концентрациях ДМСО (Рис. 34Б). При этом восстановление электросопротивления после воздействия атмосферы ДМСО происходит за достаточно длительный период, после воздействия концентраций 110 м.д., время восстановления составляет почти 4 ч (Рис. 35).



**Рис. 35.** Относительное изменение электросопротивления плёночного образца  $Mo_2S_3$  в атмосфере ДМСО в течение всего времени проведения эксперимента

Стоит отметить, что объёмные поликристаллические образцы, полученные прессованием, не проявляют газовую чувствительность, что связано с металлическим характером электропроводности. На основании данного факта и того, что частицы  $Mo_2S_3$  должны сохранять



металлические свойства при сорбции молекул ДМСО и воды (подтверждено численными расчётами – ненулевая плотность состояний на уровне Ферми, Рис. 17В,Г), можно заключить, что наблюдаемый отклик электросопротивления на газы связан с изменением электросопротивления межзёрненных границ. В качестве основной причины изменения электросопротивления стоит рассматривать капиллярную конденсацию газовых молекул в пространство между частицами (зёрнами), из которых состоит образец. Такая конденсация вероятнее всего приводит к механическому расклиниванию частиц  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  и увеличению таким образом полного электросопротивления образца. Данное предположение можно обосновать тем, что наблюдается разное время отклика и релаксации сопротивления на исследованные атмосферы: ДМСО является высококипящим органическим растворителем и время его конденсации и испарения значительно превышают такие времена для воды, этанола и ацетона. Данная картина наблюдается на полученных зависимостях – время реакции и релаксации электросопротивления образца на ДМСО значительно превышает времена для остальных исследованных газовых атмосфер (Рис. 34).

Таким образом, слабые межзеренные контакты в пленках  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  являются основой для возникновения явления чувствительности сопротивления образцов к изменению состава газовой среды. Однако, для ряда других применений, могут потребоваться пленки, имеющие «усиленные» контакты между частицами. Для того чтобы продемонстрировать простой подход по улучшению таких контактов, мы провели отжиг пленок, полученных напылением на сапфир, в динамическом вакууме при температурах  $200^\circ\text{C}$  и  $500^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. По мере увеличения температуры отжига возрастает электропроводность и уменьшается величина энергетической щели (Табл. 7). Тем не менее, удельная электропроводность пленок остается в сотни раз меньше, чем у монокристалла или поликристаллического образца.

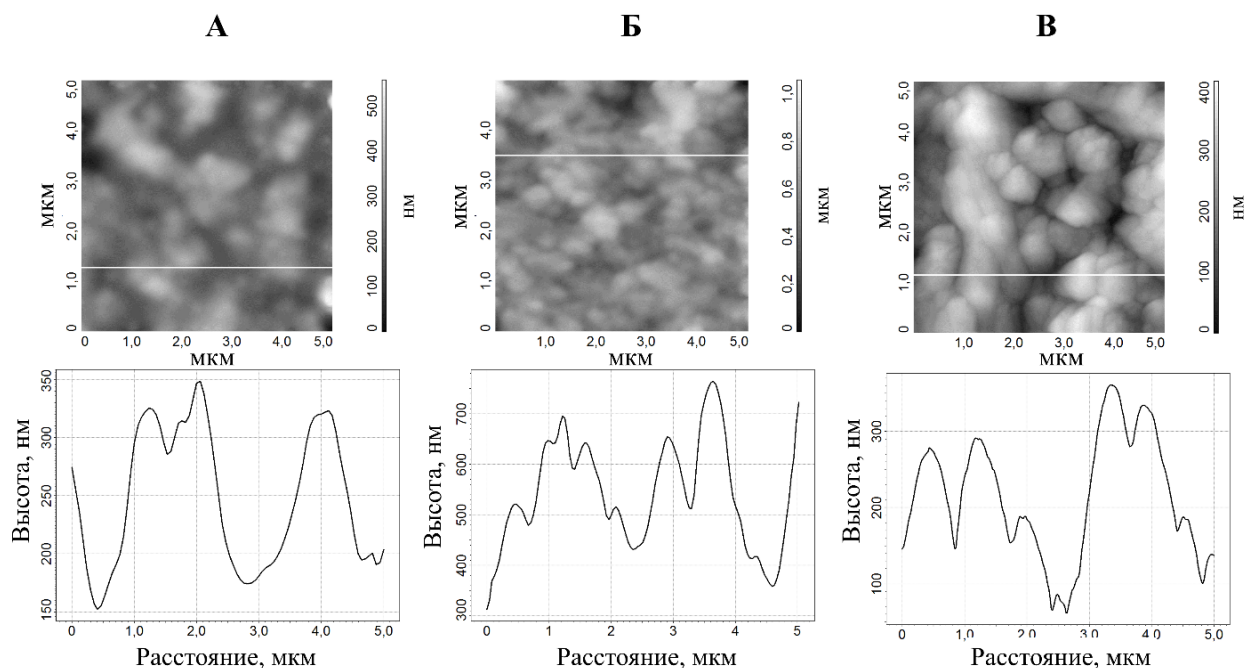
Т а б л и ц а 7

Зависимость величины эффективной энергетической щели  $E$  и электропроводности  $\sigma$  от температуры отжига пленок

Тип пленочного образца		$E, 10^{-2}, \text{эВ}$	$\sigma$ при 293К, $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$
На фильтре		2,53	0,74
На сапфире	Исходная пленка	2,14	0,68
	Отожженная при $200^\circ\text{C}$	1,81	3,17
	Отожженная при $500^\circ\text{C}$	1,13	5,82

Согласно исследованиям, проведенном с помощью АСМ, на макроскопическом уровне происходит укрупнение частиц, составляющих пленки (Рис. 36). Однако, средние величины

перепада в рельефе поверхности остаются близкими, что может свидетельствовать о том, что пленки не растрескиваются в процессе отжига.



**Рис. 36.** Изображения АСМ пленок  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  на сапфире (сверху) и профили их поверхностей (внизу): не отожженная пленка (А) и пленки, отожженные при  $200^\circ\text{C}$  (Б) и  $500^\circ\text{C}$  (В)

Поскольку при жидкофазном диспергировании  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$  наблюдается частичное его разложение, исследования свойств пленок, получаемых при фильтровании или напылении, не проводились.

### 3.3. Использование коллоидов для получения композитов

Нанесение наночастиц различной природы, например, наночастиц металлов, оксидов или халькогенидов, на поверхность диспергированного носителя рассматривается как перспективный подход по разработке новых материалов с превосходными свойствами для применения в таких областях, как хранение и преобразование энергии, катализ, сенсоры и др. Коллоидные растворы халькогенидов переходных металлов, получаемые методом жидкофазного диспергирования, могут использоваться как удобные предшественники различных композитов.

В данном разделе работы мы приводим результаты экспериментов по исследованию процессов осаждения наночастиц золота и серебра на поверхность халькогенидов переходных металлов различной структуры, а именно цепочечного тетрасульфида ванадия ( $\text{VS}_4$ ), слоистых дисульфида молибдена ( $\text{MoS}_2$ ) и квазислоистого полуторного сульфида молибдена ( $\text{Mo}_2\text{S}_3$ ) (фрагменты кристаллических структур на Рис. 10А,В,Г, соответственно). Особенности кристаллической структуры (цепочечный или слоистый характер) приводят к тому, что

в процессах жидкофазного диспергирования  $VS_4$  частицы в коллоидах имеют морфологию наностержней, в то время как в случаях  $MoS_2$  и  $Mo_2S_3$  – нанолистов. Для сравнения были исследованы процессы осаждения наночастиц благородных металлов на наноленты  $NbS_3$  (Рис. 10Б). Трисульфид ниобия имеет смешанное 1D-2D строение: слои в его структуре состоят из сшитых колонн, образованных тригональными призмами  $NbS_6$ . Такой характер структуры обуславливает морфологию частиц, получаемых при диспергировании – наноленты с типичной длиной около сотен нанометров, шириной до нескольких десятков нм и толщиной вплоть до нескольких нм. Кроме различной морфологии частиц в коллоидах  $VS_4$ ,  $NbS_3$ ,  $MoS_2$  и  $Mo_2S_3$ , могут проявляться различия в химических свойствах. Данная серия представляет возможность сравнить свойства поверхностей, образованными атомами серы различной степени окисления, а именно  $-2$  ( $S^{2-}$  в составе  $MoS_2$  и  $Mo_2S_3$ ) и  $-1$  ( $S_2^{2-}$  на поверхности частиц  $VS_4$  и  $NbS_3$ ).

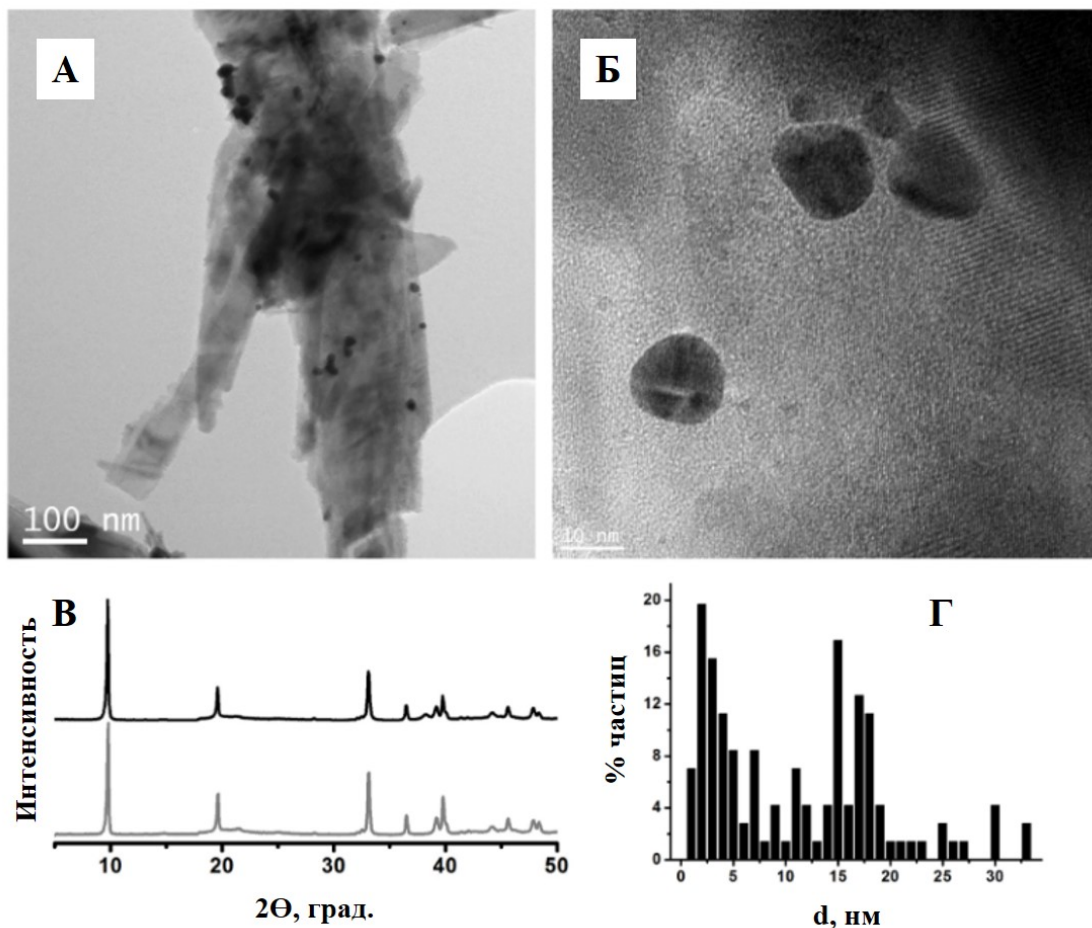
Коллоидные дисперсии  $VS_4$ ,  $MoS_2$  и  $Mo_2S_3$  были получены исходя из поликристаллических образцов по методикам, описанным в разделах 3.1.1, 3.1.3 (образцы типа дисперсия **0**) и 3.1.2.2 данной работы, при УЗ диспергировании в *i*-PrOH, ДМФА и смеси EtOH/ $H_2O$ , соответственно. Коллоиды  $NbS_3$  были получены по методике [14], жидкофазным диспергированием в  $CH_3CN$ .

Поскольку нанолисты  $MoS_2$  и других слоистых дихалькогенидов переходных металлов уже хорошо изучены в качестве компонентов композитов, в данной работе наибольшее внимание уделено получению композитов на основе наименее изученных на данный момент объектов в данном ряду, а именно  $VS_4$ ,  $NbS_3$  и  $Mo_2S_3$ . В совокупности с литературными данными, полученные результаты демонстрируют эффективность применения *in situ* подхода к наноструктурированным халькогенидам переходных металлов различной морфологии и состава.

### 3.3.1. Осаждение наночастиц золота

Для осаждения наночастиц Au использовали *in situ* подход: к коллоидному раствору халькогенида добавляли раствор  $HAuCl_4$ , смесь перемешивали для достижения сорбции предшественника золота на поверхность халькогенида-носителя [229]. Затем добавляли раствор цитрата натрия в качестве восстановителя и подвергали смесь УЗ воздействию с нагревом до  $50^\circ C$ . Использовали 100-кратный избыток цитрата натрия для обеспечения его действия не только в качестве восстановителя, но и в качестве стабилизатора образующихся частиц золота [102,196]. Композиты состава  $MoS_2$ -Au были неоднократно получены ранее и их свойства описаны в литературе [187-191,194,196], поэтому в рамках данной работы объектами исследования выступили  $VS_4$  и  $NbS_3$  в качестве носителей.

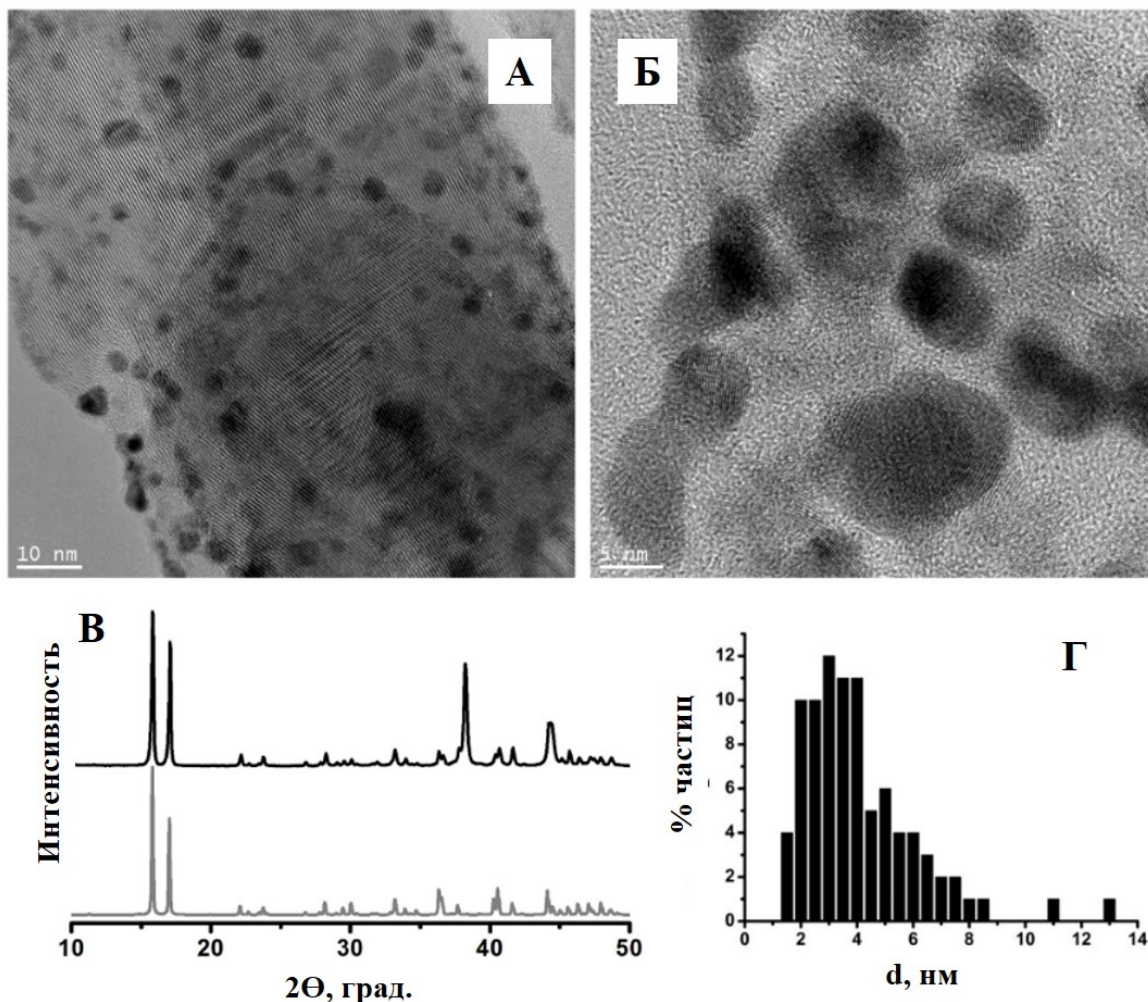
*Композит NbS<sub>3</sub>-Au.* ВРПЭМ изображения (Рис. 37А,Б) подтверждают образование наночастиц золота на поверхности нанолент NbS<sub>3</sub>. Нанесенные частицы имеют форму, близкую к сферической, и размеры от 2 до 20 нм (Рис. 37Г). Согласно исследованиям РФА (Рис. 37В), фаза NbS<sub>3</sub> сохраняется после осаждения наночастиц благородного металла. Кроме того, рентгенограмма композита содержит небольшой пик около 38°, соответствующий фазе Au.



**Рис. 37.** Изображения ВРПЭМ для композита NbS<sub>3</sub>-Au (А, Б); данные РФА для композита (черная линия) по сравнению с чистым NbS<sub>3</sub> (серая линия) (В); распределение частиц Au по размерам, полученное с помощью ВРПЭМ (исследована 71 частица) (Г)

*Композит VS<sub>4</sub>-Au.* Изображения ВРПЭМ продукта (Рис. 38А,Б) подтверждают образование наночастиц Au близкой к сферической формы и размерами от 2 до 5 нм на поверхности VS<sub>4</sub> (средний размер наночастиц составляет примерно 3 нм, Рис. 38Г). Согласно исследованиям РФА (Рис. 38В), фаза VS<sub>4</sub> сохранилась после осаждения наночастиц. Кроме того, рентгенограмма композита содержит небольшой пик около 38°, соответствующий фазе Au. Следует отметить, что в случае композита на основе VS<sub>4</sub> частицы Au имеют меньшие размеры, чем частицы в композите на основе NbS<sub>3</sub>. Это может быть связано с разной вязкостью жидкостей, используемых в качестве сред, и разным взаимодействием между поверхностью и наночастицами или их зернами, образующимися в процессе осаждения. Возможно, при использовании других ДС в случае NbS<sub>3</sub>,

возможно подобрать условия, при которых распределение размеров частиц будет более равномерным. КР-спектры композита VS<sub>4</sub>-Au содержат колебания, характерные для порошков VS<sub>4</sub>, что подтверждает сохранение фазы матрицы. В ИК-спектре в диапазоне 400-4000 см<sup>-1</sup> присутствует только одно колебание на 550 см<sup>-1</sup> (S-S колебания), частота которого согласуется с данными для порошка тетрасульфида ванадия (Рис. 11Г), что подтверждает сохранение фазы VS<sub>4</sub>.

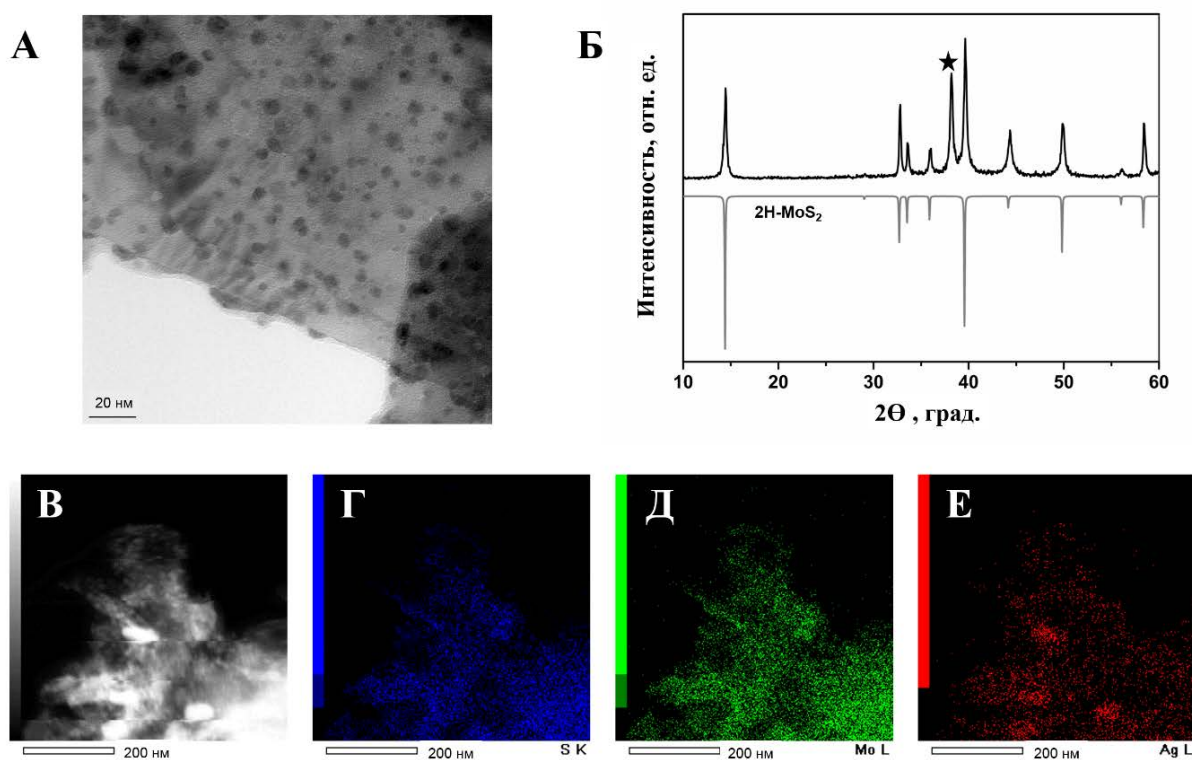


**Рис. 38.** Изображения ВРПЭМ для композита VS<sub>4</sub>-Au (А, Б); данные РФА для композита (черная линия) в сравнении чистым VS<sub>4</sub> (серая линия) (В); распределение частиц Au по размерам, полученное с помощью ВРПЭМ (исследовано 88 частиц) (Г)

### 3.3.2. Осаждение наночастиц серебра

Были проведены эксперименты по осаждению наночастиц серебра на поверхность халькогенидов переходных металлов всего ряда (VS<sub>4</sub>, NbS<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub> и Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) [230]. Для этого применяли *in situ* подход, при котором в присутствии коллоида халькогенида-носителя восстанавливали нитрат серебра избытком цитрата натрия.

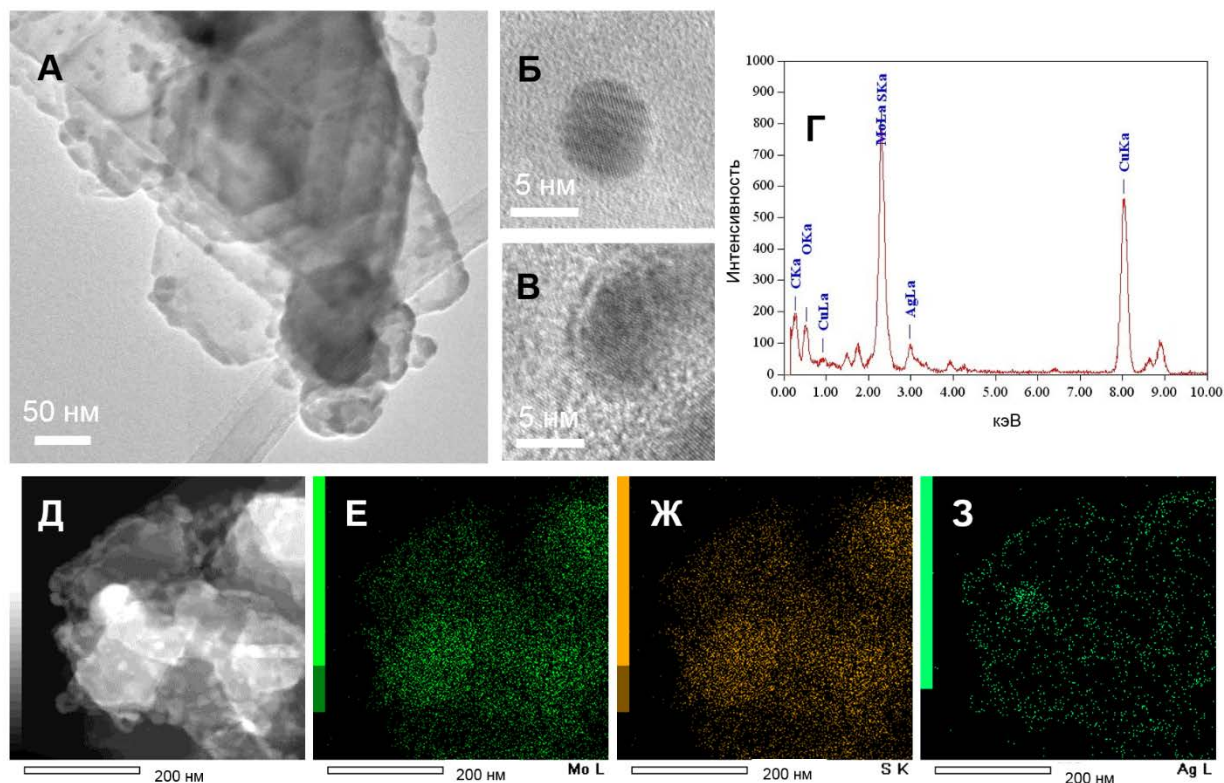
*Композит MoS<sub>2</sub>-Ag.* Согласно данным ВРПЭМ (Рис. 39А), на поверхности наноллистов MoS<sub>2</sub> закреплены электроноплотные частицы размерами 3-10 нм. Порошковые рентгенограммы содержат рефлексы фазы 2H-MoS<sub>2</sub> и дополнительный пик на 38,2°, что соответствует (111) рефлексу фазы Ag (Рис. 39Б). Элементное картирование по данным ЭДС для области (Рис. 39В) показывает, что S, Mo и Ag (Рис. 39Г, Д и Е, соответственно) распределены по образцу достаточно равномерно, причем Ag концентрируется на электроноплотных частицах. Таким образом, наши эксперименты показывают, что на поверхности MoS<sub>2</sub> стабилизируются частицы металлического серебра, что согласуется с литературными данными [185,186,188-193].



**Рис. 39.** Изображения ВРПЭМ нанокompозита MoS<sub>2</sub>-Ag<sup>0</sup> (А). Данные РФА композита MoS<sub>2</sub>-Ag (черная линия) в сравнении с РФА чистого MoS<sub>2</sub> (серая линия) (Б). Черная звезда (★) при 38,2° обозначает (111) рефлекс Ag. Темнопольное изображение ПЭМ (В) и данные элементного картирования по S (Г), Mo (Д) и Ag (Е)

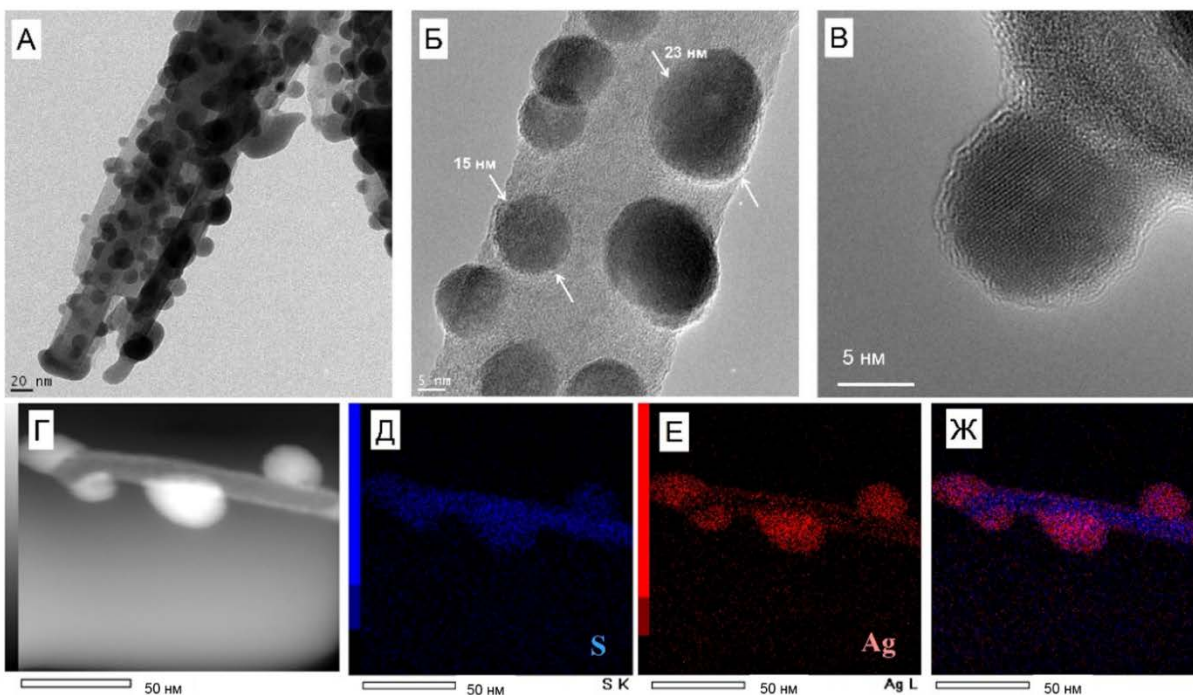
*Композит Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Ag.* Аналогичным методом можно также осадить наночастицы серебра на поверхность расщепленного Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. В РФА наблюдаются пики хорошо окристаллизованной фазы Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, что подтверждает, что носитель остался в неизменном виде. Рефлексы фазы металлического серебра в РФА не проявляются, скорее всего из-за высокой дисперсности и низкого содержания (5 масс. % по данным ЭДС, Рис. 40Г). Согласно исследованиям, проведенным методом ВРПЭМ (Рис. 40А-В), на тонких листах носителя находятся электроноплотные наночастицы, с характерными размерами 5-10 нм. Согласно элементному картированию (Рис. 40Д-З), эти частицы состоят из серебра и покрывают листы почти

равномерно, концентрируясь в большей степени на краях. Закрепление наночастиц на краевых участках можно объяснить тем, что зародыши при образовании стабилизируются на областях с повышенной энергией, а именно, на дефектах поверхности слоя или края.



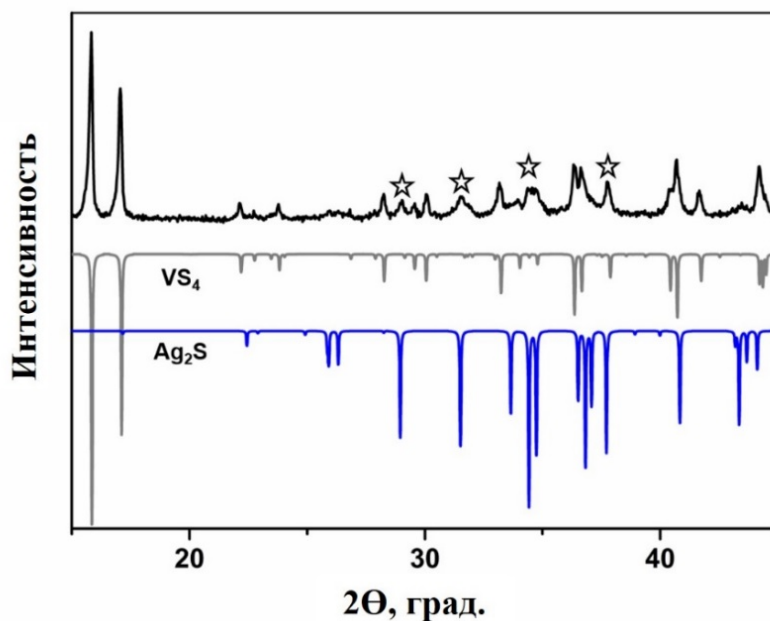
**Рис. 40.** Данные ВРПЭМ (А, Б, В), ЭДС композита  $\text{Mo}_2\text{S}_3\text{-Ag}$  (Г), темнопольное изображение ПЭМ (Д) и данные элементного картирования области (Д) по Mo (Е), S (Ж) и Ag (З)

*Композиты  $\text{VS}_4\text{-Ag}_2\text{S}$ .* В данном эксперименте ожидалось нанесение частиц металлического серебра, однако результаты характеризации образца указывают на осаждение частиц сульфида серебра. Продукт восстановления нитрата серебра в присутствии  $\text{VS}_4$  был охарактеризован комплексом методов, таких как ВРПЭМ, РФА, РФЭС и др. Изображения ВРПЭМ (Рис. 41 А-В) показывают, что образец состоит из наностержней  $\text{VS}_4$  длиной несколько сотен нанометров и диаметром 20–50 нм (измеренное расстояние между плоскостями составляет  $5,6\text{\AA}$ , что соответствует  $(\bar{1}11)$  в  $\text{VS}_4$ ). Поверхность этих стержней покрыта кристаллическими наночастицами, имеющими близкую к сферической форму и средние размеры 15 нм. Межслоевые расстояния в этих частицах, наблюдаемые на изображениях ВРПЭМ, составляют  $2,8\text{\AA}$ , что не соответствует ни одному межплоскостному расстоянию в кристаллической решетке металлического  $\text{Ag}^0$ , но близко к теоретическому значению для фазы сульфида серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$  ( $(\bar{1}12) = 2836\text{\AA}$ ). Кроме того, из элементного картирования (Рис. 41 Д-Ж) следует, что Ag и S равномерно распределены в объеме наночастиц, закрепленных на носителе.



**Рис. 41.** Изображения ВРПЭМ наностержней  $VS_4$  с нанесенными наночастицами  $Ag_2S$  (А-Г). Элементное картирование области (Г) образца  $VS_4-Ag_2S$  показывает распределение элементов S (Д), Ag (Е) и S и Ag (Ж)

Согласно данным РФА, образец не содержит фазы металлического серебра (пик (111) Ag отсутствует при  $38,2^\circ$ ), в то время как неожиданно появившиеся пики относятся к фазе  $Ag_2S$  (Рис. 42).

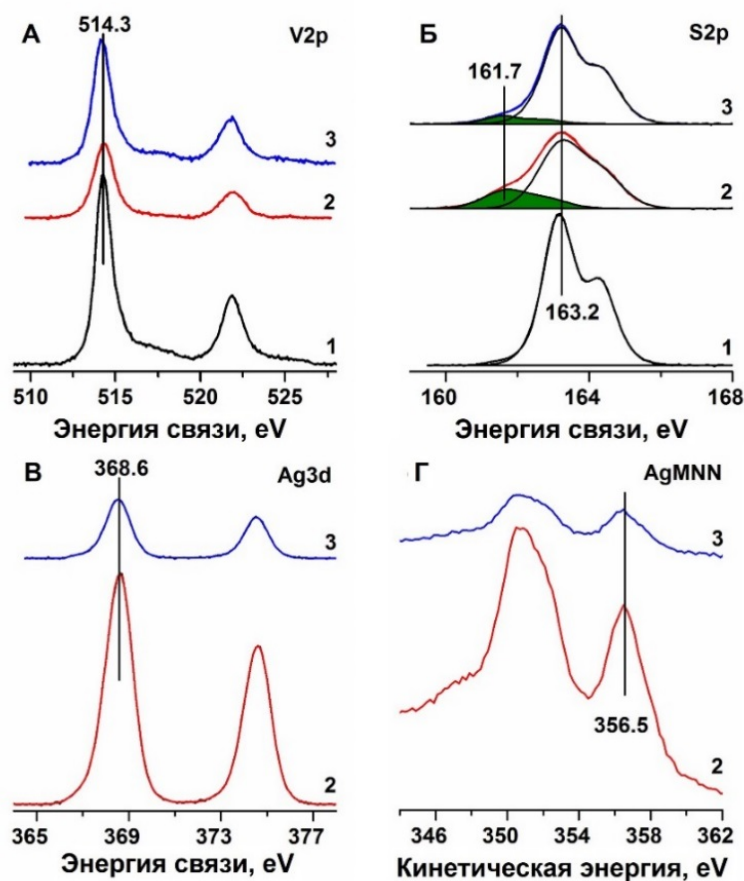


**Рис. 42.** Данные РФА для композита  $VS_4-Ag_2S$ . Для сравнения приведены рентгенограммы чистого  $VS_4$  (серая линия) и  $Ag_2S$  (синяя линия). Пустыми звездами (☆) отмечены рефлексы фазы  $Ag_2S$  на экспериментальной рентгенограмме



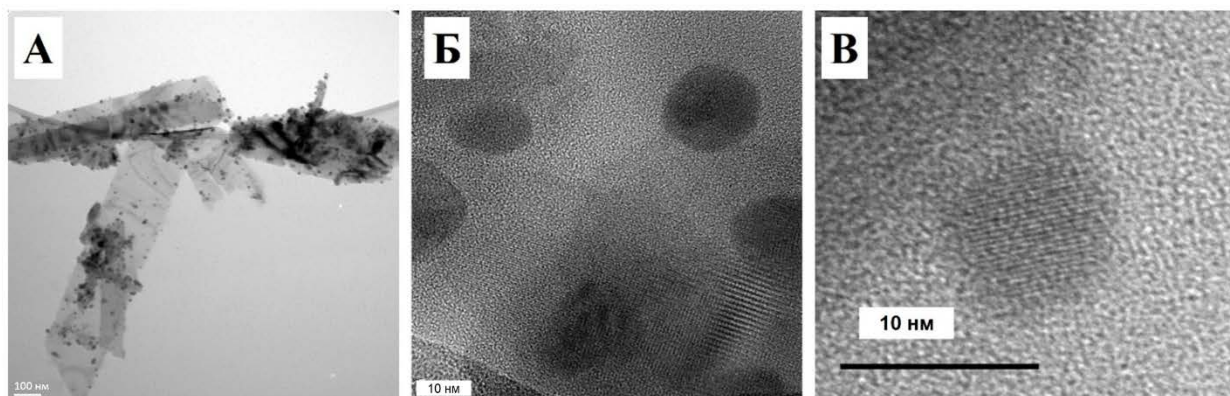
Для более детального изучения свойств поверхности полученных образцов был привлечен метод РФЭС (Рис. 43). Осаждение частиц серебра на поверхность  $VS_4$  не приводит к значительным изменениям химического состояния центрального атома переходного металла. В спектре ванадия  $V2p$  (Рис. 43А) положение основного пика остается на  $E_b(V2p_{3/2}) = 514,3$  эВ для образцов, содержащих серебро, и для чистого образца  $VS_4$ , что характерно для  $V^{4+}$ , хотя это значение несколько ниже литературного для  $VS_4$ , а именно  $515,6 - 515,9$  эВ [47,53]. Кроме того, спектры  $V2p$  содержат доказательства небольшого поверхностного окисления: малоинтенсивные дублеты с  $E_b(V2p_{3/2})$   $516 - 517$  эВ могут быть связаны с  $V^{4+}$  и  $V^{5+}$  в  $VO_x$  (для  $V^{5+}$  характерно  $517,2 \pm 0,1$  эВ [53]). По всей видимости, ванадийсодержащий продукт реакции с серебром либо вымывается из системы при очищении, либо содержит ванадий в степени окисления +4, причем наиболее разумным кандидатом на роли продукта может быть дисульфид ванадия. Однако, тот факт, что поверхность получаемых композитов (Рис. 41Б,В) не выглядит загрязненной, может подтвердить вымывание продуктов в раствор.

Спектры  $S2p$  (Рис. 43Б) изменяются при осаждении частиц  $Ag$  на поверхность  $VS_4$ : в дополнение к основному пику при  $E_b(S2p_{3/2}) = 163,2$  эВ, соответствующему дисульфидной группе  $(S_2)^{2-}$  в структуре  $V^{4+}(S_2)^{2-}$  [231], появляется новое плечо при  $\sim 161,7$  эВ. Этот появившийся дублет характерен для серы в моносульфидном состоянии  $(S^{2-})$  [29,53,194]. Поскольку не обнаружено никаких изменений в химическом состоянии ванадия, это новое состояние серы должно быть связано с серебром. Для  $Ag$   $3d$ -спектров (Рис. 43В) пик  $Ag3d_{5/2}$  при  $368,6$  эВ можно отнести к энергии связи  $Ag^+$  в  $Ag_2S$ , хотя смещение положения пика  $Ag3d$  незначительно для различных химических состояний серебра ( $Ag$ ,  $Ag_2S$ ,  $Ag_2O$  и др.). Для получения достоверных результатов мы использовали значение параметра Оже. Для наших образцов на основе  $VS_4$  пик  $AgM_4N_{4,5}N_{4,5}$  имеет энергию  $356,5$  эВ (Рис. 43Г), которая близка к обнаруженной для сульфида серебра, и значительно ниже, чем для металлического серебра ( $358,1$  эВ). Полученное значение параметра Оже  $\sim 725,1$  эВ согласуется с литературными значениями для  $Ag_2S$  [29].



**Рис. 43.** Спектры РФЭС (1) исходного  $VS_4$ , (2) образца  $VS_4-Ag_2S$ , полученного *in situ* восстановлением  $AgNO_3$  в присутствии коллоида  $VS_4$ , и (3) образца  $VS_4-Ag_2S$ , полученного *ex situ* смешиванием коллоида  $VS_4$  и коллоидного серебра: V2p (А); S2p (Б); Ag3d (В); Оже-спектр AgMNN (Г)

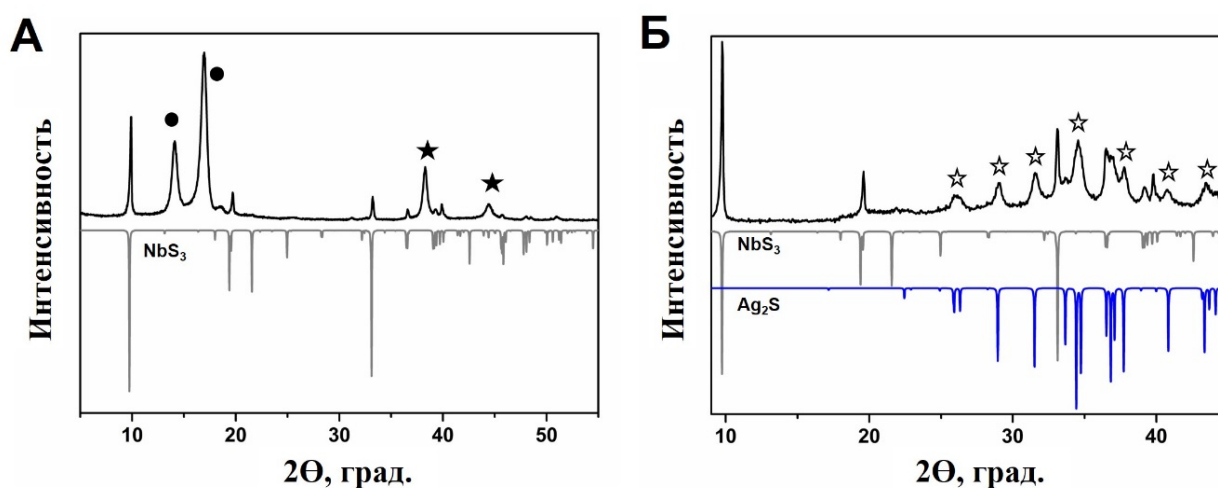
*Композиты  $NbS_3-Ag_2S$ .* Аналогичные результаты были получены при попытках осадить наночастицы металлического серебра на поверхность нанолент  $NbS_3$ . Электроноплотные кристаллические частицы на носителе имеют сферическую форму и средние размеры  $12 \pm 3$  нм (Рис. 44). Согласно анализу межплоскостных расстояний, наблюдаемых в ВРПЭМ, частицы на поверхности трисульфида ниобия представляют собой сульфид серебра. Анализ РФЭС спектров также подтверждает образование фазы сульфида серебра.



**Рис. 44.** Изображения ВРПЭМ композита  $NbS_3-Ag_2S$  (А,Б,В)

Таким образом, полученные данные показывают, что низкоразмерные полисульфиды  $VS_4$  и  $NbS_3$  стабилизируют на своих поверхностях сульфид серебра, а не металлическое серебро, как это происходит с  $MoS_2$  [185,186,188-193], графеном и большинством других носителей. Возникает вопрос о причинах такого поведения  $VS_4$  и  $NbS_3$ .

Мы сравнили свойства образцов, получаемых при восстановлении нитрата серебра в присутствии коллоидов  $VS_4$  и  $NbS_3$  (*in situ* метод) с образцами, для синтеза которых смешивали коллоиды халькогенидов с предварительно синтезированными коллоидами наночастиц металлического серебра (*ex situ* метод). В случае тетрасульфида ванадия зафиксировать фазу металлического серебра методом РФА не удалось, что, возможно, связано с быстрой кинетикой процесса. Данные РФЭС также указывают на присутствие сульфида серебра (Рис. 43, линия 3). В случае трисульфида ниобия свежеприготовленный образец содержал отчетливые рефлексы фазы металлического серебра (Рис. 45А), в то время как состарившийся образец содержал вместо нее фазу сульфида серебра (Рис. 45Б). Таким образом, превращение металлического серебра в сульфид серебра, по всей видимости, происходило уже на поверхности  $NbS_3$ .



**Рис. 45.** Данные РФА композитов на основе  $NbS_3$  полученных *ex situ* методом смешивания коллоидов  $NbS_3$  с коллоидами отдельно полученных наночастиц Ag: свежеприготовленный образец, профильтрованный через пористый мембранный фильтр (А), тот же самый образец спустя два месяца хранения (Б). Черными точками (•) обозначены рефлексы материала фильтра; черные звезды (★) соответствуют фазе  $Ag^0$ , пустые звезды (☆) - фазе  $Ag_2S$  Экспериментальные данные сравниваются с расчетными рентгенограммами  $NbS_3$  (серые линии) и  $Ag_2S$  (синяя линия)

$VS_4$  и  $NbS_3$  являются типичными представителями класса полисульфидов, поскольку в их структуре содержатся дисульфидные группы  $S_2^{2-}$ , т.е. сера в формальной степени окисления -1. Эта сера обладает окислительными свойствами и вступает в реакцию с наночастицами металлического серебра, что приводит к стабилизации частиц сульфида серебра на полисульфидной поверхности носителя.

В отличие от полисульфидов, поверхность обычных сульфидов (не содержащих S–S групп, таких как  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ ) не вступает в реакции с частицами серебра. Хотя точный механизм процессов, проходящих на поверхности полисульфидов, требует дальнейшего изучения, насколько нам известно, это наблюдение представляет собой один из немногих зарегистрированных примеров окислительных свойств дисульфидных мостиков в неорганических кристаллах. Кроме того, количество описанных смешанных халькогенидных-халькогенидных композитов и методов их получения весьма ограничено по сравнению с металл-халькогенидными композитами. Поэтому, наши наблюдения о том, что  $\text{VS}_4$  и  $\text{NbS}_3$  вступают в реакции с металлическими частицами серебра с образованием и стабилизацией на поверхности частиц  $\text{Ag}_2\text{S}$ , увеличивают количество доступных путей синтеза наночастиц  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Таким образом, наблюдаемая в данной работе тенденция открывает новый и очень простой путь к получению наночастиц  $\text{Ag}_2\text{S}$  на носителе путем простого восстановления растворимой соли серебра в присутствии коллоидов  $\text{VS}_4$  или  $\text{NbS}_3$ . В более широком контексте это исследование показывает, что химия три- и тетрахалькогенидов переходных металлов представляет собой интересную область, которая может открыть новые возможности для их использования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе продемонстрировано, что метод жидкофазного диспергирования применим не только к образцам халькогенидов переходных металлов со слоистой структурой, но также и к соединениям с квазислоистой и цепочечной структурами. В то время как процессы диспергирования слоистых дихалькогенидов, типичным представителем которых является  $\text{MoS}_2$ , всесторонне изучены в литературе, а трихалькогениды ( $\text{NbS}_3$ ,  $\text{NbSe}_3$  и др.) только начинают исследоваться, возможность диспергирования цепочечного тетрасульфида ванадия ( $\text{VS}_4$ ) и квазислоистого полуторного сульфида молибдена ( $\text{Mo}_2\text{S}_3$ ) в данной работе описана впервые. С помощью широкого набора физико-химических методов изучены свойства полученных коллоидов, состав и морфология частиц. Продемонстрировано, что морфология частиц сильно зависит от мотивов кристаллической структуры. Например, при диспергировании цепочечного  $\text{VS}_4$  частицы имеют форму наностержней, в то время как в случае квазислоистого  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  и слоистого  $\text{MoS}_2$  – наночастиц. Сделаны выводы о наиболее подходящих жидких средах для эффективного диспергирования  $\text{VS}_4$  и  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ . Полученные результаты наглядно демонстрируют универсальность подхода ультразвукового жидкофазного диспергирования, однако, дальнейшее развитие темы может потребовать проведение дополнительных исследований, касающихся, например, установления зависимостей влияния параметров эксперимента на размеры частиц и концентрации коллоидов в случае конкретных соединений.

На примере коллоидов наночастиц  $\text{MoS}_2$  в ДМФА, имеющих широкое распределение размеров частиц, показано, что с помощью последовательного центрифугирования можно выделить узкую фракцию частиц. Ожидается, что этот подход можно применить и к другим коллоидам, в том числе исследуемым в данной работе  $\text{VS}_4$  и  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ , однако, эта область потребует дальнейших исследований.

Полученные при ультразвуковом жидкофазном диспергировании коллоиды можно использовать для получения пленочных материалов методами фильтрации или напыления. Обнаружено, что электросопротивление отфильтрованных пленок  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  проявляет чувствительность к изменению состава газовой среды (влажность, пары ацетона, этанола и ДМСО). Эти результаты важны для понимания природы взаимодействий частиц наноструктурированного  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  и могут использоваться для разработки материалов на его основе.

Коллоиды халькогенидов переходных металлов могут быть использованы для получения нанокмполитов, что продемонстрировано на примере нанесения наночастиц  $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  на коллоидные частицы. Структуры, содержащие только сульфидные  $\text{S}^{2-}$  ионы ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ ), стабилизируют на своей поверхности наночастицы  $\text{Ag}$ . Однако, наличие дисульфидных  $\text{S}_2^{2-}$

фрагментов в структурах  $\text{NbS}_3$ ,  $\text{VS}_4$  обуславливает прохождение окислительно-восстановительных процессов с образованием и стабилизацией наночастиц сульфида серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$ . С другой стороны, на осаждение наночастиц золота, дисульфидные группы не оказывают влияния.

Результаты данной работы вносят существенный вклад не только в фундаментальные знания о свойствах халькогенидов переходных металлов со слоистой и цепочечной структурами, но и имеют ценность для дальнейшего развития возможностей практического применения данных соединений и материалов на их основе для катализа, газочувствительных элементов, сенсоров и других областей.

## ВЫВОДЫ

1. Уточнены условия синтеза объемных образцов  $VS_4$ ,  $Mo_2S_3$  и  $Nb_2Se_3$ . Эти соединения получены в препаративных количествах и охарактеризованы рядом физико-химических методов. Исследованы причины фазового превращения полуторного селенида ниобия  $Nb_2Se_3$  в изостехиометрический самоинтеркалят  $Nb_{1,33}Se_2$  на основе структуры  $NbSe_2$ .

2. Впервые показано, что метод ультразвукового жидкофазного диспергирования объемных образцов применим для получения коллоидов  $VS_4$ , имеющего цепочечную структуру, и  $Mo_2S_3$ , состоящего из ковалентно сшитых слоев. Наиболее подходящими средами для диспергирования  $VS_4$  являются изопропанол (достигнута концентрация  $316 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ ) и водно-этанольная смесь (1:1 по объему) ( $219 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ ), в случае  $Mo_2S_3$  – диметилсульфоксид ( $130 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ ), а также водно-этанольная смесь (1:1 по объему) и N-метилпирролидон ( $70 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ ). Полученные коллоиды стабильны к агрегации в течение длительного срока вплоть до 14 дней.

3. Состав и морфология частиц, осажденных из коллоидов, изучены широким набором методов, в том числе РФА, ПЭМ, АСМ, ЭДС, РФЭС и др. Показано, что  $VS_4$  и  $Mo_2S_3$  сохраняют фазовую идентичность при переходе в коллоидное состояние, в то время как  $Nb_2Se_3$  в условиях УЗ диспергирования нестабилен. Частицы, осажденные из коллоидов  $Mo_2S_3$ , имеют морфологию наноллистов с размерами в плоскости 100-400 нм и толщинами 5-30 нм. Частицы, осажденные из коллоидов  $VS_4$ , представляют собой наностержни длиной 200-600 нм и толщиной 10-100 нм.

4. На примере коллоидов  $MoS_2$  в ДМФА, имеющих широкое распределение размеров частиц, показано, что с помощью последовательного центрифугирования можно сузить распределение размеров частиц в 1,5 раза. Таким образом были получены коллоиды, содержащие фракцию частиц  $MoS_2$  со средними размерами в плоскости 160 нм и толщинами 8 нм.

5. Методами фильтрования коллоидов через пористые мембранные фильтры или напыления на разогретые подложки получены пленки  $VS_4$  и  $Mo_2S_3$ , а также изучены их свойства. Обнаружено, что электросопротивление пленок  $Mo_2S_3$ , полученных фильтрованием, проявляет чувствительность к изменению состава газовой среды (пары воды, ацетона, этанола и ДМСО).

6. Показано, что при осаждении наночастиц серебра на поверхность полисульфидов, содержащих дисульфидные  $S_2^{2-}$  ионы ( $NbS_3$ ,  $VS_4$ ), происходит окислительно-восстановительная реакция, и стабилизируются наночастицы сульфида серебра  $Ag_2S$ , в отличие от носителей, содержащих только сульфидные  $S^{2-}$  ионы ( $MoS_2$ ,  $Mo_2S_3$ ), которые стабилизируют наночастицы  $Ag$ . При осаждении наночастиц  $Au$  на поверхность полисульфидов ( $NbS_3$ ,  $VS_4$ ) стабилизируются частицы металлического золота.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубочайшую благодарность научному руководителю д.х.н. профессору Фёдорову Владимиру Ефимовичу за интересную поставку задач исследования, чуткое руководство и неоценимую поддержку на всех этапах работы, а также за предоставленную в разумных пределах свободу действий. Автор признателен соавторам и сотрудникам Лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов и Лаборатории биоактивных неорганических соединений. Отдельную благодарность хочется выразить к.х.н. Грайфер Екатерине Дмитриевне за неоценимую помощь на всех этапах работы, особенно в интерпретации полученных результатов и оформлении их в виде статей. Автор благодарен сотрудникам ИНХ СО РАН д.х.н. Булавченко А.И. и к.х.н. Подлипской Т.Ю. (ФКС), к.ф.-м.н. Кучумову Б.М. (СЭМ, ЭДС), д.ф.-м.н. Романенко А.И. (электрофизические измерения), к.т.н. Кузнецову В.А. (электрофизические измерения, эксперименты по исследованию чувствительности электросопротивления пленок при изменении состава газовой фазы), к.х.н. Плюснину П.Е. (ТГА), Кожемяченко С.И. и д.х.н. Колесову Б.А. (КР-спектроскопия), сотрудникам ИК СО РАН д.х.н. Зайковскому В.И. (ПЭМ) и к.х.н. Кибис Л.С. (РФЭС), сотрудникам ИФП СО РАН к.ф.-м.н. Небогатиковой Н.А. (АСМ) и Черкову А.Г. (ПЭМ), сотруднику ИХБФМ СО РАН к.х.н. Пышной И.А. (измерения  $\xi$ -потенциалов), а также сотруднику ИХТТ УроРАН к.х.н. Еняшину А.Н. (квантово-химические расчеты) за помощь в проведении экспериментов по физико-химической характеристике и исследованию свойств.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Опаловский А.А., Федоров В.Е., Халькогениды молибдена // Успехи химии – 1966. – Т. 35, №. 3. – С. 427-459.
2. Wilson J.A., Yoffe A.D., The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties // Adv. Phys. – 1969. – V. 18, No. 73. – P. 193-335.
3. Marseglia E.A., Transition metal dichalcogenides and their intercalates // Int. Rev. Phys. Chem. – 1983. – V. 3, No. 2. – P. 177-216.
4. Федоров В.Е., Халькогениды переходных тугоплавких металлов. Квазиодномерные соединения // Наука. Сиб. отд-ние. – 1988 – Новосибирск. 218с.
5. Podberezskaya N.V., Magarill S.A., Pervukhina N.V., Borisov S.V., Crystal chemistry of dichalcogenides  $MX_2$  // J. Struct. Chem. – 2001. – V. 42, No. 4. – P. 654-681.
6. Chhowalla M., Shin H.S., Eda G., Li L.-J., Loh K.P., Zhang H., The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets // Nat. Chem. – 2013. – V. 5, No. 4. – P. 263-275.
7. He Z., Que W., Molybdenum disulfide nanomaterials: Structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction // Appl. Mater. Today – 2016. – V. 3. – P. 23-56.
8. Rao C.N.R., Nag A., Inorganic analogues of graphene // Eur. J. Inorg. Chem. – 2010. – V. 2010, No. 27. – P. 4244-4250.
9. Xu M., Liang T., Shi M., Chen H., Graphene-like two-dimensional materials // Chem. Rev. – 2013. – V. 113, No. 5. – P. 3766-3798.
10. Huang X., Zeng Z., Zhang H., Metal dichalcogenide nanosheets: preparation, properties and applications // Chem. Soc. Rev. – 2013. – V. 42, No. 5. – P. 1934-1946.
11. Butler S.Z., Hollen S.M., Cao L., Cui Y., Gupta J.A., Gutiérrez H.R., Heinz T.F., Hong S.S., Huang J., Ismach A.F., Johnston-Halperin E., Kuno M., Plashnitsa V.V., Robinson R.D., Ruoff R.S., Salahuddin S., Shan J., Shi L., Spencer M.G., Terrones M., Windl W., Goldberger J.E., Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene // ACS Nano – 2013. – V. 7, No. 4. – P. 2898-2926.
12. Balendhran S., Walia S., Nili H., Ou J.Z., Zhuiykov S., Kaner R.B., Sriram S., Bhaskaran M., Kalantar-zadeh K., Two-dimensional molybdenum trioxide and dichalcogenides // Adv. Funct. Mater. – 2013. – V. 23, No. 32. – P. 3952–3970.
13. Mohl M., Rautio A.R., Asres G.A., Wasala M., Patil P.D., Talapatra S., Kordas K., 2D tungsten chalcogenides: synthesis, properties and applications // Adv. Mater. Interfaces – 2020. – V. 7, No. 13. – P. 2000002.

14. Artemkina S.B., Podlipskaya T.Y., Bulavchenko A.I., Komonov A.I., Mironov Y.V., Fedorov V.E., Preparation and characterization of colloidal dispersions of layered niobium chalcogenides // *Colloids Surf. A* – 2014. – V. 461. – P. 30-39.
15. Fedorov V.E., Artemkina S.B., Grayfer E.D., Naumov N.G., Mironov Y.V., Bulavchenko A.I., Zaikovskii V.I., Antonova I.V., Komonov A.I., Medvedev M.V., Colloidal solutions of niobium trisulfide and niobium triselenide // *J. Mater. Chem. C* – 2014. – V. 2, No. 28. – P. 5479-5486.
16. Romanenko A.I., Fedorov V.E., Artemkina S.B., Anikeeva O.B., Poltarak P.A., Temperature dependences of transport properties of films, bulk samples of nanocrystals, and single crystals of niobium triselenide // *Phys. Solid State* – 2015. – V. 57, No. 9. – P. 1850-1854.
17. Poltarak P.A., Artemkina S.B., Bulavchenko A.I., Podlipskaya T.Y., Fedorov V.E., Colloidal dispersions of tantalum trisulfide: syntheses and characteristics // *Russ. Chem. Bull.* – 2015. – V. 64, No. 8. – P. 1850-1856.
18. Poltarak P., Poltarak A., Artemkina S., Podlipskaya T., Asanov I., Fedorov V., ZrS<sub>3</sub>: from crystalline samples to colloid dispersions // *Colloids Surf. A* – 2019. – V. 579. – P. 123667.
19. Pomelova T.A., Muraveva V.K., Podlipskaya T.Y., Khandarkhaeva S.E., Nebogatikova N.A., Yushina I.V., Gatapova E.Y., Cordier S., Naumov N.G., Access to lanthanoid telluride nanoparticles: Liquid exfoliation of LnTe<sub>3</sub> (Ln = La, Ho) // *Mater. Sci. Eng. B* – 2018. – V. 228. – P. 261-266.
20. Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F., Booth T.J., Khotkevich V.V., Morozov S.V., Geim A.K., Two-dimensional atomic crystals // *Proc. Natl. Ac. Sci. USA* – 2005. – V. 102, No. 30. – P. 10451-10453.
21. Coleman J.N., Lotya M., O'Neill A., Bergin S.D., King P.J., Khan U., Young K., Gaucher A., De S., Smith R.J., Shvets I.V., Arora S.K., Stanton G., Kim H.-Y., Lee K., Kim G.T., Duesberg G.S., Hallam T., Boland J.J., Wang J.J., Donegan J.F., Grunlan J.C., Moriarty G., Shmeliov A., Nicholls R.J., Perkins J.M., Grievson E.M., Theuwissen K., McComb D.W., Nellist P.D., Nicolosi V., Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials // *Science* – 2011. – V. 331, No. 6017. – P. 568-571.
22. Nicolosi V., Chhowalla M., Kanatzidis M.G., Strano M.S., Coleman J.N., Liquid exfoliation of layered materials // *Science* – 2013. – V. 340, No. 6139. – P. 1226419.
23. Funaki K., Tezuka K., Shan Y.J., Liquid-phase exfoliation of ultrathin layered transition metal dichalcogenide nanosheets composed of solid-solution Mo<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>S<sub>2</sub> // *Phys. Status Solidi A* – 2014. – V. 211, No. 4. – P. 901-904.
24. Kuznetsov V.A., Berdinsky A.S., Ledneva A.Y., Artemkina S.B., Tarasenko M.S., Fedorov V.E., Film Mo<sub>0.95</sub>Re<sub>0.05</sub>S<sub>2</sub> as a strain-sensing element // *Sens. Actuator A Phys.* – 2015. – V. 226. – P. 5-10.

25. Pomelova T.A., Podlipskaya T.Y., Kuratieva N.V., Cherkov A.G., Nebogatikova N.A., Ryzhikov M.R., Huguenot A., Gautier R., Naumov N.G., Synthesis, crystal structure, and liquid exfoliation of layered lanthanide sulfides  $KLn_2CuS_6$  ( $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm$ ) // *Inorg. Chem.* – 2018. – V. 57, No. 21. – P. 13594-13605.
26. Pomelova T.A., Khandarkhaeva S.E., Podlipskaya T.Y., Naumov N.G., Top-down synthesis and characterization of exfoliated layered  $KLnS_2$  ( $Ln = La, Ce, Gd, Yb, Lu$ ) nanosheets, their colloidal dispersions and films // *Colloids Surf. A* – 2016. – V. 504. – P. 298-304.
27. Sun G., Wei Z.X., Chen N., Chen G., Wang C.Z., Du F., Quasi-1D  $TiS_3$ : a potential anode for high-performance sodium-ion storage // *Chem. Eng. J.* – 2020. – V. 388. – P. 124305.
28. Romanenko A.I., Rakhmenkulov F.S., Kuropyatnik I.N., Fedorov V.E., Mishchenko A.V., Electrical-resistance of the Mo-chain compound  $Mo_2S_3$  in equilibrium and non-equilibrium states // *Phys. Status Solidi A* – 1984. – V. 84, No. 2. – P. K165-K167.
29. Wang M., Ju P., Li W., Zhao Y., Han X.,  $Ag_2S$  nanoparticle-decorated  $MoS_2$  for enhanced electrocatalytic and photoelectrocatalytic activity in water splitting // *Dalton Trans.* – 2017. – V. 46, No. 2. – P. 483-490.
30. Frolov A.V., Orlov A.P., Sinchenko A.A., Monceau P., Charge density wave sliding driven by an interplay of conventional and Hall voltages in  $NbSe_3$  microbridges // *Phys. Rev. B* – 2019. – V. 100, No. 24. – P. 245126.
31. Pokrovskii V.Y., Zytsev S.G., Nikitin M.V., Gorlova I.G., Nasretdinova V.F., Zaitsev-Zotov S.V., High-frequency, 'quantum' and electromechanical effects in quasi-one-dimensional charge density wave conductors // *Phys.-Uspekhi* – 2013. – V. 56, No. 1. – P. 29-48.
32. Onuki Y., Inada R., Tanuma S., Yamanaka S., Kamimura H., Electrochemical characteristics of transition-metal trichalcogenides in the secondary lithium battery // *Solid State Ion.* – 1983. – V. 11, No. 3. – P. 195-201.
33. Grayfer E.D., Pazhetnov E.M., Kozlova M.N., Artemkina S.B., Fedorov V.E., Anionic redox chemistry in polysulfide electrode materials for rechargeable batteries // *ChemSusChem* – 2017. – V. 10, No. 24. – P. 4805-4811.
34. Murphy D.W., Trumbore F.A., Metal chalcogenides as reversible electrodes in non-aqueous lithium batteries // *J. Cryst. Growth* – 1977. – V. 39, No. 1. – P. 185-199.
35. Muratov D.S., Vanyushin V.O., Vorobeva N.S., Jukova P., Lipatov A., Kolesnikov E.A., Karpenkov D., Kuznetsov D.V., Sinitskii A., Synthesis and exfoliation of quasi-1D  $(Zr,Ti)S_3$  solid solutions for device measurements // *J. Alloys Compd.* – 2020. – V. 815. – P. 152316.
36. Xiong W.W., Chen J.Q., Wu X.C., Zhu J.J., Visible light detectors based on individual  $ZrSe_3$  and  $HfSe_3$  nanobelts // *J. Mater. Chem. C* – 2015. – V. 3, No. 9. – P. 1929-1934.

37. Island J.O., Buscema M., Barawi M., Clamagirand J.M., Ares J.R., Sanchez C., Ferrer I.J., Steele G.A., van der Zant H.S.J., Castellanos-Gomez A., Ultrahigh photoresponse of few-layer TiS<sub>3</sub> nanoribbon transistors // *Adv. Opt. Mater.* – 2014. – V. 2, No. 7. – P. 641-645.
38. Wu W.D., Wang Y.X., Niu Y.Y., Wang P.F., Chen M., Sun J.L., Wang N.L., Wu D., Zhao Z.R., Thermal localization enhanced fast photothermoelectric response in a quasi-one-dimensional flexible NbS<sub>3</sub> photodetector // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2020. – V. 12, No. 12. – P. 14165-14173.
39. Flores E., Ares J.R., Sanchez C., Ferrer I.J., Ternary transition titanium-niobium trisulfide as photoanode for assisted water splitting // *Catal. Today* – 2019. – V. 321. – P. 107-112.
40. Lipatov A., Loes M.J., Lu H.D., Dai J., Patoka P., Vorobeveva N.S., Muratov D.S., Ulrich G., Kastner B., Hoehl A., Ulm G., Zeng X.C., Ruhl E., Gruverman A., Dowben P.A., Sinitskii A., Quasi-1D TiS<sub>3</sub> nanoribbons: Mechanical exfoliation and thickness-dependent Raman spectroscopy // *ACS Nano* – 2018. – V. 12, No. 12. – P. 12713-12720.
41. Pedersen B., Unit cell and space group of VS<sub>4</sub> // *Acta Chem. Scand.* – 1959. – V. 13. – P. 1050.
42. Dong Y.F., Du X.Q., Liang P., Man X.L., One-pot solvothermal method to fabricate 1D-VS<sub>4</sub> nanowires as anode materials for lithium ion batteries // *Inorg. Chem. Commun.* – 2020. – V. 115. – P. 107883.
43. Wang S.Z., Chen H.Y., Liao J.X., Sun Q., Zhao F.P., Luo J., Lin X.T., Niu X.B., Wu M.Q., Li R.Y., Sun X.L., Efficient trapping and catalytic conversion of polysulfides by VS<sub>4</sub> nanosites for Li-S batteries // *ACS Energy Lett.* – 2019. – V. 4, No. 3. – P. 755-762.
44. Cai R.Q., Zhang B.G., Shi J.X., Li M., He Z., Rapid photocatalytic decolorization of methyl orange under visible light using VS<sub>4</sub>/carbon powder nanocomposites // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2017. – V. 5, No. 9. – P. 7690-7699.
45. Lui G., Jiang G.P., Duan A.S., Broughton J., Zhang J., Fowler M.W., Yu A.P., Synthesis and characterization of template-free VS<sub>4</sub> nanostructured materials with potential application in photocatalysis // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2015. – V. 54, No. 10. – P. 2682-2689.
46. Xu X., Jeong S., Rout C.S., Oh P., Ko M., Kim H., Kim M.G., Cao R., Shin H.S., Cho J., Lithium reaction mechanism and high rate capability of VS<sub>4</sub>-graphene nanocomposite as an anode material for lithium batteries // *J. Mater. Chem. A* – 2014. – V. 2, No. 28. – P. 10847-10853.
47. Guo W.W., Wu D.F., Facile synthesis of VS<sub>4</sub>/graphene nanocomposites and their visible-light-driven photocatalytic water splitting activities // *Int. J. Hydrog. Energy* – 2014. – V. 39, No. 30. – P. 16832-16840.
48. Allmann I.B., Kutoglu A., Roesch H., Hellner E., Die Kristallstruktur des Patronits V(S<sub>2</sub>)<sub>2</sub> // *Sci. Nat.* – 1964. – V. 51. – P. 263-264.

49. Kutoglu A., Neues R.A., Strukturverfeinerung des Patronits,  $V(S_2)_2$  // Neues Jahrb. für Mineral. Monatshefte – 1972. – P. 339-345.
50. Smith J.F., S-V (sulfur-vanadium) // Binary alloy phase diagrams – 1990. – V. 2. – P. 3292–3295.
51. Bensalem A., Schleich D.M., Low-temperature synthesis of vanadium sulfides // Inorg. Chem. – 1991. – V. 30, No. 9. – P. 2052-2055.
52. Zhang B.G., Zou S.Q., Cai R.Q., Li M., He Z., Highly-efficient photocatalytic disinfection of Escherichia coli under visible light using carbon supported Vanadium Tetrasulfide nanocomposites // Appl. Catal. B Environ. – 2018. – V. 224. – P. 383-393.
53. Rout C.S., Kim B.H., Xu X., Yang J., Jeong H.Y., Odkhuu D., Park N., Cho J., Shin H.S., Synthesis and characterization of patronite form of vanadium sulfide on graphitic layer // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – V. 135, No. 23. – P. 8720-8725.
54. Mohan P., Yang J., Jena A., Shin H.S.,  $VS_2/rGO$  hybrid nanosheets prepared by annealing of  $VS_4/rGO$  // J. Solid State Chem. – 2015. – V. 224. – P. 82-87.
55. Chen C., Wang Y., Zhang D., Peroxidase-like activity of vanadium tetrasulfide submicrospheres and its application to the colorimetric detection of hydrogen peroxide and L-cysteine // Microchim. Acta – 2019. – V. 186, No. 12. – P. 784.
56. Britto S., Leskes M., Hua X., Hebert C.A., Shin H.S., Clarke S., Borkiewicz O., Chapman K.W., Seshadri R., Cho J., Grey C.P., Multiple redox modes in the reversible lithiation of high-capacity, peierls-distorted vanadium sulfide // J. Am. Chem. Soc. – 2015. – V. 137, No. 26. – P. 8499-8508.
57. Sun R.M., Wei Q.L., Li Q.D., Luo W., An Q.Y., Sheng J.Z., Wang D., Chen W., Mai L.Q., Vanadium sulfide on reduced graphene oxide layer as a promising anode for sodium ion battery // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2015. – V. 7, No. 37. – P. 20902-20908.
58. Fagerquist R.L., Kirby R.D., Metastable conduction states in  $Mo_2S_3$  - pulse conductivity and thermoelectric-power // Phys. Rev. B – 1988. – V. 38, No. 6. – P. 3973-3985.
59. Hu R.W., Lauritch-Kullas K., O'Brian J., Mitrovic V.F., Petrovic C., Anisotropy of electrical transport and superconductivity in metal chains of  $Nb_2Se_3$  // Phys. Rev. B – 2007. – V. 75, No. 6. – P. 064517.
60. Shembel E., Apostolova R., Kirsanova I., Tsyachny V., Electrolytic molybdenum sulfides for thin-layer lithium power sources // J. Solid State Electrochem. – 2008. – V. 12, No. 9. – P. 1151-1157.
61. Zhong Y., Zhang Y., Zhang G.X., Li R.Y., Sun X.L., Site-controlled synthesis and mechanism of three-dimensional  $Mo_2S_3$  flowers // Appl. Surf. Sci. – 2012. – V. 263. – P. 410-415.

62. Che R.C., Bai N., Peng L.M., Structure and growth of monoclinic Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanorods // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V. 83, No. 17. – P. 3561-3563.
63. Sun D.Z., Lu W.H., Le D., Ma Q., Aminpour M., Ortigoza M.A., Bobek S., Mann J., Wyrick J., Rahman T.S., Bartels L., An MoS<sub>x</sub> structure with high affinity for adsorbate interaction // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V. 51, No. 41. – P. 10284-10288.
64. Калихман В.Л., Уманский Я.С., Халькогениды переходных металлов со слоистой структурой и особенности заполнения их бриллюэновой зоны // *Успехи физ. наук* – 1972. – Т. 108, №. 3. – С. 503-528.
65. Голубь А.С., Зубавичус Я.В., Словохотов Ю.Л., Новиков Ю.Н., Монослоевые дисперсии дихалькогенидов переходных металлов в синтезе интеркаляционных соединений // *Успехи химии* – 2003. – Т. 72, №. 2. – С. 138-158.
66. Splendiani A., Sun L., Zhang Y., Li T., Kim J., Chim C.-Y., Galli G., Wang F., Emerging photoluminescence in monolayer MoS<sub>2</sub> // *Nano Lett.* – 2010. – V. 10, No. 4. – P. 1271-1275.
67. Eda G., Yamaguchi H., Voiry D., Fujita T., Chen M., Chhowalla M., Photoluminescence from chemically exfoliated MoS<sub>2</sub> // *Nano Lett.* – 2011. – V. 11, No. 12. – P. 5111-5116.
68. Zhou K., Zhu Y., Yang X., Zhou J., Li C., Demonstration of photoluminescence and metal-enhanced fluorescence of exfoliated MoS<sub>2</sub> // *ChemPhysChem* – 2012. – V. 13, No. 3. – P. 699-702.
69. Stengl V., Henych J., Strongly luminescent monolayered MoS<sub>2</sub> prepared by effective ultrasound exfoliation // *Nanoscale* – 2013. – V. 5, No. 8. – P. 3387-3394.
70. Chakraborty B., Matte H.S.S.R., Sood A.K., Rao C.N.R., Layer-dependent resonant Raman scattering of a few layer MoS<sub>2</sub> // *J. Raman Spectrosc.* – 2013. – V. 44, No. 1. – P. 92-96.
71. Zeng Z., Yin Z., Huang X., Li H., He Q., Lu G., Boey F., Zhang H., Single-layer semiconducting nanosheets: high-yield preparation and device fabrication // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – V. 50, No. 47. – P. 11093-11097.
72. Lee K., Kim H.-Y., Lotya M., Coleman J.N., Kim G.-T., Duesberg G.S., Electrical characteristics of molybdenum disulfide flakes produced by liquid exfoliation // *Adv. Mater.* – 2011. – V. 23, No. 36. – P. 4178-4182.
73. Pachauri V., Kern K., Balasubramanian K., Chemically exfoliated large-area two-dimensional flakes of molybdenum disulfide for device applications // *APL Mater.* – 2013. – V. 1, No. 3. – P. 032102-1-032102-9.
74. Yu X., Prévot M.S., Sivula K., Multiflake thin film electronic devices of solution processed 2D MoS<sub>2</sub> enabled by sonopolymer assisted exfoliation and surface modification // *Chem. Mater.* – 2014. – V. 26, No. 20. – P. 5892-5899.

75. Liu J., Zeng Z., Cao X., Lu G., Wang L.-H., Fan Q.-L., Huang W., Zhang H., Preparation of MoS<sub>2</sub>-polyvinylpyrrolidone nanocomposites for flexible nonvolatile rewritable memory devices with reduced graphene oxide electrodes // *Small* – 2012. – V. 8, No. 22. – P. 3517-3522.
76. Zeng Z., Sun T., Zhu J., Huang X., Yin Z., Lu G., Fan Z., Yan Q., Hng H.H., Zhang H., An effective method for the fabrication of few-layer-thick inorganic nanosheets // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V. 51, No. 36. – P. 9052-9056.
77. Smith R.J., King P.J., Lotya M., Wirtz C., Khan U., De S., O'Neill A., Duesberg G.S., Grunlan J.C., Moriarty G., Chen J., Wang J., Minett A.I., Nicolosi V., Coleman J.N., Large-scale exfoliation of inorganic layered compounds in aqueous surfactant solutions // *Adv. Mater.* – 2011. – V. 23, No. 34. – P. 3944-3948.
78. Bhandavat R., David L., Singh G., Synthesis of surface-functionalized WS<sub>2</sub> nanosheets and performance as Li-Ion battery anodes // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2012. – V. 3, No. 11. – P. 1523-1530.
79. Yun J.-M., Noh Y.-J., Lee C.-H., Na S.-I., Lee S., Jo S.M., Joh H.-I., Kim D.-Y., Exfoliated and partially oxidized MoS<sub>2</sub> nanosheets by one-pot reaction for efficient and stable organic solar cells // *Small* – 2014. – V. 10, No. 12. – P. 2319-2324.
80. Guan G., Zhang S., Liu S., Cai Y., Low M., Teng C.P., Phang I.Y., Cheng Y., Duei K.L., Srinivasan B.M., Zheng Y., Zhang Y.-W., Han M.-Y., Protein induces layer-by-layer exfoliation of transition metal dichalcogenides // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137, No. 19. – P. 6152-6155.
81. Yao Y., Lin Z., Li Z., Song X., Moon K.-S., Wong C.-p., Large-scale production of two-dimensional nanosheets // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22, No. 27. – P. 13494-13499.
82. Yao Y., Tolentino L., Yang Z., Song X., Zhang W., Chen Y., Wong C.-p., High-concentration aqueous dispersions of MoS<sub>2</sub> // *Adv. Funct. Mater.* – 2013. – V. 23, No. 28. – P. 3577–3583.
83. Kim J.-S., Yoo H.-W., Choi H.O., Jung H.-T., Tunable volatile organic compounds sensor by using thiolated ligand conjugation on MoS<sub>2</sub> // *Nano Lett.* – 2014. – V. 14, No. 10. – P. 5941-5947.
84. Zhang S.-L., Choi H.-H., Yue H.-Y., Yang W.-C., Controlled exfoliation of molybdenum disulfide for developing thin film humidity sensor // *Curr. Appl. Phys.* – 2014. – V. 14, No. 3. – P. 264-268.
85. Voiry D., Yamaguchi H., Li J., Silva R., Alves D.C.B., Fujita T., Chen M., Asefa T., Shenoy V.B., Eda G., Chhowalla M., Enhanced catalytic activity in strained chemically exfoliated WS<sub>2</sub> nanosheets for hydrogen evolution // *Nat. Mater.* – 2013. – V. 12, No. 9. – P. 850-855.

86. Varrla E., Backes C., Paton K.R., Harvey A., Gholamvand Z., McCauley J., Coleman J.N., Large-scale production of size-controlled MoS<sub>2</sub> nanosheets by shear exfoliation // *Chem. Mater.* – 2015. – V. 27, No. 3. – P. 1129-1139.
87. Voiry D., Salehi M., Silva R., Fujita T., Chen M., Asefa T., Shenoy V.B., Eda G., Chhowalla M., Conducting MoS<sub>2</sub> nanosheets as catalysts for hydrogen evolution reaction // *Nano Lett.* – 2013. – V. 13, No. 12. – P. 6222-6227.
88. Zhao X., Ma X., Sun J., Li D., Yang X., Enhanced catalytic activities of surfactant-assisted exfoliated WS<sub>2</sub> nanodots for hydrogen evolution // *ACS Nano* – 2016. – V. 10, No. 2. – P. 2159-2166.
89. Shen J., Pei Y., Dong P., Ji J., Cui Z., Yuan J., Baines R., Ajayan P.M., Ye M., Layer-by-layer self-assembly of polyelectrolyte functionalized MoS<sub>2</sub> nanosheets // *Nanoscale* – 2016. – V. 8, No. 18. – P. 9641-9647.
90. Tan S.M., Sofer Z., Luxa J., Pumera M., Aromatic-exfoliated transition metal dichalcogenides: implications for inherent electrochemistry and hydrogen evolution // *ACS Catal.* – 2016. – V. 6, No. 7. – P. 4594-4607.
91. Gholamvand Z., McAteer D., Backes C., McEvoy N., Harvey A., Berner N.C., Hanlon D., Bradley C., Godwin I., Rovetta A., Lyons M.E.G., Duesberg G.S., Coleman J.N., Comparison of liquid exfoliated transition metal dichalcogenides reveals MoSe<sub>2</sub> to be the most effective hydrogen evolution catalyst // *Nanoscale* – 2016. – V. 8, No. 10. – P. 5737-5749.
92. Lukowski M.A., Daniel A.S., Meng F., Forticaux A., Li L., Jin S., Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic MoS<sub>2</sub> nanosheets // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135, No. 28. – P. 10274-10277.
93. Lukowski M.A., Daniel A.S., English C.R., Meng F., Forticaux A., Hamers R.J., Jin S., Highly active hydrogen evolution catalysis from metallic WS<sub>2</sub> nanosheets // *Energy Environ. Sci.* – 2014. – V. 7, No. 8. – P. 2608-2613.
94. Eng A.Y.S., Ambrosi A., Sofer Z., Šimek P., Pumera M., Electrochemistry of transition metal dichalcogenides: strong dependence on the metal-to-chalcogen composition and exfoliation method // *ACS Nano* – 2014. – V. 8, No. 12. – P. 12185-12198.
95. Wang Y., Carey B.J., Zhang W., Chrimes A.F., Chen L., Kalantar-zadeh K., Ou J.Z., Daeneke T., Intercalated 2D MoS<sub>2</sub> utilizing a simulated sun assisted process: Reducing the HER overpotential // *J. Phys. Chem. C* – 2016. – V. 120, No. 4. – P. 2447-2455.
96. Wu J., Liu M., Chatterjee K., Hackenberg K.P., Shen J., Zou X., Yan Y., Gu J., Yang Y., Lou J., Ajayan P.M., Exfoliated 2D transition metal disulfides for enhanced electrocatalysis of oxygen evolution reaction in acidic medium // *Adv. Mater. Interfaces* – 2016. – V. 3, No. 9. – P. 1500669.



97. Tye C.T., Smith K.J., Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over exfoliated MoS<sub>2</sub> catalyst // *Catal. Today* – 2006. – V. 116, No. 4. – P. 461-468.
98. Yang Y.Q., Tye C.T., Smith K.J., Influence of MoS<sub>2</sub> catalyst morphology on the hydrodeoxygenation of phenols // *Catal. Commun.* – 2008. – V. 9, No. 6. – P. 1364-1368.
99. Liu G., Ma H., Teixeira I., Sun Z., Xia Q., Hong X., Tsang S.C.E., Hydrazine-assisted liquid exfoliation of MoS<sub>2</sub> for catalytic hydrodeoxygenation of 4-methylphenol // *Chem. Eur. J.* – 2016. – V. 22, No. 9. – P. 2910-2914.
100. Quinn M.D.J., Ho N.H., Notley S.M., Aqueous dispersions of exfoliated molybdenum disulfide for use in visible-light photocatalysis // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2013. – V. 5, No. 23. – P. 12751-12756.
101. Qi Y., Xu Q., Wang Y., Yan B., Ren Y., Chen Z., CO<sub>2</sub>-induced phase engineering: Protocol for enhanced photoelectrocatalytic performance of 2D MoS<sub>2</sub> nanosheets // *ACS Nano* – 2016. – V. 10, No. 2. – P. 2903-2909.
102. Zeng Z., Tan C., Huang X., Bao S., Zhang H., Growth of noble metal nanoparticles on single-layer TiS<sub>2</sub> and TaS<sub>2</sub> nanosheets for hydrogen evolution reaction // *Energy Environ. Sci.* – 2014. – V. 7, No. 2. – P. 797-803.
103. Cheng Z., He B., Zhou L., A general one-step approach for in situ decoration of MoS<sub>2</sub> nanosheets with inorganic nanoparticles // *J. Mater. Chem. A* – 2015. – V. 3, No. 3. – P. 1042-1048.
104. Ravula S., Essner J.B., Baker G.A., Kitchen-inspired nanochemistry: dispersion, exfoliation, and hybridization of functional MoS<sub>2</sub> nanosheets using culinary hydrocolloids // *ChemNanoMat* – 2015. – V. 1, No. 3. – P. 167-177.
105. Li X., Wang W., Zhang L., Jiang D., Zheng Y., Water-exfoliated MoS<sub>2</sub> catalyst with enhanced photoelectrochemical activities // *Catal. Commun.* – 2015. – V. 70. – P. 53-57.
106. Bang G.S., Cho S., Son N., Shim G.W., Cho B.-K., Choi S.-Y., DNA-assisted exfoliation of tungsten dichalcogenides and their antibacterial effect // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2016. – V. 8, No. 3. – P. 1943-1950.
107. Fan J., Li Y., Nguyen H.N., Yao Y., Rodrigues D.F., Toxicity of exfoliated-MoS<sub>2</sub> and annealed exfoliated-MoS<sub>2</sub> towards planktonic cells, biofilms, and mammalian cells in the presence of electron donor // *Environ. Sci. Nano* – 2015. – V. 2, No. 4. – P. 370-379.
108. Kalantar-zadeh K., Ou J.Z., Daeneke T., Strano M.S., Pumera M., Gras S.L., Two-dimensional transition metal dichalcogenides in biosystems // *Adv. Funct. Mater.* – 2015. – V. 25, No. 32. – P. 5086-5099.
109. Li Z., Wong S.L., Functionalization of 2D transition metal dichalcogenides for biomedical applications // *Mater. Sci. Eng. C* – 2016. – V. 70. – P. 1095-1106.

110. Kalantar-zadeh K., Ou J.Z., Biosensors based on two-dimensional MoS<sub>2</sub> // ACS Sensors – 2016. – V. 1, No. 1. – P. 5-16.
111. Grayfer E.D., Kozlova M.N., Fedorov V.E., Colloidal 2D nanosheets of MoS<sub>2</sub> and other transition metal dichalcogenides through liquid-phase exfoliation // Adv. Colloid Interface Sci. – 2017. – V. 245. – P. 40-61.
112. Ramakrishna Matte H.S.S., Gomathi A., Manna A.K., Late D.J., Datta R., Pati S.K., Rao C.N.R., MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> analogues of graphene // Angew. Chem. Int. Ed. – 2010. – V. 49, No. 24. – P. 4059-4062.
113. Han J.H., Lee S., Cheon J., Synthesis and structural transformations of colloidal 2D layered metal chalcogenide nanocrystals // Chem. Soc. Rev. – 2013. – V. 42, No. 7. – P. 2581-2591.
114. Whittingham M.S., Chemistry of intercalation compounds: metal guests in chalcogenide hosts // Prog. Solid State Chem. – 1978. – V. 12, No. 1. – P. 41-99.
115. Benavente E., Santa Ana M.A., Mendizabal F., Gonzalez G., Intercalation chemistry of molybdenum disulfide // Coord. Chem. Rev. – 2002. – V. 224, No. 1-2. – P. 87-109.
116. Dines M.B., Intercalation in layered compounds // J. Chem. Educ. – 1974. – V. 51, No. 4. – P. 221.
117. Backes C., Abdelkader A.M., Alonso C., Andrieux-Ledier A., Arenal R., Azpeitia J., Balakrishnan N., Banszerus L., Barjon J., Bartali R., Bellani S., Berger C., Berger R., Ortega M.M.B., Bernard C., Beton P.H., Beyer A., Bianco A., Boggild P., Bonaccorso F., Barin G.B., Botas C., Bueno R.A., Carriazo D., Castellanos-Gomez A., Christian M., Ciesielski A., Ciuk T., Cole M.T., Coleman J., Coletti C., Crema L., Cun H.Y., Dasler D., De Fazio D., Diez N., Drieschner S., Duesberg G.S., Fasel R., Feng X.L., Fina A., Forti S., Galiotis C., Garberoglio G., Garcia J.M., Garrido J.A., Gibertini M., Golzhauser A., Gomez J., Greber T., Hauke F., Hemmi A., Hernandez-Rodriguez I., Hirsch A., Hodge S.A., Huttel Y., Jepsen P.U., Jimenez I., Kaiser U., Kaplas T., Kim H., Kis A., Papagelis K., Kostarelos K., Krajewska A., Lee K., Li C.F., Lipsanen H., Liscio A., Lohe M.R., Loiseau A., Lombardi L., Lopez M.F., Martin O., Martin C., Martinez L., Martin-Gago J.A., Martinez J.I., Marzari N., Mayoral A., McManus J., Melucci M., Mendez J., Merino C., Merino P., Meyer A.P., Miniussi E., Miseikis V., Mishra N., Morandi V., Munuera C., Munoz R., Nolan H., Ortolani L., Ott A.K., Palacio I., Palermo V., Parthenios J., Pasternak I., Patane A., Prato M., Prevost H., Prudkovskiy V., Pugno N., Rojo T., Rossi A., Ruffieux P., Samori P., Schue L., Setijadi E., Seyller T., Speranza G., Stampfer C., Stenger I., Strupinski W., Svirko Y., Taioli S., Teo K.B.K., Testi M., Tomarchio F., Tortello M., Treossi E., Turchanin A., Vazquez E., Villaro E., Whelan P.R., Xia Z.Y., Yakimova R., Yang S., Yazdi G.R., Yim C., Yoon D., Zhang X.H., Zhuang X.D., Colombo L., Ferrari A.C., Garcia-Hernandez

- M., Production and processing of graphene and related materials // *2D Mater.* – 2020. – V. 7, No. 2. – P. 022001.
118. Dines M.B., Lithium intercalation via n-butyllithium of the layered transition metal dichalcogenides // *Mater. Res. Bull.* – 1975. – V. 10, No. 4. – P. 287-291.
  119. Joensen P., Frindt R.F., Morrison S.R., Single-layer MoS<sub>2</sub> // *Mater. Res. Bull.* – 1986. – V. 21, No. 4. – P. 457-461.
  120. Yang D., Sandoval S.J., Divigalpitiya W.M.R., Irwin J.C., Frindt R.F., Structure of single-molecular-layer MoS<sub>2</sub> // *Phys. Rev. B* – 1991. – V. 43, No. 14. – P. 12053-12056.
  121. Yang D., Frindt R.F., Li-intercalation and exfoliation of WS<sub>2</sub> // *J. Phys. Chem. Solids* – 1996. – V. 57, No. 6–8. – P. 1113-1116.
  122. Gordon R.A., Yang D., Crozier E.D., Jiang D.T., Frindt R.F., Structures of exfoliated single layers of WS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, and MoSe<sub>2</sub> in aqueous suspension // *Phys. Rev. B* – 2002. – V. 65, No. 12. – P. 125407.
  123. Golub A.S., Protsenko G.A., Gumileva L.V., Buyanovskaya A.G., Novikov Y.N., The formation of intercalation compounds of MoS<sub>2</sub> with cations of alkali metals and alkylammonium from monolayer dispersion of molybdenum disulfide // *Russ. Chem. Bull.* – 1993. – V. 42, No. 4. – P. 632-634.
  124. Golub A.S., Protzenko G.A., Yanovskaya I.M., Lependina O.L., Novikov Y.N., New intercalation compounds of molybdenum disulfide with transition metals, A<sub>z</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>MoS<sub>2</sub> (A = Fe, Co, Ni, Y, La, Er, Th) // *Mendeleev Commun.* – 1993. – V. 3, No. 5. – P. 199-200.
  125. Danot M., Mansot J.L., Golub A.S., Protzenko G.A., Fabritchnyi P.B., Novikov Y.N., Rouxel J., Iron-intercalated molybdenum disulfide obtained from single-layer dispersion // *Mater. Res. Bull.* – 1994. – V. 29, No. 8. – P. 833-841.
  126. Murphy D.W., Di Salvo F.J., Hull G.W., Waszczak J.V., Convenient preparation and physical properties of lithium intercalation compounds of Group 4B and 5B layered transition metal dichalcogenides // *Inorg. Chem.* – 1976. – V. 15, No. 1. – P. 17-21.
  127. Chou S.S., Huang Y.-K., Kim J., Kaehr B., Foley B.M., Lu P., Dykstra C., Hopkins P.E., Brinker C.J., Huang J., Dravid V.P., Controlling the metal to semiconductor transition of MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> in solution // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137, No. 5. – P. 1742-1745.
  128. Zheng J., Zhang H., Dong S., Liu Y., Tai Nai C., Suk Shin H., Young Jeong H., Liu B., Ping Loh K., High yield exfoliation of two-dimensional chalcogenides using sodium naphthalenide // *Nat. Commun.* – 2014. – V. 5. – P. 2995.
  129. Yuwen L., Yu H., Yang X., Zhou J., Zhang Q., Zhang Y., Luo Z., Su S., Wang L., Rapid preparation of single-layer transition metal dichalcogenide nanosheets via ultrasonication enhanced lithium intercalation // *Chem. Commun.* – 2016. – V. 52, No. 3. – P. 529-532.

130. Tsai H.-L., Heising J., Schindler J.L., Kannewurf C.R., Kanatzidis M.G., Exfoliated–restacked phase of WS<sub>2</sub> // *Chem. Mater.* – 1997. – V. 9, No. 4. – P. 879-882.
131. Anto Jeffery A., Nethravathi C., Rajamathi M., Two-dimensional nanosheets and layered hybrids of MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> through exfoliation of ammoniated MS<sub>2</sub> (M= Mo, W) // *J. Phys. Chem. C* – 2014. – V. 118, No. 2. – P. 1386-1396.
132. Chatakondur K., Green M.L.H., Thompson M.E., Suslick K.S., The enhancement of intercalation reactions by ultrasound // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1987. – No. 12. – P. 900-901.
133. Benavente E., González G., Microwave activated lithium intercalation in transition metal sulfides // *Mater. Res. Bull.* – 1997. – V. 32, No. 6. – P. 709-717.
134. Liu Y.D., Ren L., Qi X., Yang L.W., Hao G.L., Li J., Wei X.L., Zhong J.X., Preparation, characterization and photoelectrochemical property of ultrathin MoS<sub>2</sub> nanosheets via hydrothermal intercalation and exfoliation route // *J. Alloys Compd.* – 2013. – V. 571. – P. 37-42.
135. Huang F., Jian J., Wu R., Few-layer thick WS<sub>2</sub> nanosheets produced by intercalation/exfoliation route // *J. Mater. Sci.* – 2016. – V. 51, No. 22. – P. 10160-10165.
136. Lerf A., Schoellhorn R., Solvation reactions of layered ternary sulfides A<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>, A<sub>x</sub>NbS<sub>2</sub>, and A<sub>x</sub>TaS<sub>2</sub> // *Inorg. Chem.* – 1977. – V. 16, No. 11. – P. 2950-2956.
137. Lemmon J.P., Wu J., Oriakhi C., Lerner M.M., Preparation of nanocomposites containing poly(ethylene oxide) and layered solids // *Electrochim. Acta* – 1995. – V. 40, No. 13. – P. 2245-2249.
138. Bissessur R., Xu H., Nanomaterials based on molybdenum diselenide // *Mater. Chem. Phys.* – 2009. – V. 117, No. 2–3. – P. 335-337.
139. Tang Z., Wei Q., Guo B., A generic solvent exchange method to disperse MoS<sub>2</sub> in organic solvents to ease the solution process // *Chem. Commun.* – 2014. – V. 50, No. 30. – P. 3934-3937.
140. Zhu C., Zeng Z., Li H., Li F., Fan C., Zhang H., Single-layer MoS<sub>2</sub>-based nanoprobe for homogeneous detection of biomolecules // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135, No. 16. – P. 5998-6001.
141. Peterson M.W., Nenadovic M.T., Rajh T., Herak R., Micic O.I., Goral J.P., Nozik A.J., Quantized colloids produced by dissolution of layered semiconductors in acetonitrile // *J. Phys. Chem.* – 1988. – V. 92, No. 6. – P. 1400-1402.
142. Paton K.R., Varrla E., Backes C., Smith R.J., Khan U., O'Neill A., Boland C., Lotya M., Istrate O.M., King P., Higgins T., Barwich S., May P., Puczkarski P., Ahmed I., Moebius M., Pettersson H., Long E., Coelho J., O'Brien S.E., McGuire E.K., Sanchez B.M., Duesberg G.S., McEvoy N., Pennycook T.J., Downing C., Crossley A., Nicolosi V., Coleman J.N., Scalable production of

- large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids // *Nat. Mater.* – 2014. – V. 13, No. 6. – P. 624-630.
143. Yuan H., Liu X., Ma L., Gong P., Yang Z., Wang H., Wang J., Yang S., High efficiency shear exfoliation for producing high-quality, few-layered MoS<sub>2</sub> nanosheets in a green ethanol/water system // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6, No. 86. – P. 82763-82773.
144. Shang J., Xue F., Ding E., Efficient exfoliation of molybdenum disulphide nanosheets by a high-pressure homogeniser // *Micro Nano Lett.* – 2015. – V. 10, No. 10. – P. 589-591.
145. Bang J.H., Suslick K.S., Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials // *Adv. Mater.* – 2010. – V. 22, No. 10. – P. 1039-1059.
146. Xu H., Zeiger B.W., Suslick K.S., Sonochemical synthesis of nanomaterials // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42, No. 7. – P. 2555-2567.
147. Ashokkumar M., Lee J., Kentish S., Grieser F., Bubbles in an acoustic field: an overview // *Ultrason. Sonochem.* – 2007. – V. 14, No. 4. – P. 470-475.
148. Sutkar V.S., Gogate P.R., Design aspects of sonochemical reactors: techniques for understanding cavitation activity distribution and effect of operating parameters // *Chem. Eng. J.* – 2009. – V. 155, No. 1–2. – P. 26-36.
149. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д., Сонохимический синтез неорганических материалов // *Успехи химии* – 2007. – Т. 76, № 2. – С. 147-168.
150. Qiao W., Yan S., He X., Song X., Li Z., Zhang X., Zhong W., Du Y., Effects of ultrasonic cavitation intensity on the efficient liquid-exfoliation of MoS<sub>2</sub> nanosheets // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4, No. 92. – P. 50981-50987.
151. Stengl V., Henych J., Slusna M., Ecorchard P., Ultrasound exfoliation of inorganic analogues of graphene // *Nanoscale Res. Lett.* – 2014. – V. 9, No. 1. – P. 167.
152. Han J.T., Jang J.I., Kim H., Hwang J.Y., Yoo H.K., Woo J.S., Choi S., Kim H.Y., Jeong H.J., Jeong S.Y., Baeg K.-J., Cho K., Lee G.-W., Extremely efficient liquid exfoliation and dispersion of layered materials by unusual acoustic cavitation // *Sci. Rep.* – 2014. – V. 4. – P. 5133.
153. Guardia L., Paredes J.I., Rozada R., Villar-Rodil S., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D., Production of aqueous dispersions of inorganic graphene analogues by exfoliation and stabilization with non-ionic surfactants // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4, No. 27. – P. 14115-14127.
154. O'Neill A., Khan U., Coleman J.N., Preparation of high concentration dispersions of exfoliated MoS<sub>2</sub> with increased flake size // *Chem. Mater.* – 2012. – V. 24, No. 12. – P. 2414-2421.
155. Muscuso L., Cravanzola S., Cesano F., Scarano D., Zecchina A., Optical, vibrational, and structural properties of MoS<sub>2</sub> nanoparticles obtained by exfoliation and fragmentation via ultrasound cavitation in isopropyl alcohol // *J. Phys. Chem. C* – 2015. – V. 119, No. 7. – P. 3791-3801.

156. Stengl V., Tolasz J., Popelkova D., Ultrasonic preparation of tungsten disulfide single-layers and quantum dots // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5, No. 109. – P. 89612-89620.
157. Jawaid A., Nepal D., Park K., Jespersen M., Qualley A., Mirau P., Drummy L.F., Vaia R.A., Mechanism for liquid phase exfoliation of MoS<sub>2</sub> // *Chem. Mater.* – 2016. – V. 28, No. 1. – P. 337-348.
158. Cunningham G., Lotya M., Cucinotta C.S., Sanvito S., Bergin S.D., Menzel R., Shaffer M.S.P., Coleman J.N., Solvent exfoliation of transition metal dichalcogenides: dispersibility of exfoliated nanosheets varies only weakly between compounds // *ACS Nano* – 2012. – V. 6, No. 4. – P. 3468-3480.
159. Hughes J.M., Aherne D., Coleman J.N., Generalizing solubility parameter theory to apply to one- and two-dimensional solutes and to incorporate dipolar interactions // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2013. – V. 127, No. 6. – P. 4483-4491.
160. Shen J., Wu J., Wang M., Dong P., Xu J., Li X., Zhang X., Yuan J., Wang X., Ye M., Vajtai R., Lou J., Ajayan P.M., Surface tension components based selection of cosolvents for efficient liquid phase exfoliation of 2D materials // *Small* – 2016. – V. 12, No. 20. – P. 2741-2749.
161. Shen J., He Y., Wu J., Gao C., Keyshar K., Zhang X., Yang Y., Ye M., Vajtai R., Lou J., Liquid phase exfoliation of two-dimensional materials by directly probing and matching surface tension components // *Nano Lett.* – 2015. – V. 15, No. 8. – P. 5449-5454.
162. Zhou K.G., Mao N.N., Wang H.X., Peng Y., Zhang H.L., A mixed-solvent strategy for efficient exfoliation of inorganic graphene analogues // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – V. 50, No. 46. – P. 10839-10842.
163. Halim U., Zheng C.R., Chen Y., Lin Z., Jiang S., Cheng R., Huang Y., Duan X., A rational design of cosolvent exfoliation of layered materials by directly probing liquid–solid interaction // *Nat. Commun.* – 2013. – V. 4. – P. 2213.
164. Manna K., Hsieh C.-Y., Lo S.-C., Li Y.-S., Huang H.-N., Chiang W.-H., Graphene and graphene-analogue nanosheets produced by efficient water-assisted liquid exfoliation of layered materials // *Carbon* – 2016. – V. 105. – P. 551-555.
165. Paredes J.I., Villar-Rodil S., Biomolecule-assisted exfoliation and dispersion of graphene and other two-dimensional materials: a review of recent progress and applications // *Nanoscale* – 2016. – V. 8. – P. 15389-15413.
166. Backes C., Szydłowska B.M., Harvey A., Yuan S., Vega-Mayoral V., Davies B.R., Zhao P.-I., Hanlon D., Santos E.J.G., Katsnelson M.I., Blau W.J., Gadermaier C., Coleman J.N., Production of highly monolayer enriched dispersions of liquid-exfoliated nanosheets by liquid cascade centrifugation // *ACS Nano* – 2016. – V. 10, No. 1. – P. 1589-1601.

167. Howe R.C.T., Woodward R.I., Hu G., Yang Z., Kelleher E.J.R., Hasan T., Surfactant-aided exfoliation of molybdenum disulfide for ultrafast pulse generation through edge-state saturable absorption // *Phys. Status Solidi B* – 2016. – V. 253, No. 5. – P. 911-917.
168. Gupta A., Arunachalam V., Vasudevan S., Water dispersible, positively and negatively charged MoS<sub>2</sub> nanosheets: surface chemistry and the role of surfactant binding // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2015. – V. 6, No. 4. – P. 739-744.
169. Zhang M., Howe R.C.T., Woodward R.I., Kelleher E.J.R., Torrisi F., Hu G., Popov S.V., Taylor J.R., Hasan T., Solution processed MoS<sub>2</sub>-PVA composite for sub-bandgap mode-locking of a wideband tunable ultrafast Er: fiber laser // *Nano Res.* – 2015. – V. 8, No. 5. – P. 1522-1534.
170. Chen X., Boulos R.A., Eggers P.K., Raston C.L., p-Phosphonic acid calix[8]arene assisted exfoliation and stabilization of 2D materials in water // *Chem. Commun.* – 2012. – V. 48, No. 93. – P. 11407-11409.
171. Liu G., Komatsu N., Efficient and scalable production of 2D material dispersions using hexahydroxytriphenylene as a versatile exfoliant and dispersant // *ChemPhysChem* – 2016. – V. 17, No. 11. – P. 1557-1567.
172. Chen Y.-X., Wu C.-W., Kuo T.-Y., Chang Y.-L., Jen M.-H., Chen I.W.P., Large-scale production of large-size atomically thin semiconducting molybdenum dichalcogenide sheets in water and its application for supercapacitor // *Sci. Rep.* – 2016. – V. 6. – P. 26660.
173. Posudievsky O.Y., Khazieieva O.A., Cherepanov V.V., Dovbeshko G.I., Shkavro A.G., Koshechko V.G., Pokhodenko V.D., Improved dispersant-free liquid exfoliation down to the graphene-like state of solvent-free mechanochemically delaminated bulk MoS<sub>2</sub> // *J. Mater. Chem. C* – 2013. – V. 1, No. 39. – P. 6411-6415.
174. May P., Khan U., Hughes J.M., Coleman J.N., Role of solubility parameters in understanding the steric stabilization of exfoliated two-dimensional nanosheets by adsorbed polymers // *J. Phys. Chem. C* – 2012. – V. 116, No. 20. – P. 11393-11400.
175. Bari R., Parviz D., Khabaz F., Klaassen C.D., Metzler S.D., Hansen M.J., Khare R., Green M.J., Liquid phase exfoliation and crumpling of inorganic nanosheets // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V. 17, No. 14. – P. 9383-9393.
176. Lei Z., Zhou Y., Wu P., Simultaneous exfoliation and functionalization of MoSe<sub>2</sub> nanosheets to prepare “smart” nanocomposite hydrogels with tunable dual stimuli-responsive behavior // *Small* – 2016. – V. 12, No. 23. – P. 3112-3118.
177. Notley S.M., High yield production of photoluminescent tungsten disulphide nanoparticles // *J. Colloid Interface Sci.* – 2013. – V. 396. – P. 160-164.

178. Wang T.Y., Zhu H.C., Zhuo J.Q., Zhu Z.W., Papakonstantinou P., Lubarsky G., Lin J., Li M.X., Biosensor based on ultrasmall MoS<sub>2</sub> nanoparticles for electrochemical detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> released by cells at the nanomolar level // *Anal. Chem.* – 2013. – V. 85, No. 21. – P. 10289-10295.
179. Mukherjee S., Maiti R., Midya A., Das S., Ray S.K., Tunable direct bandgap optical transitions in MoS<sub>2</sub> nanocrystals for photonic devices // *ACS Photonics* – 2015. – V. 2, No. 6. – P. 760-768.
180. Kang J., Seo J.W.T., Alducin D., Ponce A., Yacaman M.J., Hersam M.C., Thickness sorting of two-dimensional transition metal dichalcogenides via copolymer-assisted density gradient ultracentrifugation // *Nat. Commun.* – 2014. – V. 5. – P. 5478.
181. Tan C.L., Zhang H., Two-dimensional transition metal dichalcogenide nanosheet-based composites // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – V. 44, No. 9. – P. 2713-2731.
182. Lampeka Y.D., Tsymbal L.V., Nanocomposites of two-dimensional molybdenum and tungsten dichalcogenides with metal particles: preparation and prospects for application // *Theor. Exp. Chem.* – 2015. – V. 51, No. 3. – P. 141-162.
183. He W.J., Huang Y.X., Wu J., Enzyme-free glucose biosensors based on MoS<sub>2</sub> nanocomposites // *Nanoscale Res. Lett.* – 2020. – V. 15, No. 1. – P. 60.
184. Kumar R., Zheng W., Liu X.H., Zhang J., Kumar M., MoS<sub>2</sub>-based nanomaterials for room-temperature gas sensors // *Adv. Mater. Technol.* – 2020. – V. 5, No. 5. – P. 1901062.
185. Patakfalvi R., Diaz D., Santiago-Jacinto P., Rodriguez-Gattorno G., Sato-Berru R., Anchoring of silver nanoparticles on graphite and isomorphous lattices // *J. Phys. Chem. C* – 2007. – V. 111, No. 14. – P. 5331-5336.
186. Zhao J., Zhang Z.C., Yang S.S., Zheng H.L., Li Y.B., Facile synthesis of MoS<sub>2</sub> nanosheet-silver nanoparticles composite for surface enhanced Raman scattering and electrochemical activity // *J. Alloys Compd.* – 2013. – V. 559. – P. 87-91.
187. Matte H.S.S.R., Maitra U., Kumar P., Rao B.G., Pramoda K., Rao C.N.R., Synthesis, characterization, and properties of few-layer metal dichalcogenides and their nanocomposites with noble metal particles, polyaniline, and reduced graphene oxide // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2012. – V. 638, No. 15. – P. 2617-2624.
188. Huang X., Zeng Z., Bao S., Wang M., Qi X., Fan Z., Zhang H., Solution-phase epitaxial growth of noble metal nanostructures on dispersible single-layer molybdenum disulfide nanosheets // *Nat. Commun.* – 2013. – V. 4. – P. 1444.
189. Yuwen L.H., Xu F., Xue B., Luo Z.M., Zhang Q., Bao B.Q., Su S., Weng L.X., Huang W., Wang L.H., General synthesis of noble metal (Au, Ag, Pd, Pt) nanocrystal modified MoS<sub>2</sub> nanosheets and the enhanced catalytic activity of Pd-MoS<sub>2</sub> for methanol oxidation // *Nanoscale* – 2014. – V. 6, No. 11. – P. 5762-5769.



190. Rao B.G., Matte H.S.S.R., Rao C.N.R., Decoration of few-layer graphene-like MoS<sub>2</sub> and MoSe<sub>2</sub> by noble metal nanoparticles // *J. Clust. Sci.* – 2012. – V. 23, No. 3. – P. 929-937.
191. Sreeprasad T.S., Nguyen P., Kim N., Berry V., Controlled, defect-guided, metal-nanoparticle incorporation onto MoS<sub>2</sub> via chemical and microwave routes: electrical, thermal, and structural properties // *Nano Lett.* – 2013. – V. 13, No. 9. – P. 4434-4441.
192. Li J.C., Zheng J., Yu Y.D., Su Z., Zhang L.H., Chen X.J., Facile synthesis of rGO-MoS<sub>2</sub>-Ag nanocomposites with long-term antimicrobial activities // *Nanotechnology* – 2020. – V. 31, No. 12. – P. 125101.
193. Krishnan U., Kaur M., Singh K., Kaur G., Singh P., Kumar M., Kumar A., MoS<sub>2</sub>/Ag nanocomposites for electrochemical sensing and photocatalytic degradation of textile pollutant // *J. Mater. Sci.* – 2019. – V. 30, No. 4. – P. 3711-3721.
194. Shi Y., Huang J.-K., Jin L., Hsu Y.-T., Yu S.F., Li L.-J., Yang H.Y., Selective decoration of Au nanoparticles on monolayer MoS<sub>2</sub> single crystals // *Sci. Rep.* – 2013. – V. 3. – P. 1839.
195. Zhang D.Z., Yang Z.M., Li P., Pang M.S., Xue Q.Z., Flexible self-powered high-performance ammonia sensor based on Au-decorated MoSe<sub>2</sub> nanoflowers driven by single layer MoS<sub>2</sub>-flake piezoelectric nanogenerator // *Nano Energy* – 2019. – V. 65. – P. 103974.
196. Huang K.J., Zhang J.Z., Liu Y.J., Wang L.L., Novel electrochemical sensing platform based on molybdenum disulfide nanosheets-polyaniline composites and Au nanoparticles // *Sens. Actuators B Chem.* – 2014. – V. 194. – P. 303-310.
197. Kim J., Byun S., Smith A.J., Yu J., Huang J.X., Enhanced electrocatalytic properties of transition-metal dichalcogenides sheets by spontaneous gold nanoparticle decoration // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2013. – V. 4, No. 8. – P. 1227-1232.
198. Ke-Jing Huang Y.-J.L., Yan-Ming Liu, Ling-Ling Wang, Molybdenum disulfide nanoflower-chitosan-Au nanoparticles composites based electrochemical sensing platform for bisphenol A determination // *J. Hazard. Mater.* – 2014. – V. 276. – P. 207–215.
199. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy // Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie Minnesota. – 1992 –. 190p.
200. Krumm S., An interactive Windows program for profile fitting and size/strain analysis // *Eur. Powder Diffraction: Epdic Iv, Pts 1 and 2* – 1996. – V. 228. – P. 183-188.
201. Bohren C.F., Huffman D.R., Absorption and scattering of light by small particles // Wiley-Interscience. – 1998 – New-York. 530p.
202. Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., Garcia A., Junquera J., Ordejon P., Sanchez-Portal D., The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2002. – V. 14, No. 11. – P. 2745-2779.

203. Kozlova M.N., Mironov Y.V., Grayfer E.D., Smolentsev A.I., Zaikovskii V.I., Nebogatikova N.A., Podlipskaya T.Y., Fedorov V.E., Synthesis, crystal structure, and colloidal dispersions of vanadium tetrasulfide (VS<sub>4</sub>) // *Chem. Eur. J.* – 2015. – V. 21, No. 12. – P. 4639-4645.
204. Ostrooumov M., Taran Y., Arellano-Jimenez M., Ponce A., Reyes-Gasga J., Colimaite, K<sub>3</sub>VS<sub>4</sub>- a new potassium-vanadium sulfide mineral from the Colima volcano, State of Colima (Mexico) // *Rev. Mex. de Cienc. Geol.* – 2009. – V. 26, No. 3. – P. 600-608.
205. Betancourt P., Marrero S., Pinto-Castilla S., V-Ni-Mo sulfide supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Preparation, characterization and LCO hydrotreating // *Fuel Process. Technol.* – 2013. – V. 114. – P. 21-25.
206. Hryha E., Rutqvist E., Nyborg L., Stoichiometric vanadium oxides studied by XPS // *Surf. Interface Anal.* – 2012. – V. 44, No. 8. – P. 1022-1025.
207. Воюцкий С.С., Курс коллоидной химии // "Химия". – 1964 – Москва. 574с.
208. Kozlova M.N., Enyashin A.N., Grayfer E.D., Kuznetsov V.A., Plyusnin P.E., Nebogatikova N.A., Zaikovskii V.I., Fedorov V.E., A DFT study and experimental evidence of the sonication-induced cleavage of molybdenum sulfide Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> in liquids // *J. Mater. Chem. C* – 2017. – V. 5, No. 26. – P. 6601-6610.
209. Monceau P., Renard M., Richard J., Saintlager M.C., Salva H., Wang Z.Z., Evidence for one-half charge-density-wave wavelength pinning periodicity in peierls conductors // *Phys. Rev. B: Condens. Matter* – 1983. – V. 28, No. 3. – P. 1646-1648.
210. Ivanova M.N., Enyashin A.N., Grayfer E.D., Fedorov V.E., Theoretical and experimental comparative study of the stability and phase transformations of sesquichalcogenides M<sub>2</sub>Q<sub>3</sub> (M = Nb, Mo; Q = S, Se) // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2019. – V. 21, No. 3. – P. 1454-1463.
211. Nb-Se (Niobium-Selenium) Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry 5H (Li-Mg – Nd-Zr). URL: [https://dx.doi.org/10.1007/10522884\\_2194](https://dx.doi.org/10.1007/10522884_2194)
212. Nb-Se Binary Phase Diagram 50-80 at.% Se. URL: [https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c\\_0902770](https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0902770)
213. Nb-S (Niobium-Sulfur) Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry 5H (Li-Mg – Nd-Zr). URL: [https://dx.doi.org/10.1007/10522884\\_2191](https://dx.doi.org/10.1007/10522884_2191)
214. Nb-S Binary Phase Diagram 55-100 at.% S. URL: [https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c\\_0908018](https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0908018)
215. Mo-S (Molybdenum-Sulfur) Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry 5H (Li-Mg – Nd-Zr). URL: [https://dx.doi.org/10.1007/10522884\\_2093](https://dx.doi.org/10.1007/10522884_2093)
216. Mo-Se (Molybdenum-Selenium) Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry 5H (Li-Mg – Nd-Zr). URL: [https://dx.doi.org/10.1007/10522884\\_2096](https://dx.doi.org/10.1007/10522884_2096)

217. Canadell E., Lebeuze A., Elkhalfa M.A., Chevrel R., Whangbo M.H., Origin of metal clustering in transition-metal chalcogenide layers  $\text{MX}_2$  ( $\text{M} = \text{Nb, Ta, Mo, Re} - \text{X} = \text{S, Se}$ ) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – V. 111, No. 11. – P. 3778-3782.
218. Guthrie D.H., Corbett J.D., Synthesis and structure of an infinite-chain form of  $\text{ZrI}_2$  ( $\alpha$ ) // *J. Solid State Chem.* – 1981. – V. 37, No. 2. – P. 256-263.
219. Brown B.E., The crystal structures of  $\text{WTe}_2$  and high-temperature  $\text{MoTe}_2$  // *Acta Crystallogr.* – 1966. – V. 20, No. 2. – P. 268-274.
220. Huang H.H., Fan X., Singh D.J., Chen H., Jiang Q., Zheng W.T., Controlling phase transition for single-layer  $\text{MTe}_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}$  and  $\text{W}$ ): modulation of the potential barrier under strain // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – V. 18, No. 5. – P. 4086-4094.
221. Batsanov S.S., The concept of electronegativity. Conclusions and prospects // *Russ. Chem. Rev.* – 1968. – V. 37, No. 5. – P. 332-351.
222. Kozlova M.N., Artemkina S.B., Podlipskaya T.Y., Nebogatikova N.A., Das M.R., Fedorov V.E., Colloidal dispersions of molybdenum disulfide with a narrow particle size distribution // *Russ. Chem. Bull.* – 2017. – V. 66, No. 6. – P. 963-968.
223. Verble J.L., Wieting T.J., Lattice mode degeneracy in  $\text{MoS}_2$  and other layer compounds // *Phys. Rev. Lett.* – 1970. – V. 25, No. 6. – P. 362-365.
224. Lee C., Yan H., Brus L.E., Heinz T.F., Hone J., Ryu S., Anomalous lattice vibrations of single- and few-layer  $\text{MoS}_2$  // *ACS Nano* – 2010. – V. 4, No. 5. – P. 2695-2700.
225. Molina-Sanchez A., Wirtz L., Phonons in single-layer and few-layer  $\text{MoS}_2$  and  $\text{WS}_2$  // *Phys. Rev. B* – 2011. – V. 84, No. 15. – P. 155413.
226. Клименко И.В., Голубь А.С., Журавлева Т.С., Лененко Н.Д., Новиков Ю.Н., Влияние растворителя на образование и спектры поглощения нанодисперсного дисульфида молибдена // *Журн. физ. хим.* – 2009. – Т. 83, №. 2. – С. 346-350.
227. Feng J., Peng L.L., Wu C.Z., Sun X., Hu S.L., Lin C.W., Dai J., Yang J.L., Xie Y., Giant moisture responsiveness of  $\text{VS}_2$  ultrathin nanosheets for novel touchless positioning interface // *Adv. Mater.* – 2012. – V. 24, No. 15. – P. 1969-1974.
228. Kuang Q., Lao C.S., Wang Z.L., Xie Z.X., Zheng L.S., High-sensitivity humidity sensor based on a single  $\text{SnO}_2$  nanowire // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129, No. 19. – P. 6070-6071.
229. Kozlova M.N., Poltarak P.A., Artemkina S.B., Das M.R., Sengupta P., Fedorov V.E., Gold nanoparticles deposited on the surface of low-dimensional niobium trisulfide and vanadium tetrasulfide // *Mater. Today: Proc.* – 2017. – V. 4, No. 11. – P. 11411-11417.
230. Kozlova M.N., Grayfer E.D., Poltarak P.A., Artemkina S.B., Cherkov A.G., Kibis L.S., Boronin A.I., Fedorov V.E., Oxidizing properties of the polysulfide surfaces of patronite  $\text{VS}_4$  and  $\text{NbS}_3$

induced by  $(S_2)^{2-}$  groups: Unusual formation of  $Ag_2S$  nanoparticles // *Adv. Mater. Interfaces* – 2017. – V. 4, No. 23. – P. 1700999.

231. Scaini M.J., Bancroft G.M., Lorimer J.W., Maddox L.M., The interaction of aqueous silver species with sulfur-containing minerals as studied by XPS, AES, SEM, and electrochemistry // *Geochim. Cosmochim. Acta* – 1995. – V. 59, No. 13. – P. 2733-2747.