

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
им. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Головешкин Александр Сергеевич

**Слоистые соединения дисульфида молибдена
с азотсодержащими органическими молекулами:
строение и электрокаталитические свойства**

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель: кандидат химических наук А.С. Голубь

Москва, 2021

Содержание

1. Введение	7
2. Литературный обзор	10
2.1 Структурные модификации дисульфида молибдена и их стабильность....	10
2.2 Методы синтеза наночастиц MoS_2 и слоистых соединений на его основе термическими методами и прямым интеркалированием	17
2.2.1 Синтез неинтеркалированных частиц MoS_2	17
2.2.2 Синтез слоистых соединений MoS_2	19
2.2.3 Монослоевое диспергирование	23
2.3 Свойства и применение дисульфида молибдена и слоистых соединений на его основе	27
2.4 Использование систем на основе дисульфида молибдена в качестве катализатора реакции выделения водорода из воды под действием электрического тока	33
2.4.1 Экспериментальное определение активности катализаторов HER	33
2.4.2 Электрокаталитические свойства MoS_2 в реакции выделения водорода из воды	37
2.5 Методы характеристики структуры соединений на основе MoS_2	43
2.5.1 Спектроскопические методы, позволяющие определить структурный тип слоя MoS_2	44
2.5.2 Структурные методы	47
2.6 Методы моделирования дифрактограмм слоистых разупорядоченных систем	60
2.6.1 Особенности дифрактограмм слоистых наноматериалов	60
2.6.2 Моделирование дифрактограмм с использованием формулы Дебая	61

2.6.3 Подходы к моделированию дифрактограмм дефектных слоистых систем	65
3. Обсуждение результатов.....	72
3.1 Получение и первичная характеристика гетерослоистых соединений MoS ₂ с органическими молекулами.....	72
3.2 Разработка метода определения атомной структуры турбостратно-разупорядоченных слоистых соединений MoS ₂ по данным порошковой рентгеновской дифракции	81
3.2.1 Интерпретация дифрактограмм и выбор способа их моделирования	81
3.2.2 Построение модели для уточнения методом сверхъядчейки	83
3.2.3 Моделирование структуры слоев дисульфида молибдена.....	85
3.2.4 Определение положения органических катионов в межслоевом пространстве	89
3.2.5 Учет корреляций в наложении слоев	90
3.2.6 Построение модели упорядоченного кристалла	93
3.2.7 Квантовохимические расчеты с использованием моделей упорядоченных кристаллов.....	97
3.3 Структура полученных соединений, невалентные взаимодействия органических молекул со слоями MoS ₂	100
3.3.1 Соединения с катионами алкил(арил)аммония.....	100
3.3.2 Соединения с катионами, содержащими гетероциклический фрагмент	104
3.3.3 Соединения с алифатическими протонированными аминами	109
3.3.4 Соединения с ароматическими протонированными аминами.....	115
3.3.5 Закономерности структурообразования слоистых соединений MoS ₂ с органическими катионами.....	116
3.4 Моделирование структурных трансформаций с использованием полученных моделей атомного строения.....	118

3.4.1	Оценка энергии когезии слоев	118
3.4.2	Дегидрирование соединения MoS_2 с протонированными молекулами этилендиамина.....	122
3.4.3	Оценка энергии дегидратации в $(\text{PhenH} \cdot \text{H}_2\text{O})_{0.1}\text{MoS}_2$	123
3.5	Изучение электрокаталитических свойств	124
4.	Экспериментальная часть	135
5.	Выводы.....	141
6.	Использованная литература.....	143
7.	Приложение.....	160

Список сокращений

ДТА	– Дифференциальный термический анализ
ТГА	– Термогравиметрический анализ
ДСК	– Дифференциальная сканирующая калориметрия
XPS, РФЭС	– Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
DMPD	– N,N-диметил-п-фенилендиамин
DETA	– Диэтилентриамин
EXAFS	– Анализ тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей
XANES	– Анализ околосрезовой структуры рентгеновского поглощения
Phen	– фенантролин
PEDOT	– поли(3,4-этилен диокситиофен)
PEO	– полиэтиленгликоль
HER	– реакция выделения водорода из воды
RDE	– вращающийся дисковый электрод
ЦВА	– циклическая вольтамперограмма
RPA	– Функция радиального распределения атомов
TEM, ПЭМ	– Просвечивающая электронная микроскопия
HAADF-STEM	– Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия
ОКР	– Области когерентного рассеяния
СДГ	– Слоистый двойной гидроксид
BuMeIm	– 1-бутил-3-метилимидазолий
HMTA	– монопротонированный гексаметиленetetрамин
EDA	– этилендиаммоний
AN	– 1-нафтил-аммоний
BDMAN	– протонированный 1,8-бис(диметиламино)нафталин
SEM	– сканирующая электронная микроскопия
КБСД	– кембриджская база структурных данных

РЭП – распределение электронной плотности

КТ – критическая точка

RHE – стандартный водородный электрод

ТКП – теория кристаллического поля

1. Введение

Дисульфид молибдена является одним из наиболее известных слоистых материалов, он существует в природе и выпускается промышленно. Его кристаллическая решетка построена из слоев S-Mo-S трехатомной толщины, внутри которых атомы молибдена и серы связаны ковалентно, а связь слоев друг с другом осуществляется за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Такое строение дает возможность расслаивать кристаллы MoS_2 на монослойные частицы, а также получать системы, в которых чередуются монослои MoS_2 и гетерокомпоненты.

Исследования последнего десятилетия выявили уникальные физико-химические свойства наноразмерных монослойных и малослойных частиц дисульфида молибдена. Во многих известных примерах применения тонкослойных частиц MoS_2 улучшение их характеристик обусловлено модифицированием электронной структуры MoS_2 в результате переноса заряда и/или взаимодействия с органическими соединениями.

Перенос отрицательного заряда на монослои MoS_2 инициирует их структурный переход из стабильной модификации с полупроводниковым типом проводимости (2H- MoS_2) в метастабильную структуру с металлической проводимостью (1T- MoS_2). Известно, что эта модификация является одним из лучших неплатиновых катализаторов процесса электрохимического получения водорода из воды (HER).

В отсутствие отрицательного заряда на сульфидных слоях происходит необратимый переход 1T-модификации в стабильный 2H- MoS_2 , активность которого в HER значительно ниже. Основываясь на литературных данных, можно полагать, что одним из способов стабилизации 1T-модификации MoS_2 является включение ее в состав гетерослоистых соединений, в которых отрицательно заряженные слои 1T- MoS_2 чередуются с гостевыми слоями из органических катионов. Очевидно, что на эффективность стабилизации может существенно влиять не только зарядовое состояние слоев MoS_2 , но и их

невалентные взаимодействия с катионами, однако информация о природе таких взаимодействий в литературе практически отсутствует.

Анализ научной литературы показывает, что большой интерес к гетерослоистым архитектурам MoS_2 с органическими соединениями как к потенциальным материалам или прекурсорам материалов для нанoeлектроники, хранения энергии и катализа стимулировал появление в последние годы большого числа исследований по проблемам их получения и исследованию потенциально полезных свойств. Однако развитие данной области серьезно тормозится из-за отсутствия достоверных атомных моделей подобных систем. Это обусловлено их малой структурной упорядоченностью, поэтому для их изучения невозможно применить наиболее информативный структурный метод – метод рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Упорядоченность данных гибридных систем недостаточна и для уточнения моделей их строения по данным порошковой дифракции с использованием традиционных подходов, применяемых для высококристаллических материалов. Кроме электронномикроскопических данных о локальной структуре, доступная структурная информация часто ограничивается значениями увеличения расстояний между слоями MoS_2 при встраивании органических молекул. Отсутствие точных моделей атомного строения затрудняет использование расчетных методов для анализа слоистых соединений MoS_2 . Например, для их изучения ранее не применялся метод топологического анализа функции распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ в рамках квантовой теории Р. Бейдера «Атомы в молекулах», который является мощным инструментом для выявления связывающих взаимодействий в структуре.

Таким образом, разработка новых методов и подходов для углубленного структурного анализа слоистых соединений дисульфида молибдена с органическими молекулярными гетерокомпонентами, выявление на основе полученной структурной информации структурообразующих факторов в этих системах, проведение анализа природы химического связывания компонентов и изучение возможности стабилизации в данных соединениях каталитически активной модификации MoS_2 являются актуальными задачами, решение

которых будет способствовать развитию направленного дизайна таких систем и может быть полезным для их использования в различных областях, в частности, для разработки эффективных электрокатализаторов выделения водорода из воды.

Целью исследования является разработка и применение подхода к определению атомной структуры слоистых соединений дисульфида молибдена с органическими азотсодержащими молекулами по данным порошковой рентгеновской дифракции, изучение особенностей невалентных взаимодействий данных молекул с сульфидными слоями и влияния этих взаимодействий на повышение стабильности структурной модификации дисульфида молибдена, активной в электрокатализе.

Конкретные задачи, решаемые в работе, включали:

- получение серии соединений MoS_2 с органическими азотсодержащими катионами, имеющими в составе фрагменты различной химической природы;
- разработку и применение подхода к структурному анализу разупорядоченных соединений MoS_2 по данным порошковой рентгеновской дифракции;
- верификацию и оптимизацию структурных моделей с использованием квантовохимических расчетов;
- анализ связывающих взаимодействий органический катион – сульфидный слой и влияния этих взаимодействий на пространственную структуру соединений;
- изучение возможности применения полученных моделей атомного строения для оценки возможности протекания различных структурных трансформаций слоистых соединений;
- изучение электрокаталитических свойств соединений в реакции выделения водорода из воды.

2. Литературный обзор

2.1 Структурные модификации дисульфида молибдена и их стабильность

Дисульфид молибдена, как и ряд других дихалькогенидов переходных металлов IVБ-VІБ групп (MX_2 , $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), имеет слоистое строение [1]. В природном дисульфиде молибдена слой MoS_2 образован двумя гексагональными сетками из атомов серы, находящихся друг над другом, между этими сетками располагаются атомы молибдена, связанные с атомами серы ковалентными связями (Рисунок 1). Такое расположение отвечает тригонально-призматической координации молибдена с серой. Соседние слои MoS_2 связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями атомов серы. При этом атомы серы следующего слоя располагаются над центрами треугольников, образованных атомами серы предыдущего слоя. В природе существует два стабильных полиморфа дисульфида молибдена, они оба характеризуются тригонально-призматическим полиэдром, но отличаются расположением атомов Мо разных слоев относительно друг друга.

В наиболее стабильной 2H модификации (пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$) период гексагональной элементарной ячейки в направлении, перпендикулярном слою (далее ось c), равен двум межслоевым расстояниям, слои MoS_2 образуют мотив AbABaB [2] (Рисунок 1). В 3R модификации период по оси c тригональной элементарной ячейки с ромбоэдрической центрировкой (пр. гр. $R\bar{3}m$) равен трем межслоевым расстояниям, с мотивом наложения AbACaCBcB [2] (Рисунок 1). В природном дисульфиде молибдена (минерал молибденит) основной фазой является 2H- MoS_2 , а 3R-модификация присутствует лишь в небольших количествах. Тригонально-призматический полиэдр характерен не только для MoS_2 , но и для других дихалькогенидов металлов VІБ группы (MX_2), имеющих электронную конфигурацию d^2 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{S} = \text{S}, \text{Se}$).

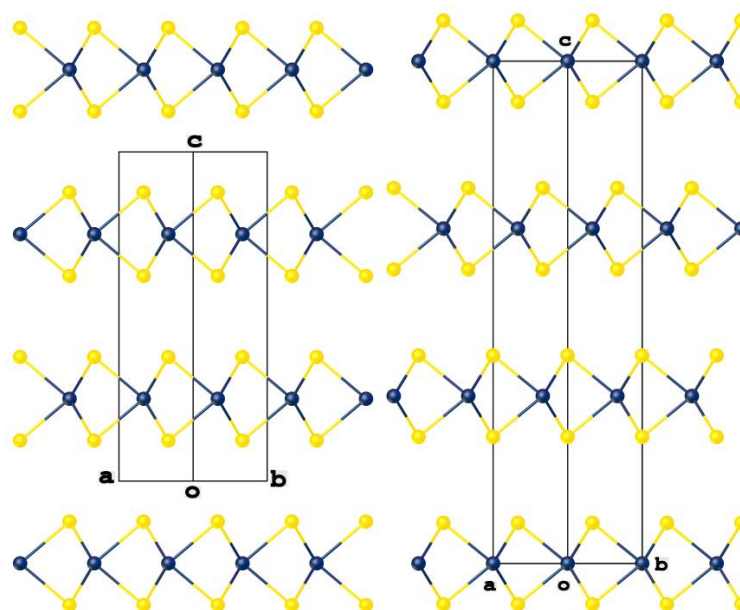


Рисунок 1. 2H (слева) и 3R (справа) полиморфы MoS_2 , проекция на плоскость (110).

Кроме термодинамически стабильных полиморфов MoS_2 (2H, 3R) существует метастабильный полиморф 1T, впервые полученный в 1991 г. [3]. Его кристаллическая структура образована наложением слоев S-Mo-S с октаэдрически координированными атомами молибдена. Этот структурный тип известен и для других MX_2 , образованных переходными металлами IVB и VB групп, например, TiS_2 , VS_2 , TaS_2 , для которых он является устойчивым. Данный полиморф характеризуется однослойным мотивом наложения AbC (атомы Mo молибдена каждого следующего слоя находятся над атомами Mo предыдущего слоя) и примитивной тригональной элементарной ячейкой (пр. гр. $P-3m$), из-за чего данный тип структуры был назван 1T-полиморфом (Рисунок 2).

Надо отметить, что, хотя цифра в названии полиморфа характеризует число слоев в мотиве наложения в многослойной кристаллической структуре, в научной литературе последних 10-15 лет наименования 2H- MoS_2 и 1T- MoS_2 стали употребляться также и в отношении монослойных частиц MoS_2 для обозначения в этом случае только типа координации: октаэдрической (1T) или тригонально-призматической (2H) (для монослоев иногда применяют написание 1H- MoS_2) [4]. Кроме того, для искаженной октаэдрической координации иногда используют обозначение 1T'- MoS_2 (Рисунок 2).

Многие особенности химического поведения и свойств MoS_2 и других дихалькогенидов металлов VIБ группы с тригонально-призматической координацией связаны с возможностью акцептирования электронов атомами М переходного металла, что приводит к образованию отрицательно заряженных слоев $(\text{MX}_2)^x-$. Согласно результатам квантовохимических расчетов, при переносе на слой MX_2 отрицательного заряда более выгодным становится октаэдрический полиэдр. В случае дисульфида молибдена это происходит при переносе на слой заряда, величина этого заряда оценена расчетными и экспериментальными методами, в разных работах она составляет от 0.1 e на одну формульную единицу MoS_2 [5] до $0.4 \text{ e}/\text{MoS}_2$ [7,8] .

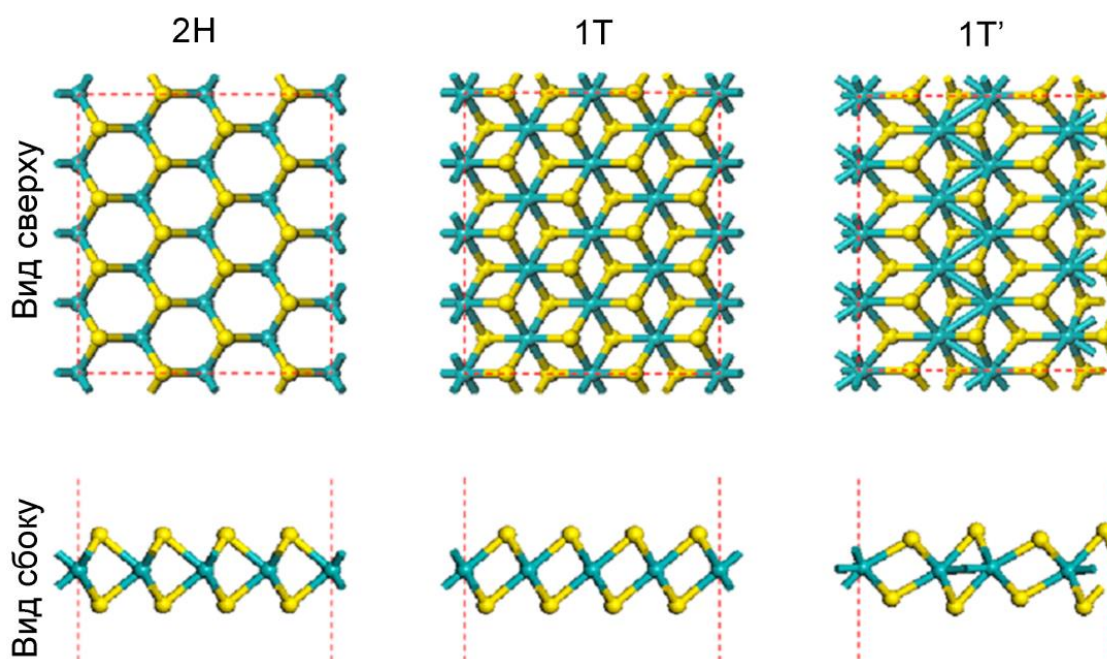


Рисунок 2. Структура слоя MoS_2 с тригонально-призматической (2H) и октаэдрической (1T и 1T') координацией молибдена [8].

Важно отметить, что переход 2H-1T кардинально меняет электронную структуру и характер проводимости дисульфида молибдена: 2H-модификация является полупроводником, а 1T-модификация имеет проводящие свойства [9].

Энергетическая выгодность перехода стабильной модификации 2H в метастабильную 1T при переносе заряда может быть объяснена с помощью теории кристаллического поля [7]. Как видно из расщепления (Рисунок 3), в случае тригонально-призматического полиэдра перенос электрона на атом

молибдена невыгоден, так как электрон попадает на разрыхляющую орбиталь d_{xy} , тогда как в случае октаэдрического полиэдра все три электрона, включая перенесенный, расположены на связывающих орбиталях (Рисунок 3).

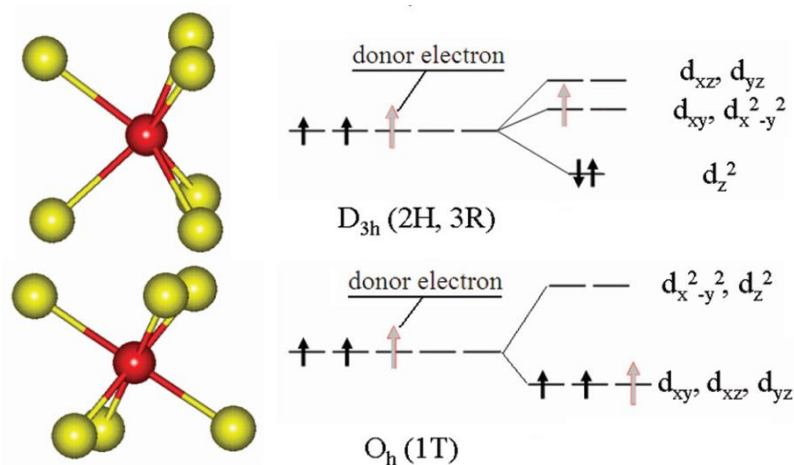


Рисунок 3. Описание полиэдров MoS_6 в рамках ТКП [7].

Стоит отметить, что это объяснение приближенное и не учитывает особенностей протяженной периодической структуры, более корректно электронную структуру слоя можно описать с применением зонной теории. В зонной структуре MoS_2 электронные уровни вблизи уровня Ферми относят к производным атомных орбиталей молибдена, в отличие от ТКП, энергия этих уровней не дискретна, а имеет распределение (Рисунок 4) [10].

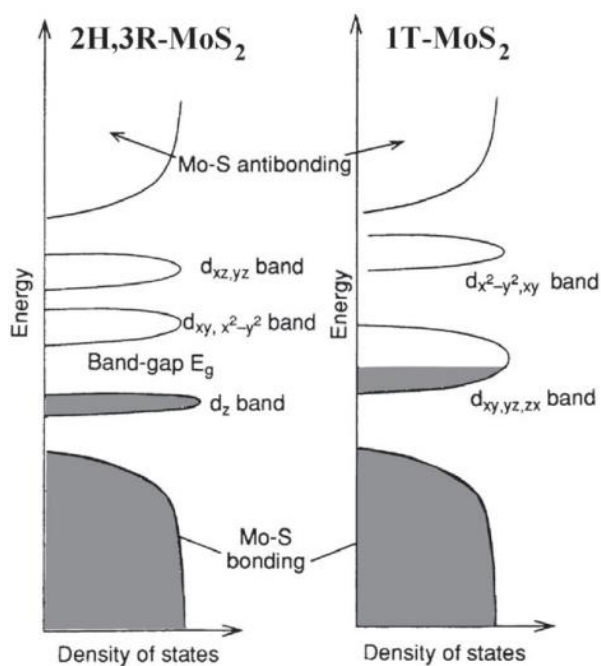


Рисунок 4. Зонные структуры полиморфов дисульфида молибдена [10,11].

1T-MoS₂ впервые получен Шёлхорном с коллегами [3], также в данной работе было показано, что при прогреве 1T-MoS₂ необратимо переходит в стабильный 2H-MoS₂, что проявляется на кривой дифференциального термического анализа (ДТА) в виде экзотермического пика (Рисунок 5). Хранение на воздухе 1T-MoS₂ при комнатной температуре также приводит к фазовому переходу [12]. Быстрое протекание фазового перехода возможно при облучении 1T-MoS₂ лазером [13,14]. В тех системах на основе 1T-MoS₂, где отрицательный заряд остается на сульфидных слоях, для протекания перехода в 2H-модификацию требуется снятие этого заряда [9].

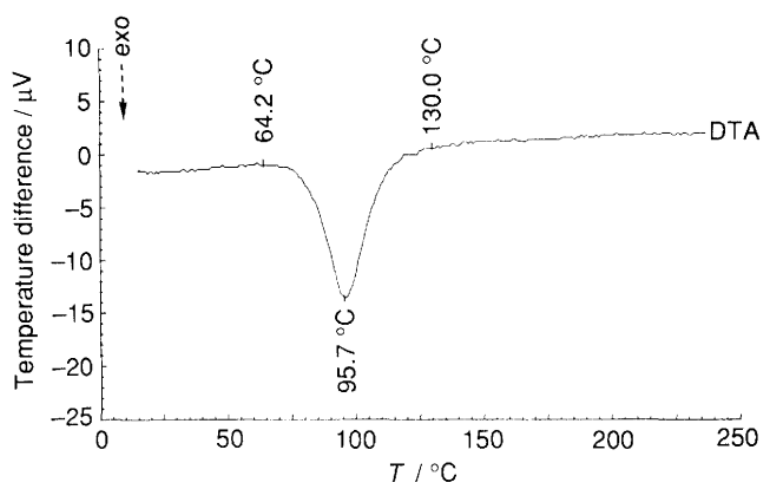


Рисунок 5. Кривая ДТА 1T-MoS₂ [3].

Механизм фазовых переходов 2H-MoS₂ $\rightleftharpoons$ 1T-MoS₂ был широко изучен расчетными и экспериментальными методами. Показано, что протекание этих процессов требует скольжения плоскостей атомов серы относительно атомов молибдена [13,15] (Рисунок 6). Кинетика прямого и обратного переходов была изучена с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния и квантовохимических расчетов, установлено, что энергия активации реакции равна 38 кДж/моль [13].

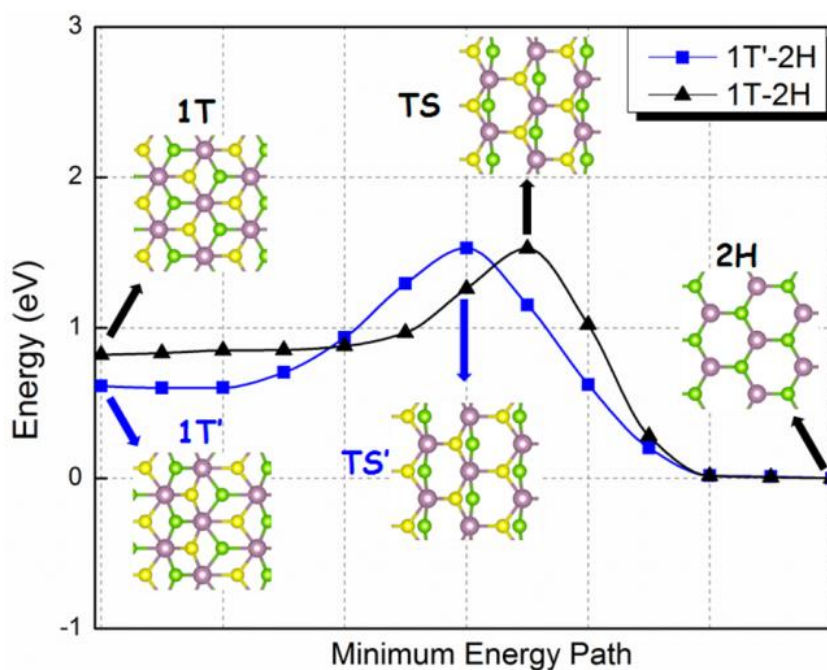


Рисунок 6. Механизмы фазовых переходов 1Т-2Н в дисульфиде молибдена и структура переходного состояния [13].

Для стабилизации 1Т-MoS₂ существует несколько подходов. Эти подходы можно разделить на две группы: в первой стабилизация достигается за счет модифицирования состава слоев сульфида, в результате чего степень окисления молибдена понижается, во второй – состав не меняется, а степень окисления понижается за счет переноса заряда от восстановителей. По варианту изменения состава понижение степени окисления Мо ниже +4 может быть достигнуто допированием подрешетки молибдена, например, рением [7] или оловом [16], а также создание вакансий атомов серы [17]. Вариантом, основанным на модифицировании состава, по-видимому, можно считать и функционализацию базальных поверхностей слоев органическими молекулами, которая в ряде случаев приводит к стабилизации 1Т-модификации [18,19]. Для осуществления ковалентного связывания со слоями применяли такие органические реагенты, как соли диазония [18,20], йод-органические [21] и сераорганические соединения [22], для связывания последних требовалось наличие вакансий атомов серы. Отмечалось, что помимо модификации состава слоя, дополнительная стабилизация 1Т-MoS₂ возможна за счет его связывания с подложкой, например, TiO₂ [23], и за счет формирования им нанотрубок [7].

Стабилизация 1Т-модификации за счет фиксации отрицательного заряда на слоях MoS_2 может быть достигнута при внедрении катионов в межслоевое пространство, например, в соединениях со щелочными металлами общей формулы $(\text{A}^+)_x[\text{MoS}_2]^{x-}$ [24,25]. Исходя из квантовохимических расчетов, в соединении Li_xMoS_2 ($x > 0.2$) 1Т-модификация становится выгоднее, чем 2Н (Рисунок 7). К недостаткам этого метода стабилизации следует отнести то, что соединения со щелочными металлами крайне нестабильны и могут храниться только в инертной атмосфере без доступа воздуха и воды [2]. Соединения с переходными металлами, например, кобальтом [26], более стабильны, вероятно, за счет образования ковалентных связей между атомами переходного металла и серы. Однако прочное связывание слоев превращает эти структуры по сути в трехмерные, что затрудняет их получение в виде тонкослойных частиц. Достаточно распространённым классом соединений MoS_2 , в котором на слоях сохраняется отрицательный заряд, являются также гетерослоистые соединения с органическими катионными молекулами [2,27]. Расчетными методами было показано, что внедрение в межслоевое пространство таких молекул стабилизирует 1Т- MoS_2 [28]. Методы синтеза и структура таких соединений будут рассмотрены в следующих разделах.

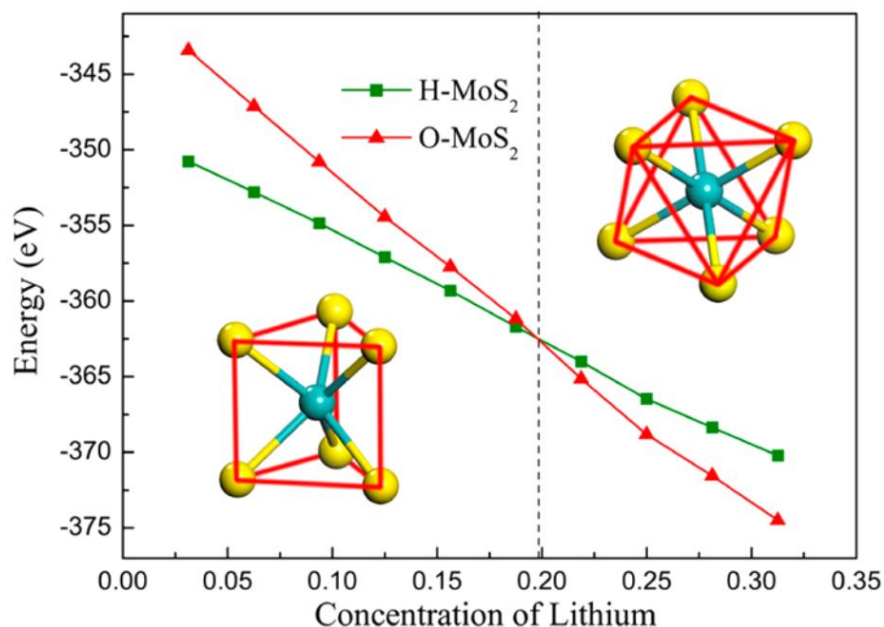


Рисунок 7. Зависимость энергии 2Н и 1Т-модификаций Li_xMoS_2 от содержания лития [25].

2.2 Методы синтеза наночастиц MoS_2 и слоистых соединений на его основе термическими методами и прямым интеркалированием

В зависимости от способа формирования слоистой структуры методы синтеза частиц MoS_2 разделяют на две группы. Методы первой группы основаны на диспергировании и/или химической обработке кристаллического MoS_2 , то есть системы, в которой структура слоев сформирована (top down approach). Во второй группе методов формирование структуры слоя осуществляется из молекулярных прекурсоров (bottom up approach) [4]. Отметим, что в случае многостадийной схемы синтеза эта классификация может быть довольно условной.

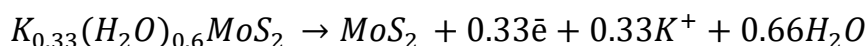
2.2.1 Синтез неинтеркалированных частиц MoS_2

Наиболее простым методом получения малослойных частиц MoS_2 по методу “top down” является расслаивание кристаллического дисульфида молибдена, которое достигается в результате механического воздействия или его обработки различными растворителями [29]. Нанокластеры MoS_2 сферической формы получали расслаиванием кристаллического 2H-MoS_2 в процессе его лазерной абляции [30]. Необходимо отметить, что данные методы не позволяют получать однородные частицы заданного размера количественно. Другим недостатком этих методов является невозможность изменить в процессе получения атомную структуру слоев 2H-MoS_2 .

Совместить расслаивание с перестройкой структуры слоя из 2H в 1T удалось при использовании в качестве растворителя сверхкритического CO_2 . В этом случае обработке подвергался раствор малослойных частиц 2H-MoS_2 . Доля 1T-MoS_2 в продукте составила 50-90% [31,32]. Было отмечено, что, помимо фазового перехода, в этих условиях может происходить и изменение формы частиц [32]. Недостатком этого метода является необходимость предварительного приготовления раствора малослойных частиц MoS_2 , для чего их экстрадируют из кристаллического MoS_2 . При этом большая часть исходного соединения отделяется центрифугированием. Таким образом, выход первой

стадии низкий, из-за чего этот подход не подходит для получения 1T-MoS₂ в больших количествах.

К методу “top down” можно отнести и упомянутое выше первое описанное получение частиц метастабильной модификации MoS₂ с 1T-структурой, авторы которого окисляли слоистый сольват, содержащий гидратированные катионы калия между слоями дисульфида молибдена (метод синтеза слоистых сольватов описан в разделе 2.2.2), по приведенной ниже реакции [3]:



В качестве окислителей использовали водный раствор бихромата калия или раствор иода в ацетонитриле. Окисление также может быть осуществлено электрохимически [6]. Стоит отметить, что именно с использованием данного подхода недавно были впервые получены монокристаллы 1T-MoS₂ [33].

Для получения наночастиц MoS₂, особенно 1T типа, методом расслаивания довольно часто используют также метод монослоевого диспергирования, основанный на расслаивании его массивных кристаллов [2]. Подробно этот метод будет рассмотрен в разделе 2.2.3.

Химическими реакциями типа “bottom up” дисперсный дисульфид молибдена может быть получен в результате сульфидирования различных прекурсоров, таких как оксиды молибдена (IV) [34] и (VI) [35], молибдат аммония [36], гексакарбонил молибдена [37,38], хлорид молибдена (IV) в мицеллярном растворе [39] и в газовой фазе [40]. В качестве сульфидирующего агента в описанных выше методах использовались различные соединения, среди которых, наиболее часто применялся сероводород, смесь сероводорода с водородом, тиомочевина. Использование метода сульфидирования позволяет варьировать в определенных пределах размер частиц и даже их форму за счет изменения условий синтеза. Так, сульфидированием оксидов молибдена были получены частицы MoS₂ цилиндрической (нанотрубки) и сферической (луковицы) форм [41,42]. Большинство описанных выше химических реакций осуществляется при довольно высоких температурах (400-800°C), что способствует получению высокоупорядоченных частиц дисульфида молибдена.

Преимущественно эти частицы имеют 2H структуру. Однако в гидротермальных условиях реакцию сульфидирования прекурсора можно проводить при более низких температурах (около 200°C), поэтому этот метод может быть использован и для получения 1T-MoS₂, особенно при одновременном воздействии на состав сульфидных слоев. Например, сульфидирование (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O под действием тиомочевины в автоклаве при 200°C дает в основном частицы 2H-MoS₂ [43]. Однако создание в этих условиях вакансий в слое серы позволило достичь трансформации отдельных участков структуры в 1T-MoS₂ [43].

Кроме сульфидирования, частицы MoS₂ могут быть получены с помощью разложения тиомолибдатов щелочных металлов по следующей реакции [44]:



Установлено, что в зависимости от температурных условий реакции и присутствия водорода в газовой фазе, формируются сульфидные слои различной структуры. Образование 1T-MoS₂ происходит при 650-750°C в присутствии водорода [44].

При разложении тиомолибдатов тетраалкиламмония формирование частиц 2H-MoS₂ осуществляется без выделения серы, но при этом образуются органические дисульфиды [45]:



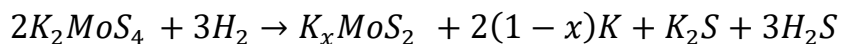
2.2.2 Синтез слоистых соединений MoS₂

В слоистых соединениях дисульфида молибдена его монослои чередуются с гостевыми слоями. Стоит отметить, что во всех надежно описанных соединениях такого типа молекулы или атомы гостя представляют собой катионы, поэтому в структуре соединения фактически чередуются отрицательно заряженные монослои MoS₂ с положительно заряженными гостевыми слоями. Исходя из наличия отрицательного заряда на слоях MoS₂ в слоистых соединениях, считается, что эти слои должны иметь 1T-структуру [2].

Термические методы

Методы непосредственного формирования слоистой структуры на основе MoS_2 в результате высокотемпературных химических реакций применяются для получения слоистых соединений MoS_2 с металлами M_xMoS_2 ($\text{M}=\text{3d-металл, Cu, Ag}$ и др.). Для этого обычно нагревают стехиометрическую смесь Mo , S и соответствующего металла. Реакцию проводят при $600\text{--}1100^\circ\text{C}$, в лабораторных условиях нагрев осуществляют, как правило, в запаянных ампулах. По составу упомянутые выше соединения соответствует тройным сульфидам, однако они имеют слоистую структуру, в которой можно выделить слои матрицы-хозяина MoS_2 и гостевые слои атомов, связанных со слоем хозяина ковалентными связями. Соединения, получаемые высокотемпературным синтезом, как правило, высококристаллические, и в ряде работ авторам удалось определить их атомную структуру. Подробнее эти работы обсуждаются в разделе 2.5.

Еще одним примером термической реакции является получение слоистых соединений MoS_2 с калием состава K_xMoS_2 ($x=0.7, 1$) путем восстановления тиомолибдата K_2MoS_4 водородом по приведенной ниже реакции [46]:



Прямое интеркалирование MoS_2

Процесс интеркалирования основан на внедрении (диффузии) гостевых атомов или соединений в межслоевое пространство уже сформированных кристаллов MoS_2 . Для протекания реакции интеркалирования требуется перенос электронов на слои MoS_2 и диффузия в межслоевое пространство соответствующих катионов. Эти методы традиционно широко используются для получения слоистых соединений различных дихалькогенидов металлов. Труднее всего вступают в реакции интеркалирования 2H-модификации MoS_2 и WS_2 , что обусловлено их электронным строением: наличие энергетической щели ~ 1.5 эВ между занятыми и свободными уровнями затрудняет перенос и делокализацию электронов на слоях [2]. Поэтому из кристаллического 2H- MoS_2 методом прямого интеркалирования были получены в основном только соединения с такими сильными восстановителями как щелочные металлы. Для внедрения

щелочных металлов использовали несколько методик: обработка кристаллов MoS_2 парами щелочного металла [47], раствором щелочного металла в жидком аммиаке [1], электрохимическое внедрение катиона металла из неводных растворов солей щелочных металлов [1], действие на кристаллы MoS_2 производных щелочных металлов ($n\text{-BuLi}$ /гексан, NaBH_4) [48,49]. Состав соединений отвечает формуле A_xMoS_2 (где А – щелочной металл) [2].

Стоит отметить, что сами слоистые соединения MoS_2 со щелочными металлами проявляют достаточно высокую химическую активность, в том числе в реакциях интеркалирования–деинтеркалирования, и могут использоваться в качестве прекурсоров для получения других слоистых соединений MoS_2 . Так, при обработке соединений MoS_2 со щелочными металлами различными сольватирующими агентами (вода, аммиак, диметилсульфоксид, диметоксиэтан, диметилформамид) происходит образование соответствующих слоистых сольватов состава $\text{A}_x(\text{solv})_y\text{MoS}_2$ (где solv – сольватирующий агент) [46,50,51]. Также была показана возможность замены катионов щелочных металлов в A_xMoS_2 на другие катионы, в том числе органические [51].

За исключением щелочных металлов, примеры получения слоистых соединений с катионами в результате интеркалирования непосредственно 2H-MoS_2 достаточно редки. Из них можно отметить метод интеркалирования тетраалкиламмонийных катионов в кристаллический MoS_2 путем электрохимического восстановления 2H-MoS_2 в суспензии в присутствии соответствующих катионов [52].

В отличие от 2H-MoS_2 , 1T-MoS_2 проявляет большую активность в реакциях прямого интеркалирования. Это обусловлено тем, что при образовании слоистого соединения из 1T-MoS_2 не требуется перестройка структуры слоя сульфида. В литературе описано интеркалирование 1T-MoS_2 металлической ртутью [53], катионами Cu^+ , а также органическими (алкиламмонийными) катионами [54]. Исходя из способности 1T-MoS_2 , полученного в кислых средах, интеркалировать катионы в отсутствие восстановителей, было сделано заключение, что в данной модификации MoS_2 на слоях может присутствовать отрицательный заряд, а ее состав соответствует H_xMoS_2 [54].

Синтез в гидротермальных условиях

При гидротермальном синтезе неинтеркалированного MoS_2 , исходя из молибдатов аммония или натрия, часто наблюдали образование систем с увеличенным по сравнению с неинтеркалированным MoS_2 межслоевым расстоянием, что объясняли внедрением молекул воды [55], катионов аммония или натрия [56,57]. Отметим, что анализ классических работ по слоистым сольватам позволяет полагать, что молекулы воды могут внедряться в межслоевое пространство только в роли сольватной оболочки катионов [2,46]. Таким образом, например, в случае натриевой соли, по-видимому, имеет место внедрение гидратированных катионов натрия.

В упомянутых примерах гидротермальных синтезов получение слоистых соединений не являлось целью исследований. Однако в последние годы были опубликованы работы, описывающие направленный синтез слоистых соединений 1T- MoS_2 с органическими молекулами гидротермальным методом. В качестве источника молибдена использовался тиомолибдат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$. Впервые этот подход был применен для получения слоистого соединения с N,N-диметил-п-фенилендиамин (DMPD) [28]. Без добавления органического соединения к реакционной смеси происходит образование неинтеркалированного 2H- MoS_2 , тогда как в присутствии DMPD образуется интеркаляционное соединение 1T- MoS_2 с DMPD. Авторы предположили, что DMPD внедрен в межслоевое пространство в виде нейтральных молекул. По данным XPS было показано, что в полученном соединении образуются вакансии атомов серы. Исходя из квантовохимических расчетов выявлено, что одновременное увеличение содержания этих вакансий и DMPD приводит к увеличению стабильности 1T-модификации, ее образование становится выгоднее по сравнению с 2H- MoS_2 [28]. Аналогичным образом были получены слоистые соединения с п-фенилендиамин и N,N,N',N'-тетра-метил-п-фенилендиамин [58].

Анализируя XPS спектр N 1s полученных соединений, авторы отнесли два пика азота к заряженному и незаряженному состоянию органических молекул,

оценив доли нейтральной и катионной форм. Однако при этом не рассмотрен механизм образования катионной формы из нейтральных молекул в условиях реакции. Похожим методом было получено соединение MoS_2 с молекулами меламина. В этом случае синтез осуществлен в кислой среде, поэтому рассмотрена возможность протонирования молекул меламина, и выгодность этого процесса подтверждена с помощью квантовохимических расчетов [59].

Помимо соединений с ароматическими молекулами, с использованием гидротермального метода были получены соединения с алкиламмонийными молекулами: метиламина, этилендиамина, диэтилентриамин (DETA) и триэтилентетрамина [17]. На основании данных XPS и EXAFS сделан вывод, что состав слоя синтезированного сульфида сильно обогащается азотом и в случае соединения с метиламмонием отвечает формуле $\text{MoS}_{1.8}\text{N}_{0.1}$. В остальных соединениях степень допирования азотом оказалась еще выше (более чем в два раза), а максимальное значение наблюдалось для соединения с молекулами DETA ($\text{MoS}_{1.48}\text{N}_{0.26}$) [17].

Таким образом, гидротермальный метод может быть использован для синтеза соединений MoS_2 с органическими молекулами различного строения, однако он может приводить к сильному искажению состава (а, соответственно, и структуры) формирующихся слоев дисульфида молибдена.

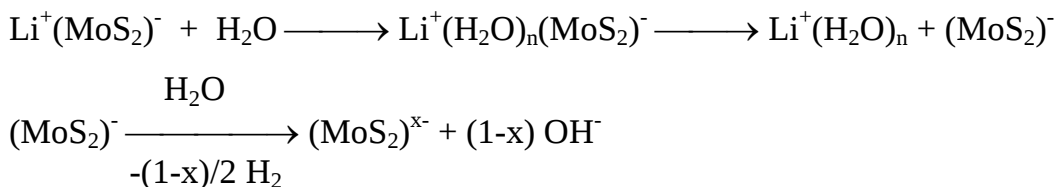
2.2.3 Монослойное диспергирование

Основы монослойного диспергирования

Метод монослойного диспергирования основан на возможности химического расслаивания слоистых соединений MoS_2 со щелочными металлами, что приводит к образованию монослойной дисперсии MoS_2 , представляющей собой раствор отрицательно заряженных монослоев 1T- MoS_2 и гидратированных катионов лития. Впервые возможность количественного расслаивания LiMoS_2 в воде была показана Фриндтом в 1986 году [24]. Стоит отметить, что LiMoS_2 до сих пор наиболее часто используется в качестве прекурсора при получении монослойной дисперсии. Это обусловлено простотой синтеза LiMoS_2 , высокой подвижностью катионов лития и легкости их

гидратирования, что способствует легкому расслаиванию. В лабораторных условиях LiMoS_2 , как правило, получают из кристаллического 2H-MoS_2 под действием избытка раствора n -бутиллития в гексане [27,60,61], реакцию проводят в инертной атмосфере. Таким образом, метод монослоевого диспергирования можно отнести к группе методов “top down”.

Было показано, что монослоевая дисперсия представляет систему, состоящую из макроанионов $(\text{MoS}_2)^{x-}$, сольватированных катионов лития и гидроксид-ионов [2]. Механизм взаимодействия с водой $\text{Li}^+(\text{MoS}_2)^-$ был представлен совокупностью процессов гидратации катионов лития, приводящего к разделению слоев матрицы, и редокс-взаимодействия между отрицательно заряженными слоями $(\text{MoS}_2)^-$ и молекулами воды, в результате которого происходит снятие части заряда со слоев MoS_2 :



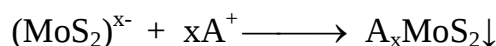
По мере снятия со слоев MoS_2 части отрицательного заряда скорость редокс-взаимодействия с водой замедляется, что обусловлено снижением восстановительного потенциала монослоев 1T-MoS_2 . В результате дальнейшее снятие заряда идет с меньшей скоростью, и полученная дисперсия остается устойчивой в течение длительного времени. Это же, по-видимому, справедливо и в отношении снятия заряда из-за окисления слоев под действием кислорода воздуха.

При подкислении монослоевой дисперсии происходит повышение потенциала полуреакции восстановления ионов водорода $\text{H}^+ + e \longrightarrow 1/2\text{H}_2$, что приводит к ускоренному снятию заряда с монослоев, а это инициирует их сборку в наночастицы MoS_2 в отсутствие других соединений в растворе. Стоит отметить, что осажденные частицы могут образовывать слоистые соединения с катионами, что указывает на сохранение частичного отрицательного заряда на слоях MoS_2 [54]. Это дало основания считать, что свежесосажденный в этих условиях дисульфид молибдена имеет состав H_xMoS_2 . При нагревании или

окислении кислородом воздуха происходит дальнейшее снятие заряда со слоев MoS_2 , в результате чего соединение полностью теряет способность интеркалироваться катионами в отсутствие восстановителя. При снятии заряда происходит переход структуры слоя из 1Т в 2Н-форму.

Сборка слоистых соединений в монослоевых дисперсиях

Так как слои MoS_2 в монослоевой дисперсии имеют отрицательный заряд, при добавлении к ней солей с органическими и неорганическими катионами происходит самосборка слоистых соединений, в которых между слоями MoS_2 находятся молекулы катионного гостя [2,61,62]:



Важным преимуществом этого метода получения слоистых соединений по сравнению с другими, рассмотренными выше, является возможность внедрения в межслоевое пространство MoS_2 широкого круга катионов.

При проведении реакции монослоевой дисперсии с катионами металлов, в зависимости от условий сборки и природы металла, были получены как соединения типа тройных сульфидов M_xMoS_2 , так и слоистые сольваты $\text{M}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$, а также соединения с гидроксидоподобными кластерами металлов $\text{M}_x(\text{OH})_{2x-y}(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$ [2].

С помощью данного метода были получены соединения с органическими катионами разной природы и геометрии (производные алифатических и ароматических соединений), например алкиламмонийными катионами [27], протонированными молекулами фенантролина [62], уротропина [63], тетраазомакроциклов [64]. Полимерные молекулы, например полипиррол [65], также могут выступать в качестве молекул гостя [17].

Варьирование условий сборки частиц в некоторых случаях позволило выделить несколько соединений с одинаковой молекулой гостя. Эти соединения отличаются между собой содержанием и расположением органических молекул в межслоевом пространстве. Так, при получении слоистого соединения с молекулами фенантролина (Phen) показано, что синтез в нейтральной или

слабокислой среде в избытке фенантролина приводит к образованию $\text{Phen}_{0.3}\text{MoS}_2$, в котором молекулы Phen расположены вертикально (Рисунок 8). При недостатке Phen и/или синтезе в сильноокислой среде происходит сборка $\text{Phen}_{0.1}\text{MoS}_2$, плоскости молекул Phen в этом соединении параллельны сульфидным слоям (Рисунок 8) [62].

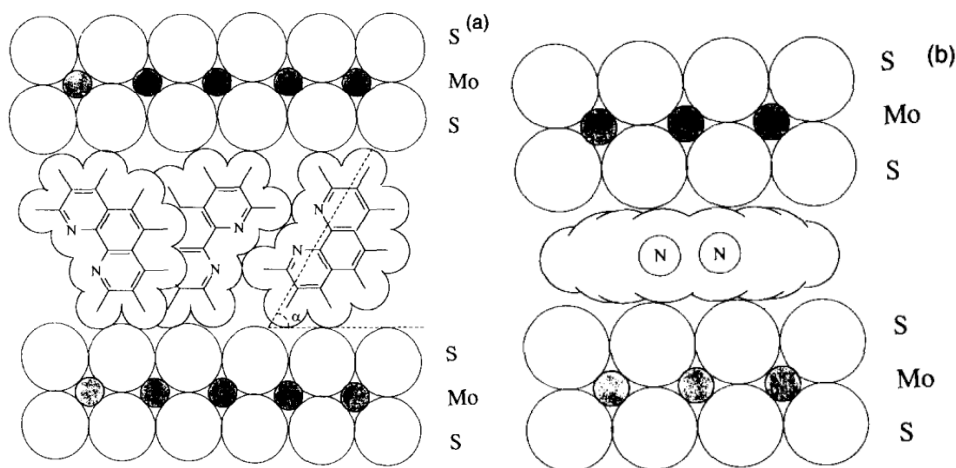


Рисунок 8. Расположение молекул фенантролина в $\text{Phen}_{0.3}\text{MoS}_2$ (слева) и $\text{Phen}_{0.1}\text{MoS}_2$ (справа) [62].

Таким образом, метод монослоевого диспергирования дает широкие возможности для конструирования слоистых соединений MoS_2 различного состава, которые невозможно получить другими методами, а также позволяет получать наноразмерные моно- и малослойные частицы дисульфида молибдена без гостя.

Важно отметить, что при использовании кристаллического MoS_2 в качестве исходного соединения при получении слоистых соединений методом монослоевого диспергирования, структура слоев MoS_2 уже на первой стадии (синтезе LiMoS_2) переходит из 2H в 1T, что может сопровождаться образованием дефектов в структуре слоя. Из-за достаточно высокой скорости формирования (сборки) частиц в дисперсии наложение слоев в частицах также характеризуется дефектами. Структурные дефекты могут играть как отрицательную, так и положительную роль для различных применений. Возможность получения наночастиц 1T- MoS_2 с дефектами представляет особый интерес для реакции фото- и электрокаталитического разложения воды, в которой именно такие системы проявляют высокую каталитическую активность

[60]. Сборка частиц в дисперсии также позволяет проводить осаждение наночастиц MoS_2 на различные подложки.

2.3 Свойства и применение дисульфида молибдена и слоистых соединений на его основе

Области применения 2H-MoS₂

Дисульфид молибдена и соединения на его основе (особенно с участием Co и Ni) применяются в важнейших промышленных процессах нефтехимии: реакциях гидрообессеривания, гидродеазотирования и гидрирования непредельных соединений в присутствии серы в сырье. Отметим, что в жестких температурных условиях этих реакций (300-400°C) только 2H(3R) модификации этого материала являются устойчивыми. Было показано, что наноразмерные модификации 2H-MoS₂ проявляют лучшие каталитические характеристики в этих реакциях гидрооблагораживания по сравнению с массивными частицами [66,67].

Другой важной областью применения 2H-MoS₂ являются трибоматериалы, в которых 2H-MoS₂ может применяться как в чистом виде, так и в комбинации с другими веществами [45,68]. Смазочный и противозадирный эффект добавок 2H-MoS₂ обусловлен устойчивостью его слоев в условиях трения и возможностью их скольжения друг относительно друга. На смазочные свойства материала также влияют состав и размер частиц MoS₂ [69,70]. Показано, что использование крупных частиц MoS₂ приводит к образованию задиров на трущихся поверхностях, применение наночастиц MoS₂ позволяет решить эту проблему [70].

Целый ряд перспективных применений 2H-MoS₂ связан с полупроводниковым характером этого материала. К ним относится, например, его использование в фотокатализаторах, тонкослойных транзисторах [71]. Нанокompозитные материалы с участием дисульфида молибдена проявляют высокую каталитическую активность в реакции фоторазложения воды под действием солнечного света, как было показано на примере композита с CdS [72]. Примечательно, что при введении MoS₂ активность этого катализатора

увеличивается на порядок по сравнению с активностью самих наночастиц CdS в тех же условиях. При этом на активность оказывает сильное влияние непосредственное взаимодействие фаз MoS₂ и CdS, которое достигается в случае формирования MoS₂ на поверхности CdS, а активность механической смеси этих частиц в несколько раз меньше [73]. Показано, что другие сокооталлизаторы, включая платину, дают в данной системе меньший эффект, чем MoS₂ [72].

Большое внимание уделяется в последнее время использованию монослоев 2H-MoS₂ в качестве активного слоя в фототранзисторах [74] и полевых транзисторах [75]. Так, был изготовлен полевой транзистор на основе монослоя 2H-MoS₂ с использованием оксида гафния (HfO₂) в качестве подзатворного диэлектрика (Рисунок 9). Авторы отмечают высокую подвижность носителей заряда и соотношение токов в открытом и закрытом состоянии порядка 10⁸ [75]. Взаимодействие MoS₂ с органическими молекулами, например, ионными жидкостями на основе производных имидазола позволяет использовать его в качестве материала затвора [76], что дает возможность получить транзисторы в виде гибких тонких пленок [77].

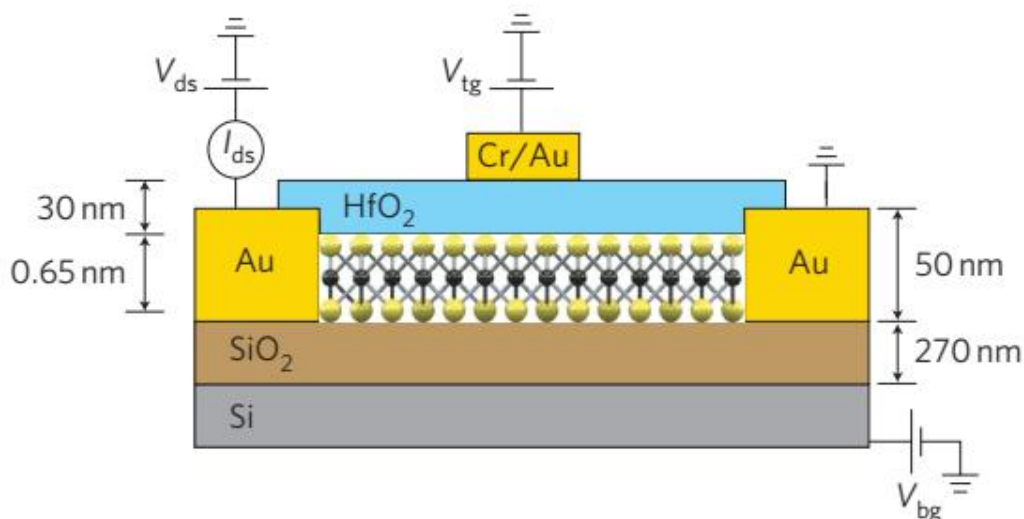


Рисунок 9. Устройство транзистора на основе монослоя 2H-MoS₂ [75].

Стоит отметить, что в таких устройствах актуальной проблемой является создание надежных контактов между полупроводниковым активным слоем и выводами. Одним из способов решения этой проблемы является получение монослоев MoS₂, в которых центральная часть имеет полупроводниковые

свойства ($2H-MoS_2$), тогда как краевые зоны являются проводящими ($1T-MoS_2$) [78].

Применение $1T-MoS_2$ в катализе

Как указывалось выше (раздел 2.1), $1T$ -модификация MoS_2 имеет проводящие свойства. Именно на этих свойствах, часто в совокупности с наличием каталитически активных центров, способных к координации с различными субстратами, основаны основные области применения $1T-MoS_2$.

Процесс электрокаталитического выделения водорода из воды привлекает наибольшее внимание [8,79], более подробно этот процесс будет рассмотрен в разделе 2.4.

Другой популярной областью применения $1T-MoS_2$ является фотохимический катализ разложения воды. В этой области дисульфид молибдена выступает в качестве сокатализатора, роль $1T-MoS_2$ в таких катализаторах (они, как правило, многокомпонентные) – обеспечение необходимой подвижности носителей заряда. Например, при использовании в фотокатализе разложения воды композитной структуры TiO_2/MoS_2 авторы объясняли ее высокую активность возможностью эффективного переноса отрицательного заряда с частиц TiO_2 на слои $1T-MoS_2$. Далее, под действием этого заряда происходит выделение молекулярного водорода из воды (Рисунок 10) [80].

В композитном наногибридном катализаторе состава $MoO_3/1T-MoS_2/g-C_3N_4$ были использованы два полупроводника для решения проблемы рекомбинации электронов и дырок, генерируемых под действием излучения, а проводящая модификация MoS_2 выступала в качестве эффективного медиатора электронов между ними обеспечивая одновременно высокоэффективное пространственное разделение полупроводников. Полученный катализатор фотокаталитического выделения водорода был значительно активнее по сравнению с $g-C_3N_4$ и $MoO_3/g-C_3N_4$ [81].

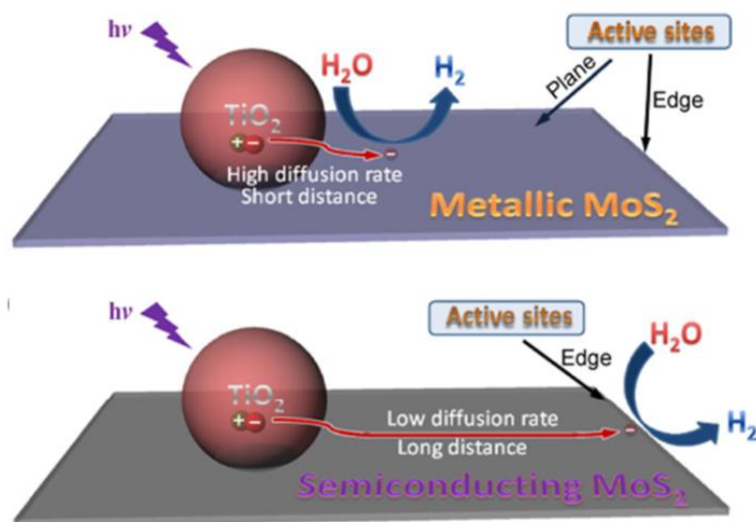


Рисунок 10. Модель фотокатализа разложения воды на композитном катализаторе $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ [80].

Интересным вариантом фотокатализатора является система 1T/2H- MoS_2 , в которой 2H-модификация выступает в качестве собственно катализатора, а 1T- MoS_2 улучшает транспортные свойства. Монослои 2H- MoS_2 со встроенными фрагментами 1T-формы, полученные гидротермальным методом, проявили высокую активность в реакции фотокаталитического выделения водорода в водно-метанольной среде (метанол использован в качестве жертвенного реагента). Авторы показали, что скорость выделения водорода зависит от содержания 1T-модификации и доли вакансий атомов серы [82].

1T- MoS_2 , полученный методом монослоевого диспергирования, может применяться в катализе органических реакций, например восстановления нитросоединений боргидридом натрия при комнатной температуре [83]. Для повышения стабильности 1T-модификации в таких процессах могут использоваться композитные системы. Так, методом самосборки был получен композит 1T- MoS_2 с восстановленным оксидом графена, такой композит имеет высокую активность в реакции восстановления 4-нитрофенола [84].

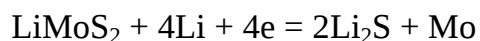
Применение 1T- MoS_2 в электронных устройствах

Исследование электродных материалов на основе 1T- MoS_2 показало возможность его применения в сверхъёмких конденсаторах. В данной

работе [60] показано, что электрохимическая емкость системы на основе 1Т-модификации в 20 раз выше чем у конденсатора на основе 2Н-MoS₂. Основными преимуществами 1Т-модификации является ее проводимость, что позволяет осуществлять быструю и эффективную зарядку-разрядку слоев, кроме того преимуществом 1Т-формы считается ее высокая гидрофильность и возможность увеличения межслоевого расстояния за счет интеркалирования катионов, в том числе органических [60,85]. Связывание 1Т-MoS₂ с органическими молекулами является перспективным направлением для его применения в электронных сверхъёмких конденсаторах. Так, композитная система 1Т-MoS₂ с молекулами полианилина, полученная методом монослоевого диспергирования, имеет большую емкость и стабильность по сравнению с неинтеркалированными частицами [86]. Аналогичным методом была осуществлена самосборка слоистого соединения отрицательно заряженных слоев 1Т-MoS₂ с катионами полидиалилдиметиламмония на поверхности стекла ИТО, это позволило получить оптически прозрачный сверхъёмкий конденсатор [87].

Материалы на основе 1Т-MoS₂ считаются перспективными для использования в качестве электродов (как катодов, так и анодов) металл-ионных батарей (литиевых, натриевых и др.). И в катодном и в анодном варианте применение MoS₂ основано на реакции интеркалирования-деинтеркалирования катионов металла и от материала требуется обеспечение высокой скорости этой реакции, большой емкости по внедрению соответствующих катионов и устойчивости при циклировании.

При использовании дисульфида молибдена в качестве анода было установлено, что кристаллическая 2Н-модификация имеет низкую емкость и стабильность, тогда как аналогичные показатели наночастиц 1Т-MoS₂ гораздо лучше [88]. Достижение высокой удельной емкости невозможно только за счет интеркалирования лития в межслоевое пространство, но оно может быть увеличено за счет дальнейшего протекания восстановительной реакции:



Кроме того, рассматривалась возможность дальнейшего присоединения лития к молибдену с образованием кластеров LiMo_x [89]. Исходя из этого, актуальной проблемой для создания анода на основе MoS_2 является стабильность и возможность обратимого образования слоев дисульфида молибдена из Li_2S и молибдена.

Отмечалось, что стабильность при циклировании может быть значительно повышена за счет взаимодействия MoS_2 с полимерными молекулами, такими как поли(3,4-этилен диокситриофен) (PEDOT) [90] и полиэтиленгликоль (PEO) (Рисунок 11). По-видимому, стабильность при циклировании повышается как за счет сохранения способности MoS_2 присоединять ионы лития, так и за счет облегчения транспортировки ионов лития между электролитом и анодом за счет PEO [88].

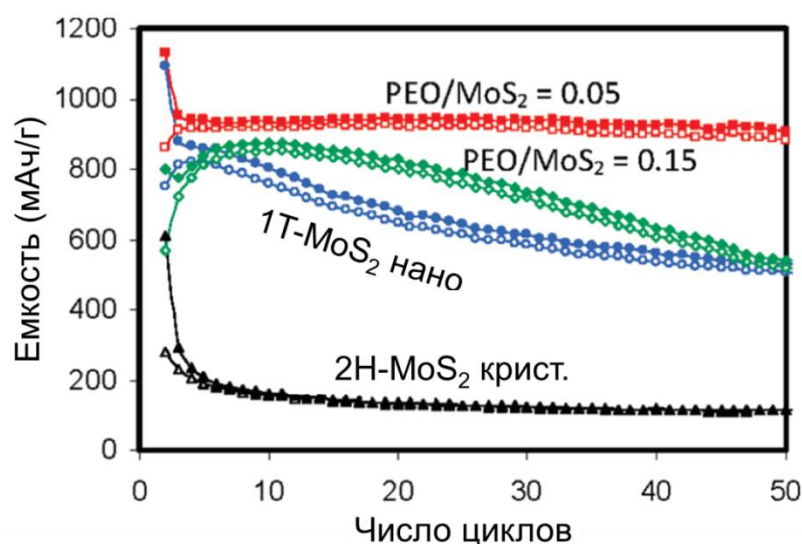


Рисунок 11. Изменение емкости при циклировании материалов на основе MoS_2 [88].

В публикациях авторы отмечают, что увеличение межслоевого расстояния в дисульфиде молибдена за счет внедрения гостевых полимерных молекул например, PEO, позволяет значительно увеличить скорость диффузии ионов лития, натрия или магния [4,88,91], а также повысить стабильность и емкость натрий- и магний-ионных батарей [92]. Увеличение скорости диффузии также может быть достигнуто, за счет функционализации слоев MoS_2 метильными группами [93].

Интересной областью применения 1T-MoS₂ является создание на его основе электрохимических биосенсоров, например, сенсоров глюкозы [94] и пестицидов [95].

Во многих перечисленных выше областях применения улучшение свойств 1T-MoS₂ достигнуто за счет взаимодействия с органическими или полимерными молекулами. Исходя из этого, изучение механизмов взаимодействия таких молекул с сульфидными слоями представляет несомненный интерес.

2.4 Использование систем на основе дисульфида молибдена в качестве катализатора реакции выделения водорода из воды под действием электрического тока

Дисульфид молибдена является высокоэффективным катализатором восстановления водорода в процессе электрохимического разложения воды. В англоязычной литературе данная реакция сокращенно обозначается HER (Hydrogen evolution reaction). Возможность протекания данной реакции на частицах MoS₂ была предположена по данным квантовохимических расчетов в середине 2000х [96,97].

2.4.1 Экспериментальное определение активности катализаторов HER

Скорость протекания электрохимической реакции зависит от приложенного к электроду потенциала. Обычно, протекание реакции изучают по зависимости протекающего тока, а, следовательно, скорости выделения водорода, от приложенного потенциала (перенапряжения относительно стандартного потенциала восстановления водорода). Эта зависимость описывается уравнением, сформулированным Тафелем [98]:

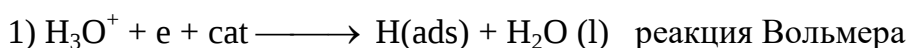
$$\Delta V = A \ln \left(\frac{I}{I_0} \right)$$

где ΔV перенапряжение, A коэффициент Тафеля, I – плотность тока, I_0 плотность обменного тока.

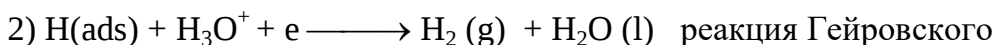
Согласно этому уравнению, зависимость плотности тока от приложенного напряжения является экспоненциальной и значение коэффициента A в ней

соответствует изменению ΔV , необходимому для увеличения плотности тока в e раз. Для удобства вычислений в большинстве работ анализируется зависимость десятичного логарифма плотности тока от перенапряжения: $\Delta V = A \lg \left(\frac{I}{I_0} \right)$. Коэффициент A (или коэффициент Тафеля), исходя из формулы, имеет ту же размерность, что и ΔV (В или мВ) и, в случае десятично-логарифмического уравнения, в литературе часто используют написание размерности *мВ/декаду*.

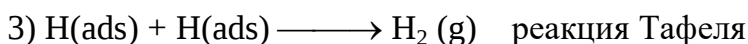
Наименьшее значение коэффициента Тафеля достигается при использовании благородных металлов, так, на платине он равен 30мВ/декаду. Согласно теоретическим представлениям значение коэффициента A определяются механизмом и лимитирующей стадией реакции [99,100]. В общем виде реакция восстановления водорода на гетерогенных катализаторах описывается механизмом Вольмера-Гейровского-Тафеля, первая стадия которого заключается в адсорбции и восстановлении атома водорода из катиона оксония:



Выделение водорода может протекать по двум механизмам. Один из них описывается реакцией Гейровского. Он подразумевает взаимодействие катионов оксония с атомами водорода, адсорбированными на катализаторе, в результате чего образуется молекулярный водород:



Вторым вариантом выделения водорода является реакция Тафеля. В данной реакции молекулы водорода образуются из адсорбированных на поверхности катализатора атомов водорода:



Согласно расчетам, в случае, когда лимитирующей стадией реакции является адсорбция (реакция Вольмера), наименьшее значение A составляет 120мВ/декаду. Если лимитирующей стадией является выделение водорода, то значение A составляет 40 мВ/декаду при протекании процесса по механизму Вольмера-Гейровского и 30мВ/декаду при механизме Вольмера-Тафеля [99,101].

Экспериментальное определение значений коэффициента Тафеля проводится по линейной области поляризационной кривой в полулогарифмических координатах (Рисунок 12). При малых плотностях тока вид этой кривой всегда отклоняется от линейного из-за протекания обратной реакции, поэтому выбор линейного участка должен осуществляться в области с достаточно высокими плотностями тока.

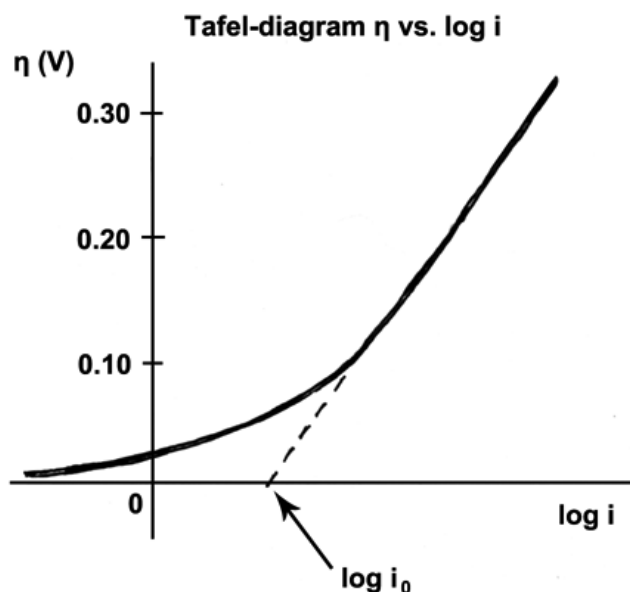


Рисунок 12. Вид поляризационной кривой в полулогарифмических координатах.

Стоит отметить, что наилучшее значение наклона, отвечающее соответствующему механизму реакции, в реальных условиях труднодостижимо. Помимо кинетической активности электрохимической реакции, на скорость протекания реакции также оказывают влияние кинетика массопереноса: подвода реагирующего вещества из объёма раствора к поверхности электрода и отвода продукта реакции от электрода в объём раствора. С учетом кинетики массопереноса скорость реакции определяется уравнением Коутецкого-Левича [102]:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_d}$$

где I_k – кинетическая плотность тока, I_d – диффузионная плотность тока.

Достижение наилучшего показателя A возможно только в случае, когда медленной является кинетическая стадия, то есть протекание реакции на электроде, а диффузионный перенос не лимитирует скорость реакции. На практике это достигается использованием вращающегося дискового электрода (RDE). Поскольку диффузионная плотность тока пропорциональна квадратному корню угловой скорости вращения электрода [102], при высоких скоростях вращения диффузионные ограничения становятся малы. Измерение активности при разных скоростях вращения позволяет разделить диффузионный и кинетический вклады [103], однако таких исследований для систем на основе MoS_2 крайне мало, в большинстве работ полученные зависимости анализируются в рамках уравнения Тафеля.

С учетом вышесказанного, кинетика реакции HER, проводимой с использованием RDE, может сильно отличаться от кинетики в обычных электролизерах. Большее сходство по условиям протекания реакции с электролизерами имеют системы, в которых катализатор наносится на графитовую бумагу, а вращение электрода отсутствует [104]. Активность катализатора в таких системах, как правило, ниже, чем при использовании вращающегося дискового электрода из-за наличия диффузионных ограничений, а также образования микропузырьков водорода, блокирующих поверхность катализатора.

Кроме диффузионных ограничений, на вид поляризационной кривой влияет наличие сопротивления в системе, которое учитывается следующей зависимостью:

$$\Delta V = A \lg \left(\frac{I}{I_0} \right) + IR,$$
 где R – сопротивление между электродом сравнения и рабочим электродом.

Без учета сопротивления линейный вид зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока будет наблюдаться только в области малых плотностей тока, при которых значение IR будет мало. Однако эта область достаточно мала, а при малых токах на точность измерения сильно влияют процессы зарядки/разрядки двойного слоя катализатора и протекание обратной

реакции. Поэтому в большинстве исследований вклад сопротивления учитывается при измерении или при обработке экспериментальных данных.

Вторым параметром уравнения Тафеля является плотность обменного тока I_0 , которая характеризует количество активных центров и скорость протекания реакции HER на них при нулевом потенциале (Рисунок 12). Стоит отметить, что при нулевом потенциале выделение водорода не происходит, так как на катализаторе протекает обратная реакция с той же скоростью, что и прямая.

Из-за наличия диффузионных ограничений вид экспериментальной зависимости $\lg I = f(\Delta V)$ отклоняется от экспоненциального, при сильных отклонениях это может приводить к тому, что однозначно определить ни коэффициент Тафеля, ни плотность обменного тока становится невозможным. Кроме плотности обменного тока и коэффициента Тафеля катализаторы часто оценивают по потенциалу достижения плотности тока 10 mA/cm^2 (V_{10}), поскольку это удобный для сравнения и важный с практической точки зрения (например, для применения в фотовольтаических устройствах) параметр.

2.4.2 Электрокаталитические свойства MoS_2 в реакции выделения водорода из воды

Для катализаторов HER было показано, что зависимость плотности обменного тока I_0 от энергии связывания водорода на поверхности катализатора описывается вулканообразной кривой, типичной для процессов, подчиняющихся принципу Сабатье (Рисунок 13) [96,105,106]. Наибольшую активность проявляют системы, в которых энергия связывания близка к нулю, что наблюдается, например, для платины [106].

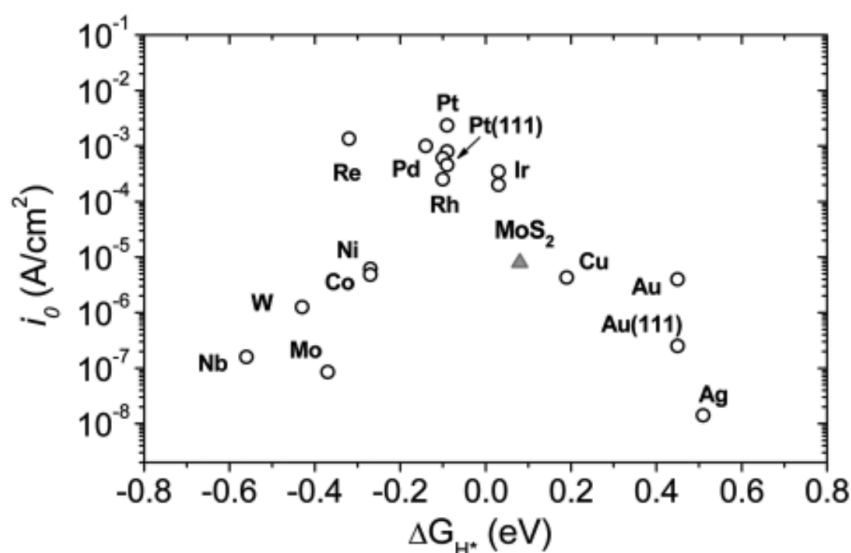


Рисунок 13. Вид вулканообразной зависимости плотности обменного тока от энергии Гиббса связывания водорода различными металлами и MoS₂ [96].

Установлено, что дисульфид молибдена имеет небольшое значение энергии связывания водорода, благоприятствующее протеканию реакции HER (Рисунок 13) [96,107]. Согласно расчетам, значение этой энергии зависит от степени покрытия водородом поверхности MoS₂, типа центра, на котором происходит присоединение водорода (краевые атомы Mo, базальные атомы S), толщины частиц катализатора и природы подложки, на которую они наносятся. Таким образом, выбор модели в расчете приводит к заметному отличию в получаемых энергиях связывания. Исходя из этого, можно заключить, что фактические свойства катализатора также могут сильно зависеть от перечисленных выше факторов. Стоит отметить, что в упомянутых работах была рассмотрена стабильная 2H-модификация MoS₂ и для нее показано, что активными в катализе могут быть только краевые атомы молибдена, тогда как на базальных плоскостях реакция идти не может.

Вслед за первыми теоретическими работами, показавшими перспективность применения дисульфида молибдена в катализе HER, был опубликован ряд экспериментальных работ, демонстрирующих высокую активность систем на его основе [79,108,109]. К настоящему времени опубликовано достаточно много работ, в которых авторами предприняты попытки улучшить каталитические свойства материала [110], влияя на

различные факторы, которые фигурировали и в упомянутых выше расчетах (энергия связывания водорода, количество каталитических центров и др.). Для улучшения показателей активности часто используются наночастицы MoS_2 , имеющие большую долю поверхностных атомов [111], кроме того, для этой цели синтезируют дефектные материалы с большим числом активных центров [112,113], применяют допирование металлами [114,115], создание вакансий атомов серы и/или внедрение атомов азота в структуру сульфидных слоев [17,58].

Важно отметить, что системы на основе 1T- MoS_2 имеют большее количество активных центров, чем системы на основе 2H-модификации, поскольку, в отличие от 2H- MoS_2 , для 1T- MoS_2 найдено, что активность в катализе могут проявлять, как краевые, так и базальные центры [113]. Однако, соотношение их вкладов в скорость реакции однозначно не установлено. Так, изучая монослои 1T- MoS_2 , авторы показали, что реакция протекает преимущественно на краевых атомах слоев [113]. Однако в другой работе, где сравнивалась активность 2H и 1T-модификаций до и после окисления краевых фрагментов, было установлено, что в случае 2H-модификации активность после такой обработки значительно снижалась, тогда как в случае 1T- MoS_2 она практически не изменялась [79] (Рисунок 14), что противоречит преимущественному вкладу краевых центров в активность 1T- MoS_2 .

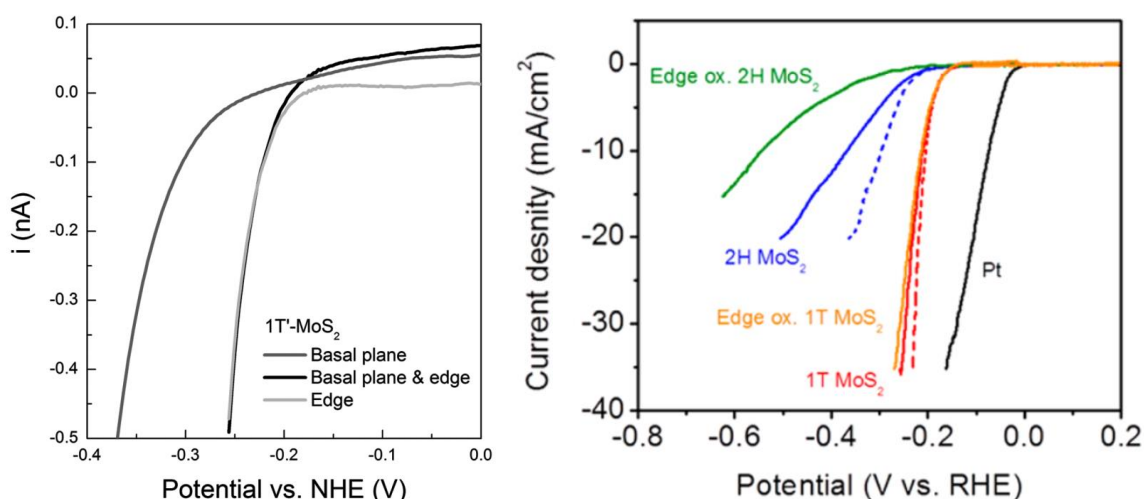


Рисунок 14. Сравнение активности базальных и краевых атомов в монослоях 1T- MoS_2 (слева) [113], 2H- MoS_2 и 1T- MoS_2 с окисленными краевыми фрагментами (справа) [79].

Кроме большего количества активных центров, важным преимуществом систем на основе 1T-MoS₂, является проводимость материала. В случае полупроводникового 2H-MoS₂ для эффективного протекания электрокаталитической реакции требуется применение композитных систем с добавлением проводящего компонента, например, графита [116].

Важно отметить, что катализаторы на основе 1T-MoS₂ позволяют достигать более низких значений коэффициента Тафеля по сравнению с 2H-MoS₂. Так, в системах на основе 1T-MoS₂ наилучшее значение коэффициента A составило ~40 мВ/декаду [55,79], а диапазон типичных значений, приводимых различными авторами, составляет 40-80 мВ/декаду [28,109,117]. Исходя из этого, можно заключить, что на 1T-MoS₂ реакция протекает по механизму Вольмера-Гейровского, лимитирующей стадией является выделение водорода. В случае же 2H-MoS₂ значения A обычно находятся в диапазоне 70-120 мВ/декаду [79,109], хотя в отдельных случаях достигают 200 мВ/декаду [117]. Отметим, что сопоставление активности разных катализаторов по этому показателю довольно условно, если поляризационные кривые получены в разных условиях и на разных по конструкции электродах.

Для синтеза катализаторов на основе 1T-MoS₂ в литературе преимущественно используются метод монослоевого диспергирования и гидротермальный синтез.

Как упоминалось в разделе 2.3.2, “классические” условия гидротермального синтеза дисульфида молибдена приводят к формированию преимущественно 2H-MoS₂. Катализаторы с участием 1T-MoS₂, полученные этим методом, во многих случаях содержали различные молекулы в межслоевом пространстве. Полученные гидротермальным методом наночастицы 1T-MoS₂, интеркалированного катионами аммония, проявляли заметную активность в HER [118,119]. Термообработка полученного соединения приводила к выходу молекул аммиака из межслоевого пространства, значительному снижению активности и ухудшению проводящих свойств материала. Учитывая высокую температуру обработки (400-500°C), можно предположить, что наблюдаемое

ухудшение показателей объясняется структурным переходом MoS_2 из 1Т- в 2Н-форму.

Соединения с органическими молекулами (метиламмонием, производными п-фенилендиамина), полученные гидротермальным методом [17,28,120], проявили высокую активность в HER в сравнении с неинтеркалированным MoS_2 , полученным аналогично, что может быть обусловлено обогащением гибридных соединений 1Т формой за счет модифицирования состава сульфидного слоя, в частности, создания в нем вакансий атомов серы и/или внедрения атомов азота [17].

Таким образом, использование гетерослоистых органо-неорганических соединений MoS_2 , полученных гидротермальном синтезом, в качестве катализаторов HER позволяет существенно повысить активность, по-видимому, за счет увеличения доли 1Т- MoS_2 . Однако можно отметить, что стабильность полученных соединений в условиях кислотного электрокатализа, который использовался авторами для тестирования полученных систем, не изучалась.

При использовании метода монослоевого диспергирования для получения катализаторов HER типично осаждают неинтеркалированные частицы 1Т- MoS_2 на электрод из монослоевой дисперсии LiMoS_2 или взвеси частиц 1Т- MoS_2 [79]. В первом случае, очевидно, происходит формирование слоистого сольвата с катионами лития, который затем под действием серной кислоты разлагается с образованием неинтеркалированного 1Т- MoS_2 [2].

Представляет интерес возможность модифицирования свойств катализатора за счет изменения условий метода монослоевого диспергирования. Так, при диспергировании прекурсора, полученного интеркалированием лития в жидком аммиаке, были получены частицы 1Т- MoS_2 с высокой пористостью, наличием большого числа вакансий атомов серы и краевых фрагментов [121]. Это позволило улучшить значение показателя V_{10} по сравнению с катализатором на основе 1Т- MoS_2 , для которого прекурсор был получен методом монослоевого диспергирования в стандартных условиях (по реакции с н-бутиллитием).

В нескольких работах были предприняты попытки использовать возможности метода монослоевого диспергирования для модифицирования

строения катализаторов HER. Например, был изучен эффект внедрения в межслоевое пространство MoS_2 катионов металлов: щелочных (Na), щелочно-земельных (Ca) и переходных (Ni, Co), что влияло на активность полученных систем [114]. Исходя из условий синтеза и структурных параметров материалов очевидно, что в этих условиях происходит сборка соединений с гидратированными катионами металлов по аналогии с известными данными [122], хотя авторы это явно не указывают. Можно также отметить, что исходные соединения получены в нейтральной среде, а их устойчивость в электролите ($0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$), которую авторы не изучали, представляется маловероятной.

Электрокаталитическая активность слоистых соединений дисульфида молибдена с органическими молекулами, полученных методом монослоевого диспергирования, до настоящего времени практически не изучалась. Однако в одной из работ описано применение данного метода для получения слоев MoS_2 , атомы серы которых связаны ковалентно с различными органическими частицами в результате взаимодействия с ароматическими солями диазония [117].

Показано, что при образовании связи с акцепторными заместителями, активность в HER гораздо ниже, чем при связывании сульфидных слоев с электронодонорным п-диметиламинофенилом (Et_2NPh). Тем не менее, активность функционализированных слоев 1T- MoS_2 и в этом случае оказалась ниже, чем у 1T- MoS_2 без органических молекул. Однако, на примере соединения с Et_2NPh был продемонстрирован эффект стабилизации 1T- MoS_2 : активность неинтеркалированного 1T- MoS_2 снижалась при термической обработке или длительном электролизе, тогда как у функционализированной системы показатели оставались стабильными (Рисунок 15) [117].

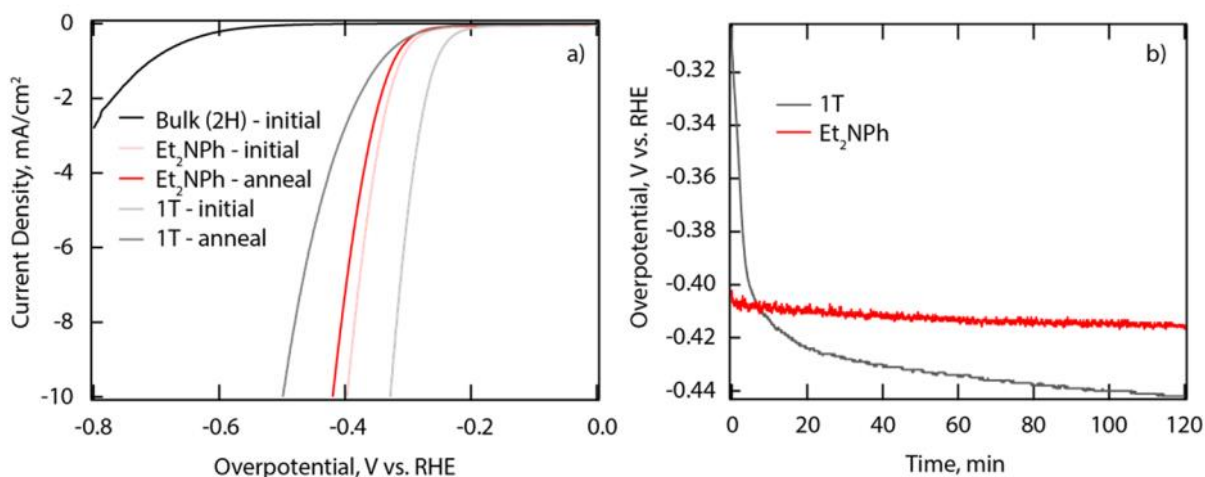


Рисунок 15. Эффект связывания 1T-MoS₂ с Et₂NPh: кривые ЦВА до и после прогрева (слева) и изменение потенциала от времени при электролизе с плотностью тока 10мА/см² (справа) [117].

Стоит отметить, что стабильность большинства каталитических систем изучалась только с помощью продолжительных электрохимических измерений. Как правило, кривая ЦВА записывалась 1000 раз или проводился электролиз при постоянной плотности тока в течении нескольких часов, после чего показатели активности сравнивались с исходными [110]. Однако надо учитывать, что, как было отмечено в разделе 2.1, 1T-MoS₂ может переходить в менее активную 2H-модификацию. Этот процесс идет достаточно медленно при комнатной температуре, но ускоряется при нагревании, поэтому несомненный интерес представляет изучение стабильности катализаторов на основе 1T-MoS₂, подвергнутых термическому воздействию.

2.5 Методы характеристики структуры соединений на основе MoS₂

Для определения структурных, размерных и морфологических характеристик слоистых соединений на основе дисульфида молибдена используется ряд физико-химических методов, позволяющих получить структурную информации об объекте исследования непосредственно (рентгеновская дифракция, микроскопия и др.) или сделать выводы о его строении на основании корреляций структура-свойство, регистрируя, например, спектральные характеристики объекта.

2.5.1 Спектроскопические методы, позволяющие определить структурный тип слоя MoS_2

Спектроскопические методы часто применяются для детектирования структурного типа слоев MoS_2 в слоистых наносистемах на основе дисульфида молибдена, так как спектральные свойства полупроводниковой (2H, а также 3R) и металлической (1T) модификаций MoS_2 значительно отличаются.

Спектры поглощения в УФ и видимой области являются наиболее простыми для отнесения структуры MoS_2 к одному из двух упомянутых типов. Спектр поглощения полупроводникового 2H- MoS_2 состоит из нескольких полос с краями поглощения в видимой области при ~ 500 и ~ 700 нм, обусловленных переходами в зону проводимости с разных уровней валентной зоны (Рисунок 16). С коротковолновой стороны краев поглощения проявляются максимумы экситонной природы (при ~ 400 нм, ~ 460 нм, ~ 615 нм, ~ 660 нм) [123]. Спектр 1T- MoS_2 монотонный, максимумов на нем не наблюдается [55].

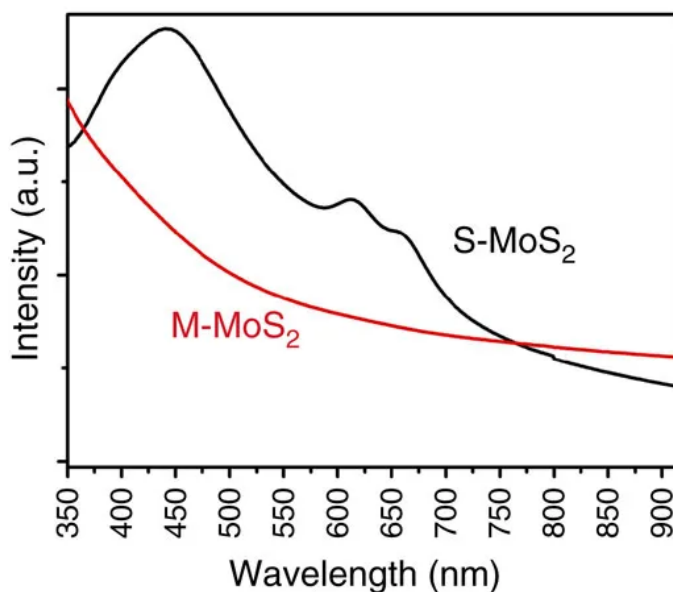


Рисунок 16. Спектры поглощения 2H- MoS_2 (черная линия) и 1T- MoS_2 (красная линия) [55].

Спектры фотолюминесценции также позволяют выявить присутствие полупроводниковой модификации 2H- MoS_2 , если соответствующие частицы находятся в мало- или монослоевой форме. Как известно, кристаллический 2H- MoS_2 представляет собой непрямозонный полупроводник с шириной

запрещенной зоны ~ 1.2 эВ [124]. Из-за проявления квантового-размерного эффекта ширина зоны начинает увеличиваться при уменьшении размера кристаллита меньше 100 нм [125]. Для монослоя 2H-MoS₂ ширина запрещенной зоны достигает значения 1.9 эВ, при этом тип зоны меняется с непрямой на прямую, что приводит к сильному увеличению интенсивности фотолюминесценции (примерно в 10^4 раз по сравнению с многослойными частицами) [126]. В отличие от 2H-MoS₂, в случае 1T-MoS₂ фотолюминесценция практически не наблюдается, так как эта модификация является проводящей [127]. Отметим, что метод позволяет определить наличие частиц 2H-MoS₂ с толщиной кристаллитов менее 10 нм [127], а для выявления более массивных частиц он не подходит из-за ослабления интенсивности люминесценции (Рисунок 17).

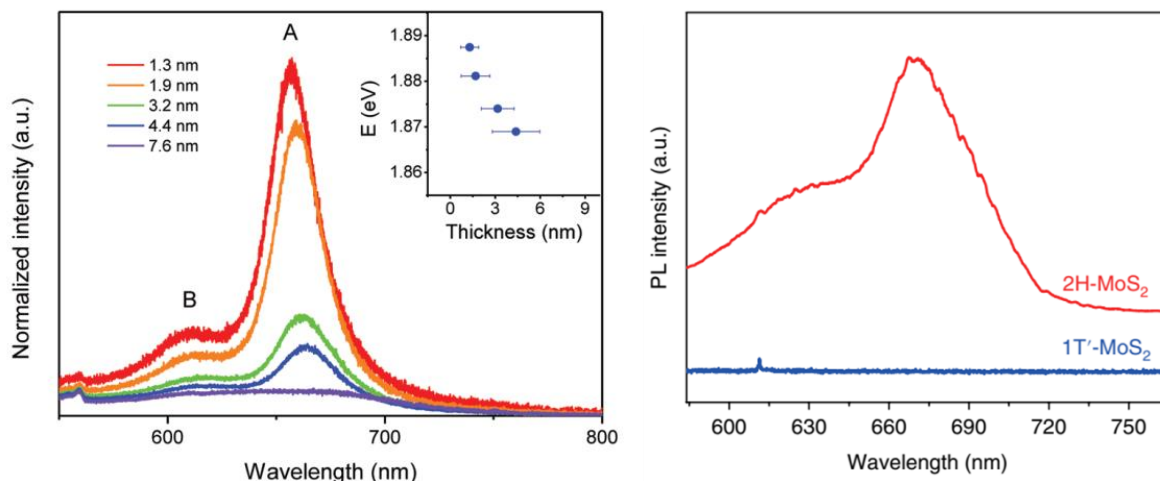


Рисунок 17. Спектры фотолюминесценции частиц 2H-MoS₂ разной толщины (слева) [127], сопоставление спектров 2H и 1T-MoS₂ (справа) [128].

Раман-спектроскопия (или спектроскопия комбинационного рассеяния) часто применяется для подтверждения формирования 1T-модификации MoS₂. Для возбуждения колебательных мод, как правило, используется лазер с длиной волны, находящейся в видимом диапазоне (488, 532 и 633 нм) [4]. Спектры, полученные при использовании лазера с длиной волны 633 нм, имеют более сложный вид, чем в случае других длин волн, так как такое возбуждение является резонансным для 2H-MoS₂, в результате чего, помимо двух основных колебательных мод E_{2g}^1 и A_{1g} , в спектрах наблюдается множество других пиков

(Рисунок 18). Ключевым признаком наличия 1T-MoS₂ является появление в спектре образца колебательных мод J₁, J₂, J₃ (Рисунок 18), впервые обнаруженных экспериментально Робертом Фриндтом с коллегами [12]. Стоит отметить, что облучение лазером инициирует фазовый переход 1T-MoS₂ в 2H-форму [128]. Поэтому, наряду с модами 1T-модификации, в спектрах обычно присутствуют также характеристические моды 2H-MoS₂ [32], что может свидетельствовать как о присутствии этой модификации в исходном образце, так и о ее образовании под действием лазерного облучения. Исходя из этого, для изучения систем на основе 1T-MoS₂ требуется использование лазерного излучения низкой мощности.

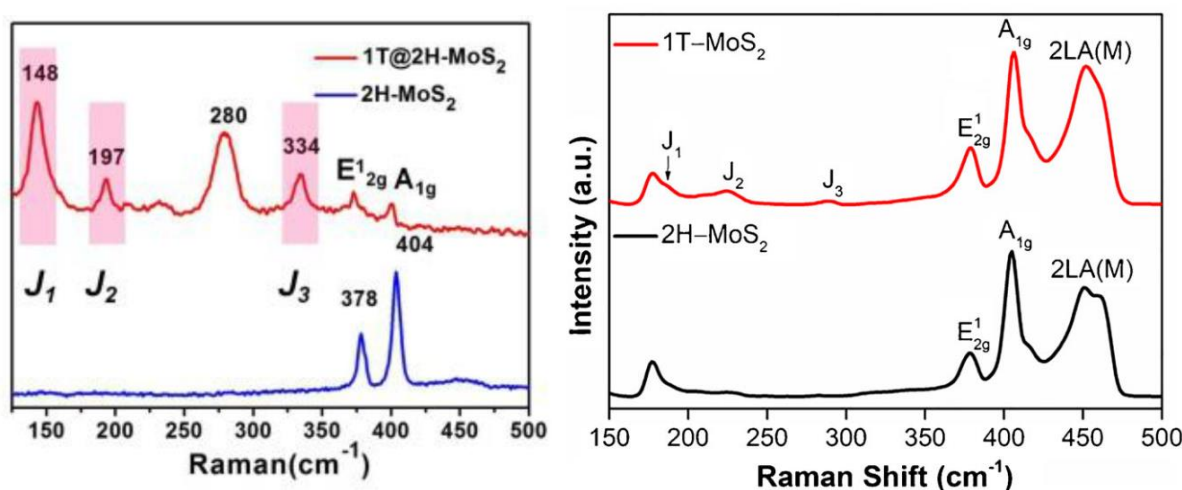


Рисунок 18. Рамановские спектры 1T-MoS₂ и 2H-MoS₂, полученные при использовании лазера с длиной волны 532 нм (слева) [32] и 633 нм (справа) [129].

Метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии (XPS или РФЭС), позволяет определить энергию уровней валентной зоны элементов, оценить их зарядовое состояние и координационное окружение. Особенностью метода XPS является небольшая «глубина» исследования образца, составляющая 5-10 атомных слоев.

При изучении слоистых систем на основе MoS₂ обычно анализируют спектры Mo 3d и S 2p, которые содержат дублетные пики Mo 3d_{5/2} - Mo 3d_{3/2} и S 2p_{3/2} - S 2p_{1/2}. Энергетическое положение уровней Mo и S в 1T-MoS₂ ниже по энергии на ~1 эВ, чем у 2H-MoS₂ [127,128] (Рисунок 19). Разложение спектра Mo 3d позволяет установить соотношение 1T и 2H-модификаций (Рисунок 19), однако для корректного определения необходимо учитывать возможное

появление в низкоэнергетической области спектра Mo 3d пика S 2s [17], а в высокоэнергетической области примесной окисленной формы (MoO_3) [130,131].

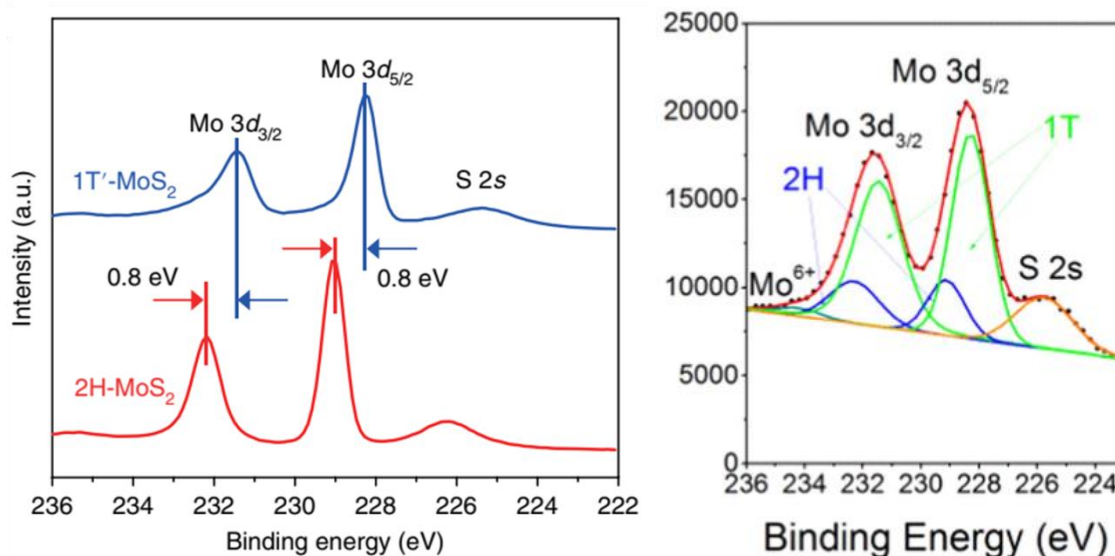


Рисунок 19. Спектры XPS Mo 3d 1T-MoS₂ и 2H-MoS₂ высокой чистоты (слева) [128] и разложение спектра смеси 2H и 1T-модификаций [131].

Помимо установления соотношения 1T и 2H-модификаций метод XPS может применяться для определения доли вакансий атомов серы по соотношению пиков Mo 3d и S 2p [17,58]. В работах, посвященных изучению слоистых соединений MoS₂ с органическими молекулами, анализировались также спектры N 1s [17,28,58]. Интерпретацию спектров N 1s затрудняет то, что они перекрываются с сигналами Mo 3p, в особенности Mo 3p_{3/2} [17,59].

2.5.2 Структурные методы

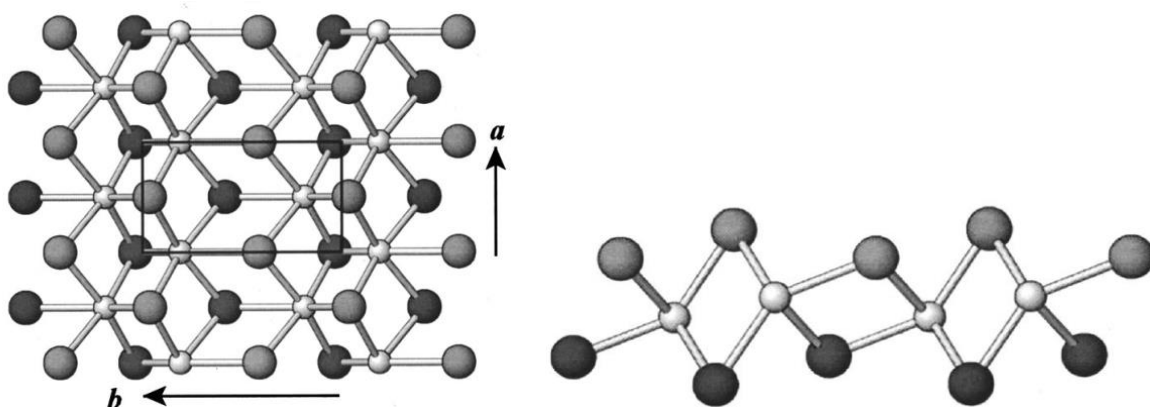
В данном разделе обсуждаются методы, применение которых при изучении слоистых систем на основе MoS₂ позволило установить структурные параметры, такие как длины связей, параметры элементарной ячейки и, в отдельных случаях, кристаллическую структуру в целом.

Анализ околоразрывной структуры рентгеновского поглощения XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure), позволяющий установить электронное состояние и симметрию ближайшего окружения поглощающего атома, и анализ тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure), позволяющий определить

геометрические характеристики локального окружения (5-10Å) поглощающего атома [132], широко использовались для систем на основе дисульфида молибдена. Для применения данных методов требуется мощный источник рентгеновского излучения и возможность изменения длины его волны, поэтому подобные эксперименты в большинстве случаев проводились с использованием синхротронных источников.

С использованием EXAFS (в комбинации с порошковой рентгеновской дифракцией) установлены структура слоя MoS_2 , включая наличие и предположительный мотив искажений его структуры в монослоевых дисперсиях [133] и слоистых соединениях с рядом органических и неорганических катионов [61,132]. Анализ данных на К-крае молибдена в исследуемых системах выявил перераспределение длин связей Мо-Мо и наличие цепочек из атомов молибдена (Рисунок 20) [61,133]. С помощью метода EXAFS были впервые выявлены корреляции структурных характеристик слоев MoS_2 с величиной отрицательного заряда, перенесенного на эти слои [61]

Детальное установление структуры слоя MoS_2 в частицах, осажденных из монослоевых дисперсий, было проведено в работе [133], исходя из предположения об изоструктурном строении монослоев MoS_2 и MoSe_2 , поскольку только для последнего можно получить данные EXAFS не только на К-крае Мо, но и на К-крае халькогена. Комбинируя эти данные с дифракционными, удалось создать полную структурную модель монослоя для данных соединений (Рисунок 20) [133]. Ее особенностями являются гофрировка поверхности слоя MoSe_2 (MoS_2) и выход атомов молибдена из плоскости слоя.



**Рисунок 20. Структура слоя MoS_2 в монослойной дисперсии [133].
Вид слоя сверху (слева) и вдоль оси a (справа).
Атомы молибдена обозначены шарами меньшего радиуса.**

В отдельных случаях, методом EXAFS были получены важные структурные характеристики не только слоев MoS_2 , но и интеркалированных молекул. Например, в соединениях MoS_2 с аренирутиевыми аква-комплексами $[(\text{arene})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, было обнаружено образование связи Ru-Ru после интеркалирования, что позволило сделать вывод об их димеризации в мостиковые комплексы $[(\text{arene})\text{Ru}(\mu\text{-OH})_3\text{Ru}(\text{arene})]^+$ в условиях реакции [134].

Для слоистых соединений с органическими молекулами, полученных гидротермальным методом, с помощью EXAFS было обнаружено образование атомами молибдена связей с расстоянием $2.0 \text{ \AA}$. Исходя из наличия на спектре XPS N 1s пика с энергией связи, близкой к таковой в нитридах молибдена и корреляции интенсивности данного пика с долей вакансий атомов серы авторами был сделан вывод о расположении атомов азота в вакантных позициях атомов серы [17].

Обстоятельства, ограничивающие объем структурной информации, получаемой методом EXAFS для соединений на основе MoS_2 носят общий характер для данного метода: он позволяет надежно установить только ближайшее окружение атома в частице, при этом координационные числа оцениваются с довольно большой погрешностью [132].

Анализ функции радиального распределения атомов (PPA). Для определения дальнего окружения атомов в частице может быть использован анализ функции PPA, получаемой в результате Фурье-преобразования

дифракционных данных (в англоязычной литературе этот метод часто называют PDF: Pair Distribution Function) [135]:

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_{Q_{min}}^{Q_{max}} Q(S(Q) - 1) \sin(Qr) dQ, \quad Q = 2\pi \frac{\sin(\theta)}{\lambda}$$

где $G(r)$ – приведенная функция РРА, $S(Q)$ – нормализованная интенсивность рассеяния излучения, θ – дифракционный угол, λ – длина волны используемого излучения. Вид функции РРА схож с Фурье-образом осцилляций EXAFS, однако возможности метода РРА гораздо выше, в современных работах полученная функция РРА моделируется с использованием структурной модели, при этом рассматривается окружение атома в радиусе $\sim 30\text{-}50 \text{ \AA}$. При исследовании наночастиц наблюдение дальнего порядка фактически ограничивается размером частиц [136].

Как видно из вида формулы расчета функции РРА, на качество полученной функции влияют точность измерения интенсивности, шаг Q и область интегрирования (Q_{min} и Q_{max}) [137]. Для определения строения относительно упорядоченных систем с наличием дальнего порядка требуется получение точной функции РРА, для этого используют рентгеновское синхротронное излучение или источник нейтронов [138]. Область интегрирования сильно зависит от длины волны используемого излучения и диапазона дифракционных углов. Снижение длины волны излучения позволяет увеличить область интегрирования, что улучшает разрешение функции РРА. Поэтому использование нейтронного излучения в рамках этого метода имеет ряд преимуществ по сравнению с рентгеновским. Кроме того, рассеивающая способность нейтронов атомами с сильно отличающимися порядковыми номерами близка, что позволяет более надежно определять положения легких атомов (Рисунок 26) [139]. Однако применение нейтронного излучения имеет и ряд недостатков, наиболее значимым из которых является трудность работы с атомами протия, из-за чего, в случае наличия водорода в исследуемом соединении, требуется получать дейтерированные образцы или вносить специализированные поправки [140].

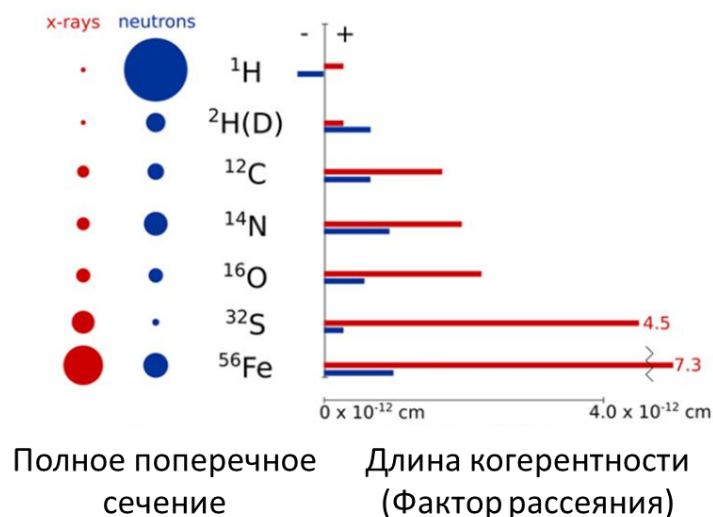


Рисунок 21. Факторы рассеяния рентгеновского и нейтронного излучений [139].

Работы по использованию метода РРА для соединений MoS_2 редки и ограничиваются всего несколькими примерами, все приведенные ниже работы были выполнены с использованием синхротронного рентгеновского излучения. Метод РРА был использован для установления структуры LiMoS_2 [141]. В ней был выявлен мотив сверхструктуры, в котором атомы молибдена образуют ромбы, соединенные в цепи (Рисунок 22). В этой же работе впервые была подтверждена экспериментально структурным методом октаэдрическая координация молибдена в слоях MoS_2 . Метод РРА был применен также для установления строения соединения $\text{Ag}_{0.4}\text{MoS}_2$, полученного методом монослоевого диспергирования. Авторы отмечали сильную разупорядоченность структуры [136]. Упомянулось, что попытка установить атомную структуру неинтеркалированного 1T- MoS_2 с помощью РРА не увенчалась успехом из-за его метастабильности [135].

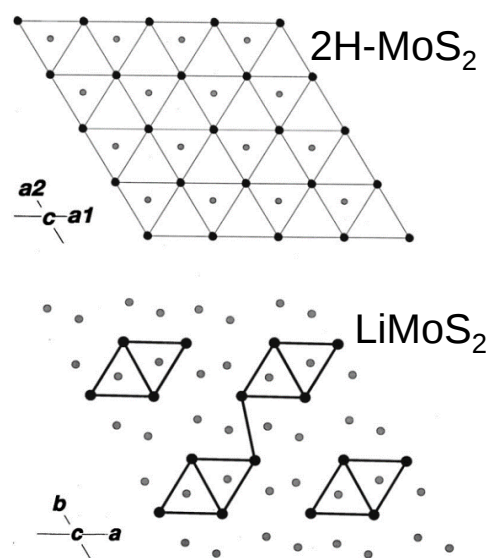
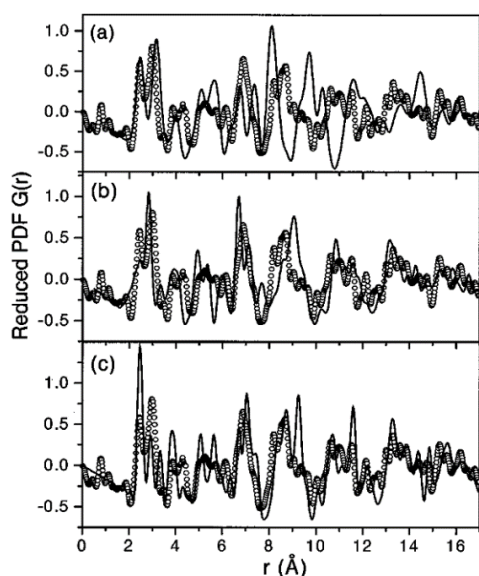


Рисунок 22. Моделирование функции РРА для LiMoS_2 (слева) с использованием структур с призматическим окружением молибдена и гексагональной ячейкой (а) и с октаэдрическим окружением и тригональной (b) или триклинной (с) ячейками [141]. Структуры слоя MoS_2 в LiMoS_2 и в кристаллическом 2H-MoS_2 (справа). Атомы молибдена отображены черными точками, атомы серы серыми точками.

Электронная дифракция позволяет непосредственно установить параметры ячейки исследуемого соединения по дифракционной картине, возникающей при облучении образца электронным пучком. Поскольку анализируемая область образца в этом методе может быть достаточно малой (100 и менее нм), становится возможным получение трехмерной картины дифракции от отдельного кристаллита в поликристаллических образцах. Как правило, данный метод применяется вместе с просвечивающей электронной микроскопией, так как современные электронные микроскопы позволяют проводить одновременно оба эксперимента.

Использование электронной дифракции позволило установить сверхъячейку в наночастицах MoS_2 [9] и слоистых соединениях с органическими катионами (Рисунок 23) [63]. Данную информацию получили по дифракционной картине, возникающей при облучении частиц, ориентированных базальными гранями перпендикулярно электронному пучку.

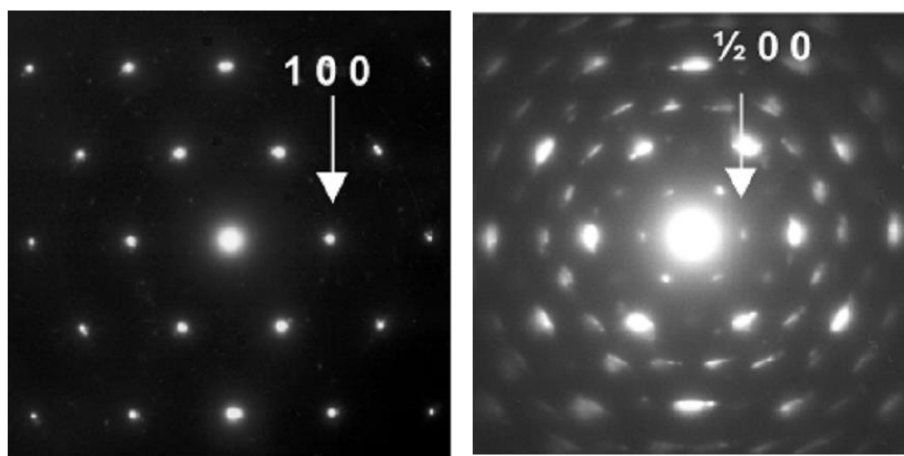


Рисунок 23. Дифракционные картины 2H-MoS₂ (слева) и слоистого соединения с MoS₂ уротропином (справа) [63]. Индекс Миллера $\frac{1}{2}$ выбран по отношению к ячейке 2H-MoS₂.

Просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ или ПЭМ) дает возможность не только изучить морфологию частиц соединения, но и получить структурную информацию в случае использования микроскопов, достигающих атомного разрешения. Изображения ТЕМ позволяют выявить периодичность расположения узлов решетки, и соответственно, сделать вывод о типе элементарной ячейки и возможных мотивах сверхструктурных упорядочений. В случае слоистых структур моделирование контраста микрофотографий, исходя из заданной структурной модели, позволяет также выявить такие особенности строения соединений как, например, характер укладки слоев. С помощью ТЕМ в ряде работ были установлены размерные характеристики частиц MoS₂ и его слоистых соединений, полученных различными способами: оценивались как латеральные размеры слоев, так и число слоев в наночастице [63,142]. Моделирование контраста на микроснимках боковых проекций частиц MoS₂ и его слоистого соединения с 2,2'-бипиридилом, полученного из монослоевых дисперсий, позволило установить, что координационным полиэдром Мо в них является октаэдр [63].

Моделирование контраста боковых проекций также было использовано для выявления структуры слоев MoS₂ в композитных структурах с WS₂, где слои с разными типами полиэдров (октаэдр для WS₂ и призма для MoS₂) чередовались

[7]. Этим же методом был также установлен порядок наложения слоев (2H, 3R) в нанотрубках MoS_2 [143] (Рисунок 24).

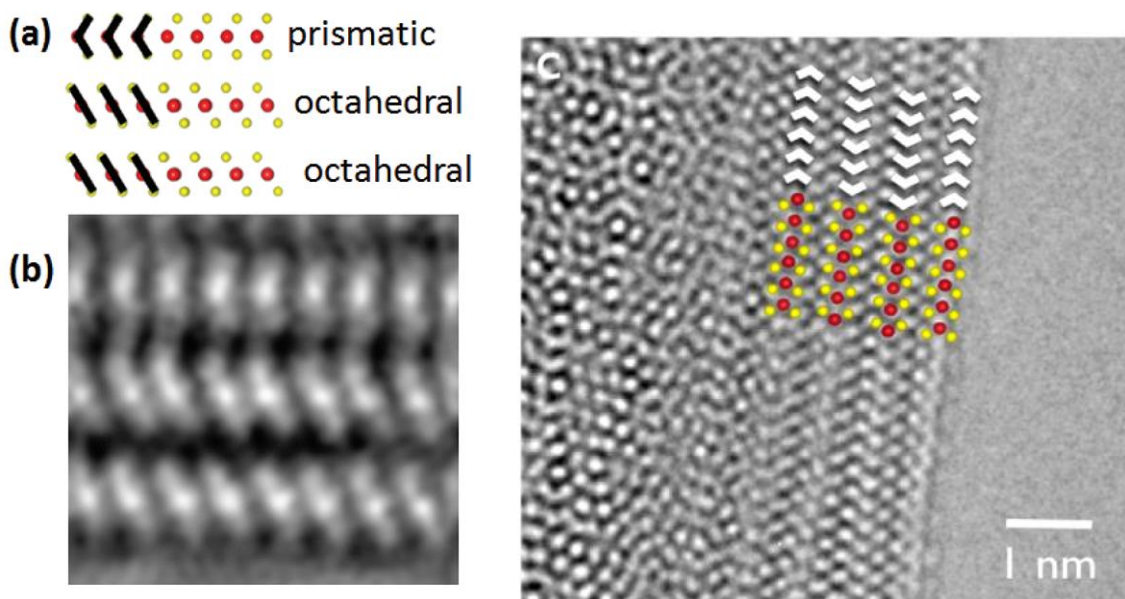


Рисунок 24. Микрофотографии ТЕМ атомного разрешения боковых проекций частиц и определение по ним структуры слоя и мотива наложения слоев [7,143].

С помощью современной разновидности высокоразрешающей микроскопии HAADF-STEM (сканирующая просвечивающая электронная микроскопия с кольцевой визуализацией в темном поле) авторам работы [142] удалось выявить на изображениях базальных проекций монослойных частиц MoS_2 зоны с октаэдрической (1T) и тригонально-призматической (2H) координацией атома молибдена, присутствующие в одном слое (Рисунок 25) [142], а также зоны, в которых произошло окисление краевых атомов слоя.

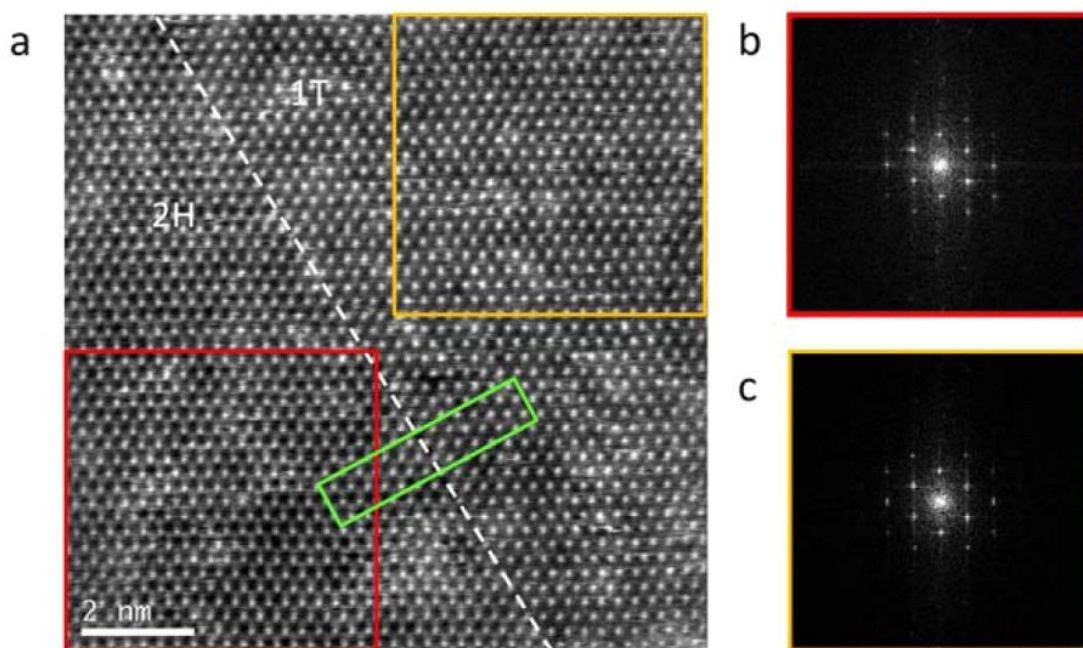


Рисунок 25. Базальная микрофотография атомного разрешения монослоя MoS_2 с разделением доменов с 1Т и 2Н структурой (а) и Фурье-образы для зон с 2Н (b) и 1Т (с) структурой [142].

В качестве ограничений методов ТЕМ и электронной микродифракции для решения структурных задач в области материалов на основе MoS_2 следует отметить то, что они позволяют получить информацию о строении только локальной области исследуемого образца. Кроме того, многие соединения на основе 1Т- MoS_2 являются метастабильными и под действием пучка электронов возможно их разрушение или перестройка структуры. Анизотропная форма слоистых частиц затрудняет получение их микрофотографий в различных проекциях из-за предпочтительной ориентации на подложке, а также получение достаточной выборки для оценки распределения частиц по размерам в разных кристаллографических направлениях.

Рентгеновская дифракция позволяет определять параметры элементарной ячейки и структуру изучаемых соединений, а также размерные характеристики их частиц по дифракционным картинам, возникающим при облучении кристаллических веществ рентгеновским излучением с определенной длиной волны. Стоит отметить, что объем информации, полученной этим методом, сильно зависит от упорядоченности исследуемого соединения. Так,

рентгеноструктурный анализ монокристаллов позволяет определить их точную атомную структуру по трехмерной картине дифракции, регистрируя интенсивности десятков тысяч отражений. При исследовании поликристаллических образцов методом **порошковой рентгеновской дифракции** также возможно определение координат атомов, однако точность их определения, как правило, ниже таковой для монокристалльной дифракции, за исключением точности определения параметров ячейки [144]. Вырождение трехмерной картины дифракции в одномерную в случае порошковой дифракции приводит к перекрыванию многих отражений, из-за чего на дифрактограммах высококристаллических образцов разрешимо не более ста индивидуальных отражений [145].

Методом рентгеновской дифракции (порошковой и монокристалльной) была установлена атомная структура тройного сульфида CoMo_2S_4 . Стоит отметить, что в структурах этого соединения, определенных методом монокристалльной дифракции, параметры ячейки и пространственная группа отличаются от таковых в структуре, установленной по данным порошковой рентгеновской дифракции. Так, в структуре монокристалла строение слоя MoS_2 практически идентично строению монослоев 1T- MoS_2 (Рисунок 20) [133,146], атомы молибдена в ней образуют цепочки. По данным порошковой рентгеновской дифракции структура слоя MoS_2 более сложная, в ней наблюдается образование ромбов с короткими расстояниями Mo-Mo ($2.8\text{-}2.9\text{\AA}$) (Рисунок 26) [147,148]. В 2002 году это соединение, а также родственные ему AMo_2S_4 ($A = \text{Cr}, \text{V}, \text{Fe}$) были детально изучены с помощью порошковой нейтронной дифракции [148]. Это исследование подтвердило структуру, установленную ранее, в 1974 году [147], по данным порошковой рентгеновской дифракции.

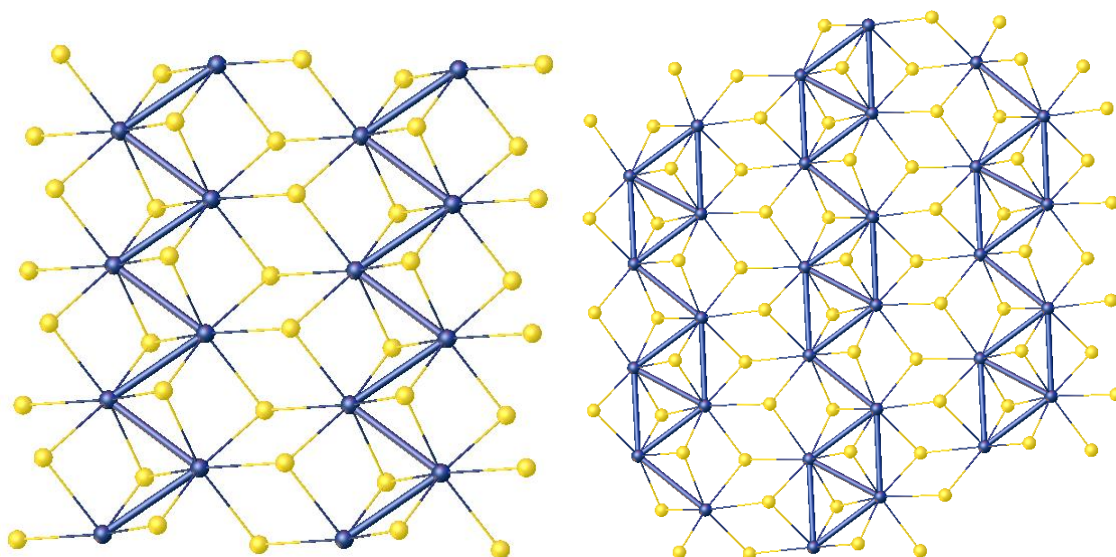


Рисунок 26. Структура слоя MoS_2 в CoMo_2S_4 , определенная по данным монокристалльной рентгеновской дифракции (слева) [146] и порошковой рентгеновской и нейтронной дифракции (справа) [148].

Получить монокристаллы неинтеркалированного 1T- MoS_2 удалось только в 2017 году [33], это позволило окончательно подтвердить его атомную структуру. В отличие от слоистых соединений в чистом 1T- MoS_2 не наблюдается коротких расстояний Mo-Mo.

Установление атомного строения соединений, описанных выше, стало возможным благодаря их высокой кристалличности. Соединения с кобальтом и другими металлами состава AMo_2S_4 получают высококристаллическими в условиях высокотемпературного синтеза, монокристалл 1T- MoS_2 был получен деинтеркалированием кристаллического слоистого соединения с гидратированными катионами лития под действием иода. Надо отметить, что такие синтетические приемы неприменимы для получения соединений с органическими молекулами. Их обычно получают иными методами (см. раздел 2.2), которые приводят к соединениям существенно меньшей упорядоченности.

Также можно отметить, что слоистые соединения склонны к сильному текстурированию, поэтому зачастую на дифрактограмме наблюдаются только сильные отражения $00l$ от плоскостей проходящих параллельно слоям MoS_2 . С использованием этих отражений можно изучать процессы интеркалирования, в

том числе *in situ* [14], так как при интеркалировании происходит изменение межслоевого расстояния. Кроме того, межслоевое расстояние в неинтеркалированном 1T-MoS₂ меньше, чем в 2H-MoS₂, что позволяет отличать эти модификации по положению первого пика (Рисунок 27) [128].

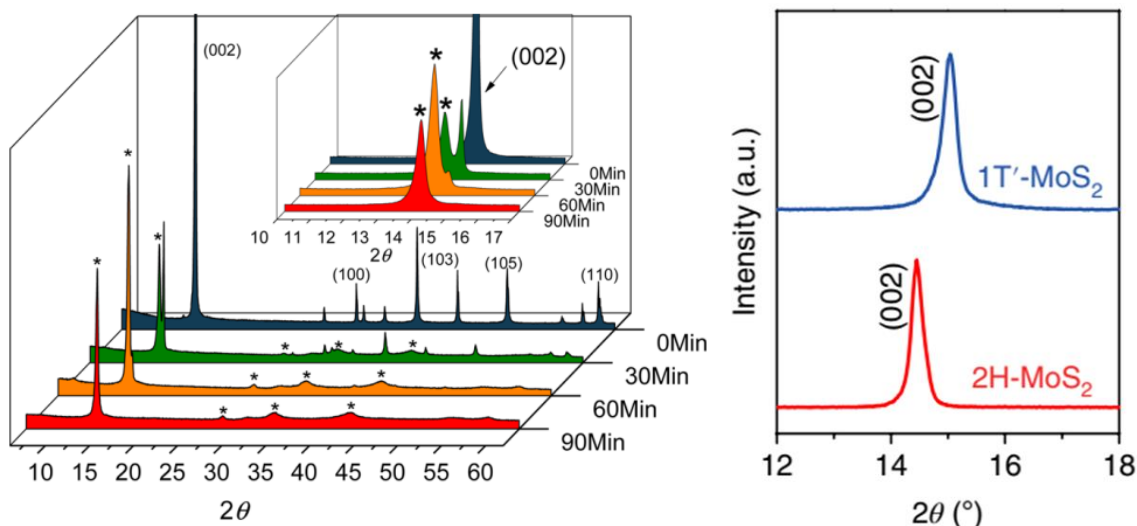


Рисунок 27. Изменение дифракционной картины при интеркалировании лития в кристаллический MoS₂ (слева) [14], положение первого пика в 2H и 1T-MoS₂ (справа) [128].

В случае слоистых соединений с органическими молекулами, помимо наноразмерного диапазона образующихся частиц, интерпретацию дифрактограмм сильно затрудняет наличие в структуре разупорядочений и дефектов. Они наблюдаются при использовании обоих основных методов получения таких соединений: сборки после монослоевого диспергирования [2,62] и гидротермального синтеза [28,58], о чем свидетельствует вид приводимых в работах дифрактограмм.

В большинстве работ по слоистым соединениям MoS₂ методом порошковой дифракции определяли только положения дифракционных пиков семейства 00*l*, из чего устанавливалось межслоевое расстояние в слоистой системе [4,27,28,59]. Кроме этого, в ряде работ использовалась оценка уширения линий для определения размера кристаллитов. Стоит отметить, что информация о межслоевом расстоянии позволяет делать выводы о расположении органических молекул в межслоевом пространстве и предположительно моделировать мотив их упаковки, если известен состав соединения [27,62]. Так,

например, были предложены модели строения соединений дисульфида молибдена с тетраалкиламмонийными производными, молекулами фенантролина и 2,2'-бипиридила (Рисунок 28). В случае фенантролина происходит образование двух форм с различным содержанием Phep и межслоевым расстоянием (Рисунок 8), условия осаждения каждой формы приведены в разделе 2.3.3. Для 2,2'-бипиридила также наблюдается образование двух фаз, в первой плоскость гетероцикла расположена параллельно сульфидным слоям, во второй расположена вертикально [63].

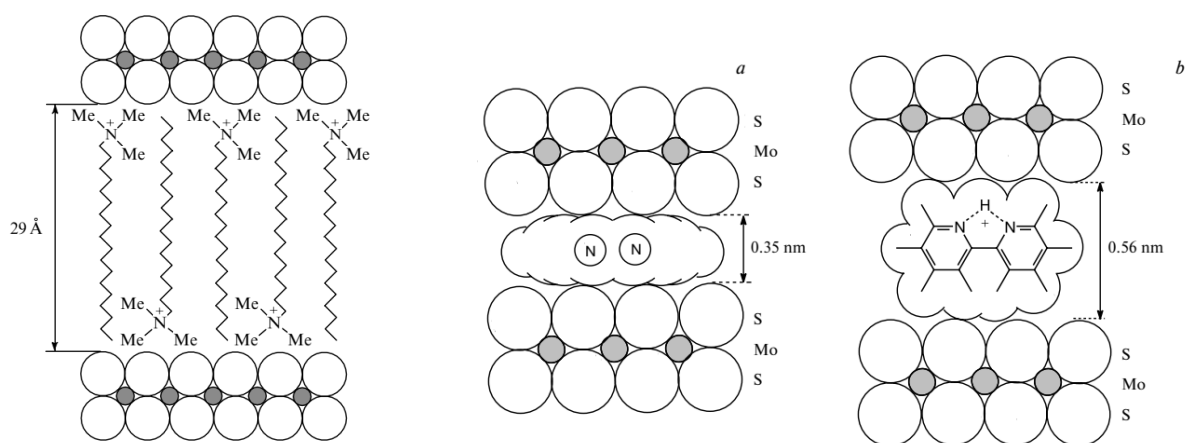


Рисунок 28. Модель расположения катионов $C_{18}H_{37}Me_3N^+$ (слева) [27] и фенантролина с различным межслоевым расстоянием (справа) [63].

Для симметричных алкиламмонийных катионов типа R_4N^+ на основе сопоставления со структурами солей высказано предположение об ориентации тетраэдра C_4N относительно слоев (Рисунок 29) [27].

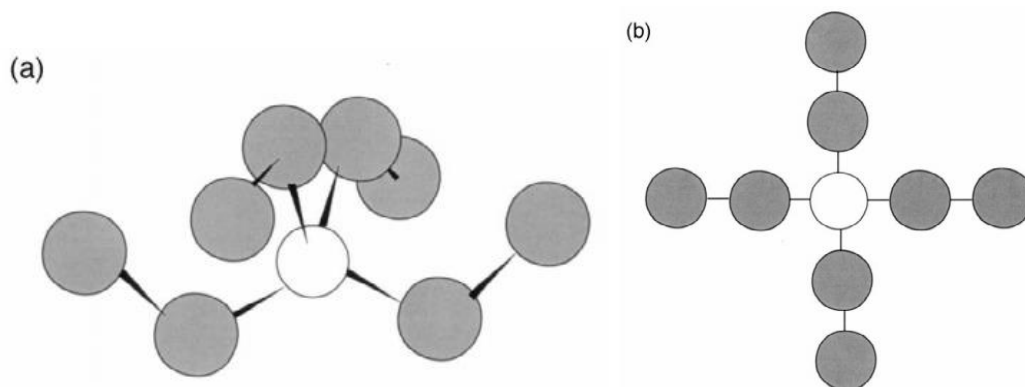


Рисунок 29. Ориентация катионов Et_4N^+ в слоистом соединении MoS_2 , проекция на плоскости ac (слева) и ab (справа) [27].

Таким образом, наноразмерный характер и различные виды разупорядоченности в частицах материала делают невозможным применение монокристалльных и затрудняют использование порошковых рентгено-дифракционных методов для анализа структуры соединений MoS_2 . Другие методы характеристики позволяют удовлетворительно определять только особенности структуры слоя MoS_2 . Для соединений с органическими молекулами положение этих молекул в межслоевом пространстве, характер их взаимодействия с сульфидными слоями, мотив их упаковки в органическом слое определялись по косвенным данным или не определялись вовсе. Структурной информации для создания моделей атомной структуры таких соединений явно недостаточно. Можно полагать, что использование порошковой рентгеновской дифракции в целях углубленного изучения структуры требует привлечения новых методов анализа рентгенодифракционных данных, которые будут рассмотрены в разделе 2.6.

2.6 Методы моделирования дифрактограмм слоистых разупорядоченных систем

2.6.1 Особенности дифрактограмм слоистых наноматериалов

Моделирование дифрактограмм наноразмерных соединений имеет особенности по сравнению с высококристаллическими образцами. В наиболее простом случае изменение дифракционного профиля при переходе к наноразмерным структурам сводится к сильному уширению линий, из которого рассчитывается размер областей когерентного рассеяния (ОКР) по формуле Шеррера или, в случае наличия микронапряжений, проявляющегося в изменении зависимости уширения линий от дифракционного угла, по методу Вильямсона-Холла [149]. Данные подходы могут быть реализованы как путем описания отдельных линий (без полного моделирования дифрактограммы) с установлением их полуширин (ширина на полувысоте), так и с использованием анализа полного профиля дифрактограммы.

Типично форма линий описывается с использованием гауссовых и лоренцевых функций. При наличии распределения частиц по размерам, форма

линий перестает отвечать лоренцовой форме, учет данного эффекта возможен с использованием модели распределения частиц по размерам [150]. Для слоистых материалов с анизотропной структурой размеры ОКР в различных направлениях могут сильно отличаться, что приводит к анизотропному уширению линий на дифрактограмме. Данный эффект и другие факторы (анизотропные микронапряжения), приводящие к сложному виду уширения линий, могут быть описаны с использованием различных подходов [151]. Стоит отметить, что все упомянутые выше подходы предназначены для учета влияния размерных характеристик на вид дифрактограммы, что проявляется только в изменении ширины линий, а их интенсивности либо уточняются свободно, либо оцениваются исходя из того, что при переходе от крупнокристаллических частиц к наноразмерным их атомная структура не меняется.

Очевидно, что в слоистых соединениях со слабым связыванием между слоями возможно возникновение дефектов, обусловленных нарушением наложения слоев. Данное явление приводит к дополнительному анизотропному уширению линий и изменению их формы, перераспределению интенсивностей отражений. Кроме того, для дисульфида молибдена возможна перестройка структуры слоя MoS_2 и возникновение дефектов внутри слоев, что также изменяет вид дифрактограммы.

Для выбора способа моделирования дифрактограмм соединений на основе дисульфида молибдена представляет интерес рассмотреть специальные методы и подходы к интерпретации дифрактограмм малоупорядоченных наночастиц, которые могли бы быть полезны для этой цели.

2.6.2 Моделирование дифрактограмм с использованием формулы Дебая

Для учета влияния на дифракционную картину описанных выше эффектов может быть использован расчет дифрактограммы по формуле Дебая [152]:

$$\langle I(\theta) \rangle = \sum_n \sum_m f_n(\theta) f_m(\theta) \frac{\sin(2\pi S r_{mn})}{2\pi S r_{mn}}$$

где f – рассеивающие факторы атомов, S – вектор обратного пространства, r_{mn} – разностный вектор.

В данном виде формула Дебая уже имеет приближение, так как атомы заданы как точки в пространстве, что позволяет заменить интегрирование по объему функции, определяемой распределением электронной плотности, суммированием по всем атомам, что существенно упрощает вычисления.

Данный подход предполагает задание трехмерной модели частицы ограниченного размера, для которой производится расчет дифракции на ней рентгеновского излучения. Так как в данной модели задается положение каждого атома, становится возможным определение влияния на дифрактограмму практически любых дефектов структуры. Количество вычислительных операций пропорционально числу межатомных расстояний, которое в свою очередь пропорционально квадрату числа атомов [153]. Таким образом, вычислительные затраты пропорциональны размеру частицы в шестой степени, поэтому в течение длительного периода с момента появления расчеты по формуле Дебая не применялись широко. Развитие расчетных мощностей компьютеров на данный момент позволяет рассчитывать дифракцию от достаточно больших объектов, состоящих из десятков тысяч атомов, на персональных компьютерах возможен расчет частиц с размерами до нескольких десятков нанометров, что позволило широко использовать данный подход для описания дифрактограмм различных наноматериалов, в том числе и слоистых диалкогенидов металлов [143,154-156]. При этом сам по себе расчет по формуле Дебая позволяет получить только расчетную картину дифракции от конкретно заданной частицы и не позволяет уточнять структурные параметры исследуемой модели.

Для задания моделей с оптимизируемыми параметрами используются различные программы, алгоритм действия которых, как правило, позволяет перебором задать множество моделей, для каждой из которых проводится расчет по формуле Дебая. В используемых программах может проводиться уточнение с использованием метода наименьших квадратов таких параметров, как фон, соотношение фаз в случае неоднородности образца [156]. Для рассчитанной по формуле Дебая дифрактограммы может быть учтено приборное уширение линий, размер кристаллитов, текстура и другие факторы, влияющие на форму, уширение и интенсивности линий, и чье влияние может быть легко задано.

Достаточно легко при этом задать и уточнить параметры, зависимость которых от дифракционного угла известна, например, размер кристаллитов.

Учет анизотропного размера кристаллитов или текстуры уже создает определенные трудности, так как требует отнесения линий на дифрактограмме, в то время как результатом расчета по формуле Дебая является дифрактограмма в виде зависимости интенсивности от дифракционного угла, а понятие пиков в данном методе не фигурирует вовсе. Из-за этого моделирование и уточнение размера кристаллитов и формы частиц, что особенно важно для слоистых анизотропных соединений, производится заданием для расчета дифракции ансамбля частиц с разными размерами и формами [157], соотношение частиц может подчиняться какому-либо распределению частиц по размерам, например, логнормальному. Таким же образом может быть учтено наличие микродеформаций в образце [158], влияние структуры поверхности на форму пиков.

Особый интерес представляет возможность исследования разупорядоченных соединений с дефектами упаковки. Учет этого фактора при современном моделировании также производится заданием ансамбля частиц с разной структурой, определяемой упаковкой кристалла. Наиболее простым объектом для моделирования дефектности упаковки слоистого соединения является графит с различной степенью разупорядочения. По рентгенодифракционным данным возможно уточнение степени турбостратности его упаковки, что было задано в работе [159] вероятностью p случайного сдвига слоя относительно предыдущего. При $p=1$ система полностью турбостратна, при $p=0$ полностью упорядочена (Рисунок 30). Также учитывается возможность наличия другого мотива наложения слоев в случае упорядоченного расположения [159].

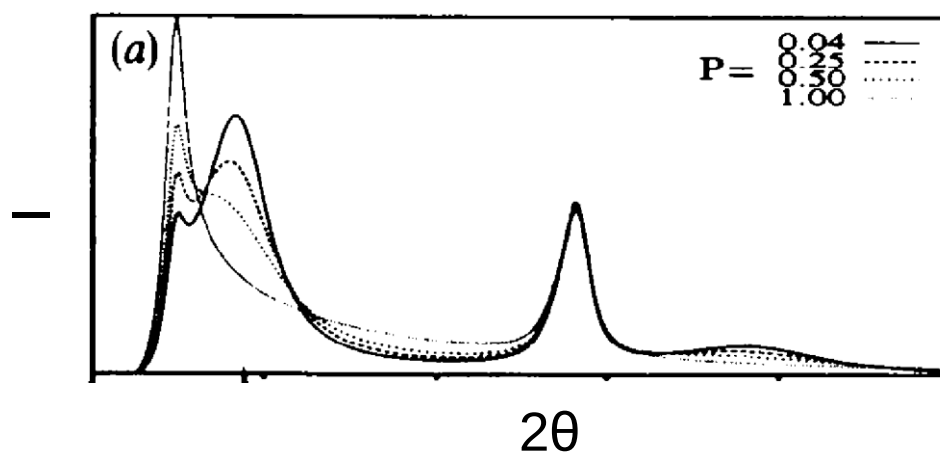


Рисунок 30. Расчетная дифрактограмма графита с разной степенью упорядоченности [159].

Без возможности турбостратного наложения учет дефектов упаковки учитывался для наночастиц одномерно разупорядоченных сульфидов кадмия и цинка. Возможность различного расположения слоев отвечает двум известным полиморфам ZnS : вюрциту и сфалериту [156].

Итак, учитывая возможность описания практически всех возможных дефектов слоистых наноматериалов, описание дифрактограмм с помощью формулы Дебая является мощным методом, позволяющим получить информацию о структуре и размерах частиц и достоверно описать экспериментальные данные.

Для систем на основе дисульфида молибдена расчёты по формуле Дебая также применялись. Так, были описаны дифрактограммы нанокomпозитов $MoS_2/Ni(OH)_2$ с нерегулярным расположением слоев гидроксида никеля между слоями дисульфида молибдена в образцах, подвергнутых термообработке при различных температурах (Рисунок 31). Для моделирования использовалась кластерная модель, содержащая примерно 13000 атомов [154].

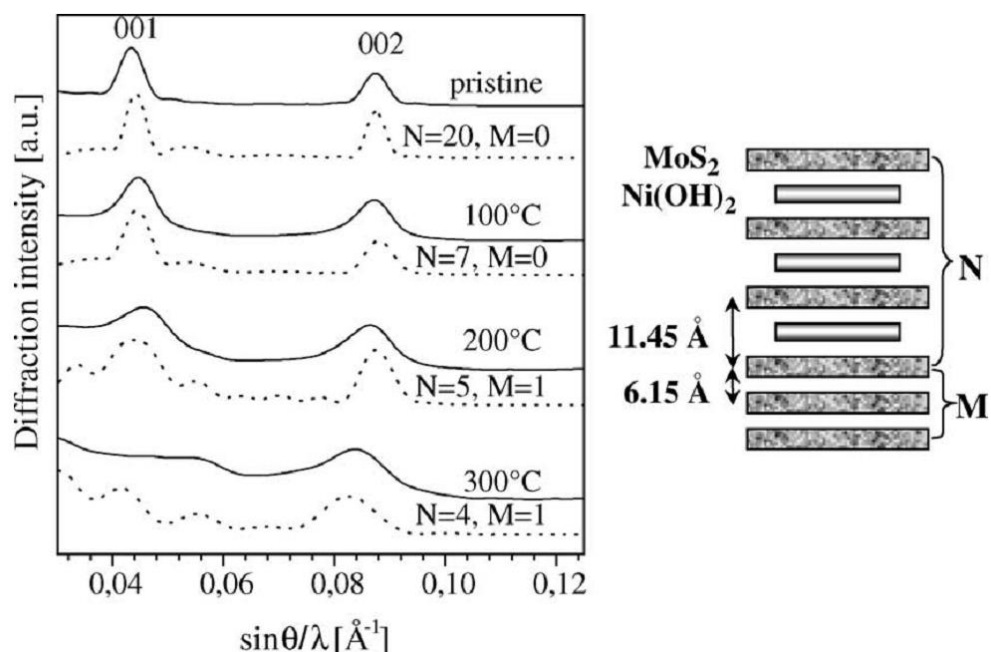


Рисунок 31. Описание дифрактограмм нанокomпозитов $\text{MoS}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ с использованием формулы Дебая [154].

Для наночастиц MoS_2 с помощью формулы Дебая были учтены дефекты в наложении слоев, определена зависимость вида дифрактограмм от количества слоев, наложенных по 3R-мотиву [143]. В этой работе выявлено, что дифрактограммы образцов не могут быть описаны двумя неискаженными 2H и 3R фазами, наличие в одной частице разных мотивов наложения было также подтверждено результатами моделирования контраста микроскопии атомного разрешения.

2.6.3 Подходы к моделированию дифрактограмм дефектных слоистых систем

Помимо расчетов по формуле Дебая, для описания дифрактограмм слоистых систем с дефектами в наложении слоев, в том числе аperiодическом, разработаны подходы, учитывающие периодичность в других направлениях. Перспективность данных подходов перед расчетами по формуле Дебая заключается в более простых и быстрых вычислениях, возможности более надежного уточнения дифрактограмм. Расчет дифрактограммы производится с использованием заранее выведенных интегральных выражений, определяющих влияние дефектов в наложении слоев.

Данный подход был реализован Треаси с коллегами в программе DIFFAX (Diffracted intensities from faulted Xtals) [160]. Расчет дифрактограммы производится с использованием метода обобщенной рекурсии. Работоспособность метода была проверена на гипотетической системе алмаза с дефектами упаковки, при которых мотив наложения отвечает гексагональному лонсдейлиту и системе с наложением слоев альфа и бета цеолитов в одном кристалле. DIFFAX позволяет уточнить вероятность наложения слоев по заданному мотиву. Программа была использована для моделирования дифрактограмм ряда дефектных слоистых материалов, например, гидроксида никеля [161], сложной системы манганатов с составом $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{Ni}_x\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ [162].

Программа DIFFAX+ была разработана Маттео Леони с коллегами гораздо позднее [163]. В отличие от DIFFAX, в данной программе реализована возможность одновременного уточнения как структурных, так и размерных характеристик исследуемого соединения. Это было достигнуто комбинированием рекурсивного описания дефектного наложения слоев с нелинейным уточнением методом наименьших квадратов. В целом, программа позволяет проводить подгонку теоретической дифрактограммы к эксперименту с учетом всех описанных выше параметров. Разупорядочение слоистой структуры в программе DIFFAX+ описывается с помощью векторов трансляции слоев друг относительно друга, кроме того, задается вероятность такой трансляции.

Помимо специальных подходов и программ, для моделирования дифрактограмм слоистых разупорядоченных соединений может быть использовано ритвельдовское уточнение. Интерес к таким подходам вызван тем, что в отличие от описанных выше авторских программ, метод Ритвельда гораздо более развит и популярен, за счет этого существуют множество программ моделирования дифрактограмм, имеющих мощный стабильный алгоритм уточнения методом наименьших квадратов, возможность проводить симуляцию отжига, что позволяет проводить достаточно надежное и точное уточнение структуры по данным порошковой рентгеновской дифракции.

Существует два подхода, позволяющие описывать системы с разным характером разупорядочения. Первый подход предполагает задание сверхъячейки, содержащей несколько слоев исследуемого соединения. В такой модели присутствует строгая корреляция в положении слоев, заданная ячейкой и трансляционной симметрией вдоль оси c . Увеличение числа слоев снижает ее влияние, приводит к увеличению числу брэгговских пиков, что в целом улучшает описание дифрактограммы. Атомная структура сверхъячейки задается на основе исходного мотива строения изучаемого соединения. Как правило, значения сдвигов слоев в работах, использующих данный подход, определяются с помощью программы DIFFAX. При уточнении методом Ритвельда возможно изменение межслоевого расстояния, сдвигов слоев друг относительно друга, заселенности отдельных фрагментов и т.д. Очевидно, что число уточняемых переменных в такой структуре огромно, множество различных значений этих параметров, например, сдвигов слоев, приводят к одинаковому описанию дифрактограммы. Поэтому в большинстве работ величины сдвигов зафиксированы, результатом уточнения является определение вероятностей наложения слоев по какому-либо мотиву. Расчет структурных факторов сверхъячейки, интенсивностей всех отражений и оптимизация ее структуры является достаточно расчетно-емкой задачей, в последней (шестой) версии программы TOPAS (Bruker AXS, Germany) для ускорения таких моделирований была проведена существенная оптимизация способов расчета интенсивностей, формы пиков и других параметров, что позволило применить описанный подход для изучения материалов со сложным разупорядочением [164].

Так, с использованием TOPAS 6 были изучены структурные особенности слоистого двойного гидроксида (СДГ) никеля и кобальта. Показано, что в этом соединении может реализовываться три мотива наложения слоев, кроме того, возможно внедрение в межслоевое пространство молекул воды и карбонат-анионов (Рисунок 32) [165].

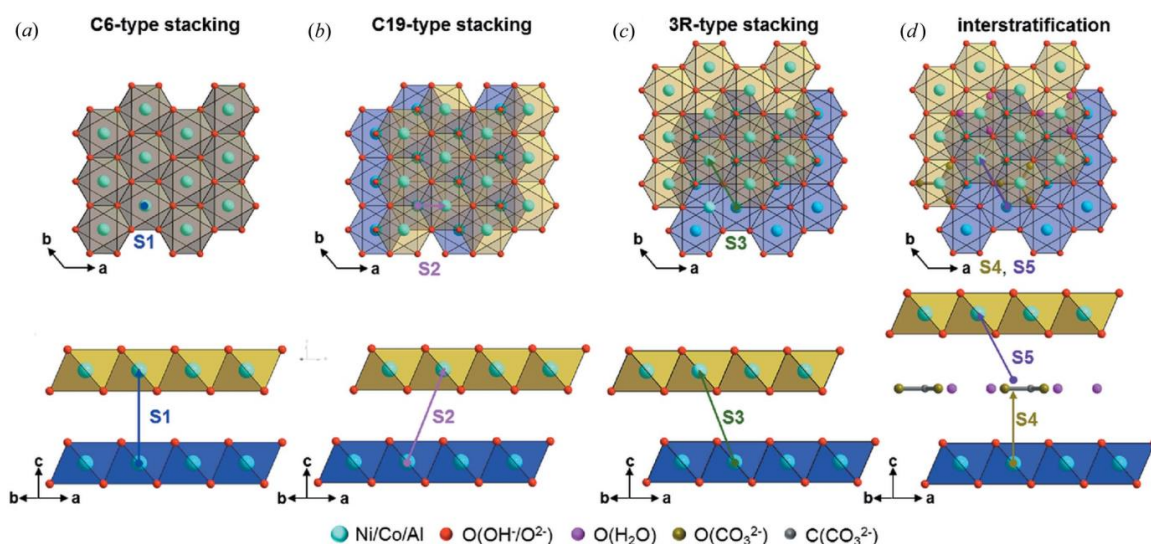


Рисунок 32. Возможные мотивы упаковки в СДГ. (а) упаковка по типу Брусита (C6), (b) по типу CdCl_2 (C19), (c) по типу CrOOH (3R), (d) внедрение молекул воды и/или карбонат-анионов [165].

В целом, упаковка слоев в изучаемом материале сходна со структурным типом брусита, однако достоверно описать дифрактограмму без учета дефектов наложения слоев невозможно (Рисунок 33). Поэтому было проведено моделирование дифрактограммы и выявлены вероятности наложения слоев по всем типам. Суммарно значения этих вероятностей равны единице, то есть три независимых параметра позволяют описать вероятности наложения по четырем мотивам.

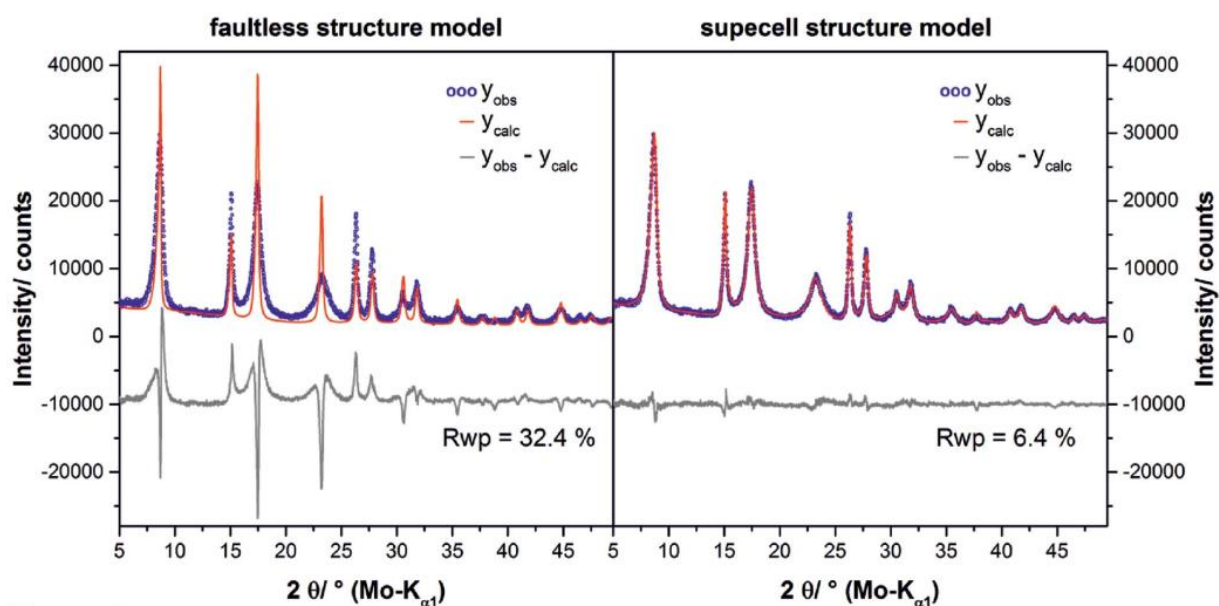


Рисунок 33. Моделирование дифрактограммы СДГ без учета дефектов наложения слоев (слева) и с использованием метода заполненной сверхъячейки (справа) [165].

Для определения этих параметров проводилось моделирование дифрактограммы, для получения статистически достоверной выборки в нем было задано 100 сверхъячеек, содержащих 500 слоев СДГ [165]. В результате моделирования получена карта зависимости R_{wp} от этих параметров, установлены значения вероятностей наложения слоев, позволяющие достичь наилучшее описание дифрактограммы (Рисунок 33).

Представленный подход также применялся при моделировании дифрактограмм других слоистых соединений с дефектами наложения слоев: $NiCl(OH)$ [166], $H_3LiIr_2O_6$ (протонированный СДГ лития и иридия) [167], смешанных оксихалькогенидов лантанидов $La_2O_2Cu_{2-4x}Cd_{2x}Se_2$ [168].

Таким образом, была показана возможность и эффективность уточнения методом Ритвельда слоистых дефектных систем с использованием многослойных моделей. В данных моделях не предусматривается возможность турбостратного наложения слоев, задание поворота слоев относительно друг друга невозможно, так как это невозможно описать периодической ячейкой. В целом, этот подход хорошо работает для относительно упорядоченных систем, имеющих небольшое количество дефектов наложения слоев.

Другой подход был разработан Кристианом Уфером с коллегами для описания дифрактограмм турбостратно-разупорядоченных глин [169]. За счет того, что слои в таких соединениях могут быть случайным образом сдвинуты и/или повернуты относительно друг друга, на дифрактограммах остаются только семейство $00l$ линий, отвечающие упорядоченному расположению слоев вдоль оси c (перпендикулярной слоям) и так называемая $hk0$ зона, имеющая сложный вид нескольких дифракционных полос — широких, асимметричных пиков шириной более $2^\circ 2\theta$. В обратном пространстве наблюдаемой дифракционной картине отвечают не точки $hk0$, а стержни hk (Рисунок 34). В целом, дифракция таких систем схожа с дифракцией монослоев за исключением наличия $00l$ линий. Задание сверхъячейки, период вдоль оси c которой равен нескольким межслоевым расстояниям ($c = N \cdot c_0$, $N > 10$, меньшее значение приводит к возникновению «биений» расчетной дифрактограммы), позволяет описать форму $hk0$ зоны за счет семейства отражений hkl , так как при большом

параметре c положение данных линий будет довольно близким. При этом интенсивность данных пиков соответствует интенсивности при дифракции от монослоя, что было показано авторами сравнением разработанного подхода с расчетами по формуле Дебая [169]. Для описания $hk0$ зоны параметр c может быть по сути любым, однако для описания распределения интенсивностей семейства $00l$ параметр c должен быть кратен межслоевому расстоянию. Так как в задаваемой модели сверхъячейки заполнен только один слой, при простом расчете дифрактограммы возникнут лишние пики $00l$, так как периодичность по оси c в несколько раз больше, чем межслоевое расстояние. Эта проблема при использовании метода Ритвельда легко решается шкалированием пиков: при параметре c , равном n исходных межслоевых расстояний, всем пикам $00l$, в которых l не кратно n , присваивается нулевая интенсивность.

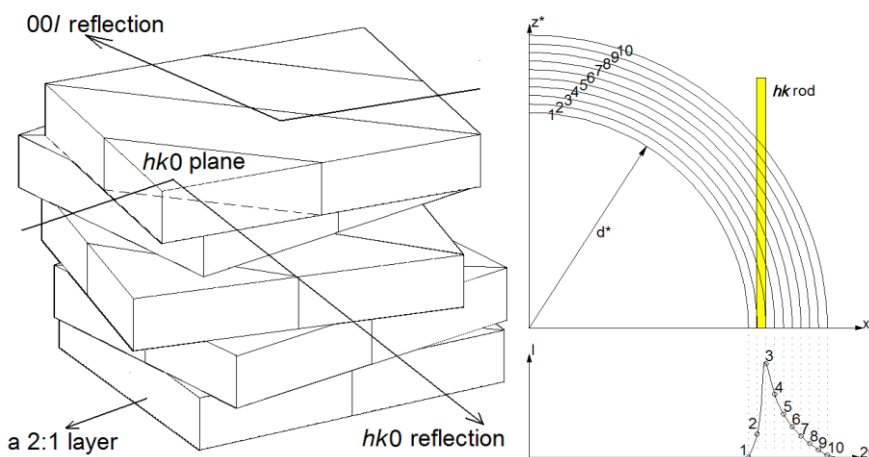


Рисунок 34. Моделирование дифрактограмм турбостратно разупорядоченных веществ согласно модели Уфера [169].

Разработанный подход был успешно применен авторами для моделирования дифрактограмм ряда турбостратно-разупорядоченных глин. Далее данный подход был адаптирован для использования в программе TOPAS [170], что заключалось в задании в *inp*-файле правила шкалирования пиков. Помимо присвоения нулевых шкальных факторов «неправильным» сверхструктурным пикам, присутствует возможность независимого уточнения дополнительного шкального фактора $00l$ отражений $sc00l$ и задание анизотропной формы линий и дополнительного размытия для $hk0$ зоны, что

приводит к улучшению гладкости расчетной дифрактограммы при небольшом множителе сверхъячейки *layer* (Рисунок 35).

```
prm ms00l 0.95672` min 0.001 max 6 'strain of basal reflection
prm cs00l 302.65939` min 8 max 1000 'size of basal reflections
prm mshkl 1.36797` min 0.000 max 10 'strain of non-basal reflection
prm cshkl 1000.00000 min 0.0000001 max 1000 'size of non-basal reflections
prm !layer 15 'layer: supercell factor for elongation in c direction

prm c0 11.07716` min 10 max 18.8 'subcell c
prm sc00l 11.49248`

lor_fwhm = If(And(H==0,K==0), 0.1 Rad Lam/(Cos(Th) cs00l), 0.1 Rad Lam/(Cos(Th) cshkl));
lor_fwhm = If(And(H==0,K==0), ms00l Tan(Th), Sqrt((mshkl Tan(Th))^2 + L^2/(Get(c)^2 L^2 + Get(c)^4
((H/Get(a))^2+(K/Get(b))^2))) ); 'aniso strain and additional l-dependent broadening to avoid "ripples"

scale_pks = If(And(H==0,K==0),If(Mod(L,layer),0,sc00l), 1); 'scaling of classes (00l and hkl) and removal of redundant 00l
reflections
prm cbig =layer*c0;
```

Рисунок 35. Пример задания модели Уфера в программе TOPAS [170].

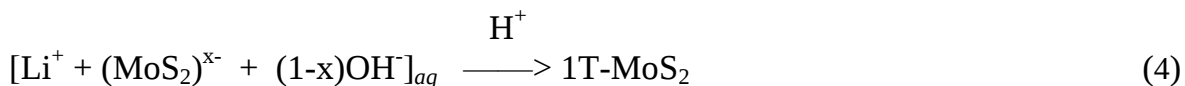
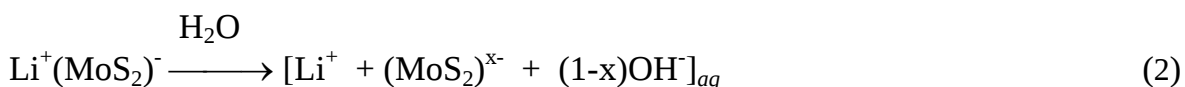
Итак, подход Уфера позволяет производить ритвельдовское уточнение дифрактограмм турбостратно-разупорядоченных объектов, в отличие от описанной выше многослойной модели, имеет небольшое число переменных, что дает дополнительные возможности уточнения атомной структуры слоя и проведения фазового анализа для неоднородных образцов. Задание модели ячейки в данном подходе не имеет особых отличий по сравнению с «традиционными» структурами, что позволило использовать её в мощном программном комплексе TOPAS.

Таким образом, на настоящий момент имеется несколько перспективных подходов, позволяющих моделировать сложные дифрактограммы слоистых соединений и получать в результате недоступную ранее структурную информацию. Исходя из этого, актуальной проблемой является изучение возможности и перспективности практического применения данных подходов для соединений на основе дисульфида молибдена.

3. Обсуждение результатов

3.1 Получение и первичная характеристика гетерослоистых соединений MoS_2 с органическими молекулами

Для получения соединений, необходимых для решения задач исследования, использовали описанный ранее синтетический подход [27], основанный на сборке частиц материала в жидкой среде из монослоев MoS_2 , полученных в результате расслаивания (монослоевого диспергирования) кристаллов природного дисульфида молибдена (молибденита). Для этого сначала синтезировали интеркаляционное соединение дисульфида молибдена с литием состава LiMoS_2 (уравнение 1) по реакции исходного дисульфида молибдена (2H-MoS_2) с раствором н-бутиллития в гексане. Затем подвергали это соединение гидратации при ультразвуковой обработке и полученные монослоевые дисперсии MoS_2 (уравнение 2) использовали в сборке соединений с органическими катионами, добавляя к дисперсии раствор соли соответствующего органического катиона (уравнение 3). Под действием кислоты в отсутствие молекул гостя были получены наночастицы 1T- MoS_2 (уравнение 4).



С помощью данного подхода были получены соединения с органическими молекулами различного строения, как описанные ранее, так и впервые синтезированные в рамках данной работы, которые различались геометрией и природой фрагментов, потенциально способных вступать в невалентные взаимодействия со слоями сульфида металла, представляет интерес выявить

тенденции образования этих взаимодействий и их роль в стабилизации 1T-MoS₂ в гетерослоистых соединениях. Молекулярные компоненты полученных слоистых соединений и их аббревиатуры, использованные в тексте, приведены на рисунке 36.

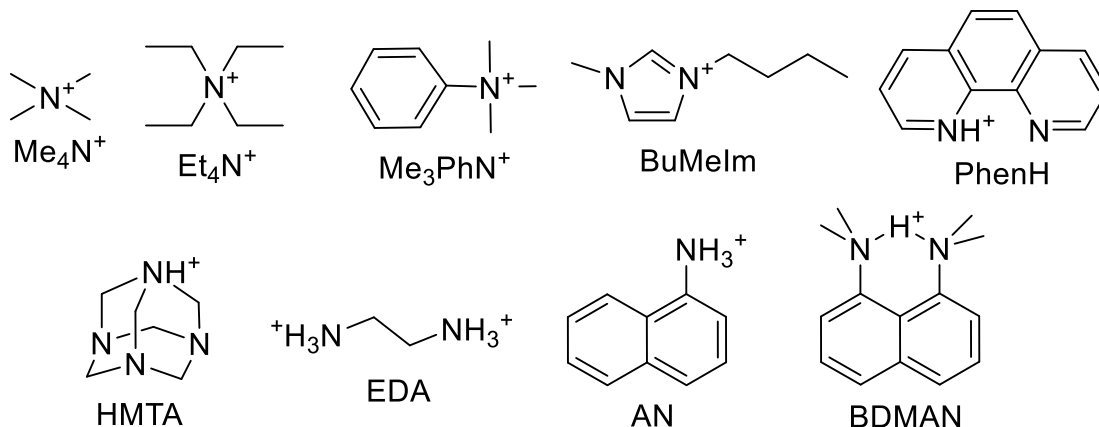


Рисунок 36. Органические катионы, использованные для синтеза слоистых соединений MoS₂.

Составы полученных соединений, определенные с помощью элементного анализа, приведены в табл. 1. Наличие базальных *00l* отражений на порошковых дифрактограммах полученных соединений позволяет судить об образовании гетерослоистой структуры с регулярным чередованием органических и неорганических слоев. Как было отмечено в литературном обзоре, традиционно по порошковым дифрактограммам определяют межслоевое расстояние, кроме того, отсутствие других пиков в области малых углов ($2\theta < 30^\circ$) позволяет сделать вывод об однофазности полученных соединений.

В случае соединений, для которых было выявлено образование нескольких фаз с различной толщиной упаковки органических молекул, оптимизация условий синтеза (соотношение $[A]/[MoS_2]$ и pH) проводилась для каждой фазы (Таблица 1).

Таблица 1. Условия синтеза и состав соединений (Гость)_xMoS₂ и межслоевые расстояния в них.

Катион	[A]/[MoS ₂] в реакц. среде, моль/моль	pH	c, Å	x
Me ₄ N ⁺	10	9.8	11.06	0.25
Et ₄ N ⁺	10	10.5	11.17	0.16
Me ₃ PhN ⁺	3	10.8	11.90	0.16
BuMeIm	10	10.6	9.97	0.13
PhenH	0.10	0.7	9.71	0.10
EDA	3	5.8	9.71	0.17
HMTA	10	4.1	11.67	0.20
BDMAN	2	2-8	14.13	0.20
AN (α)	0.1	2.0	9.91	0.10
AN (β)	3	2.0	13.49	0.20
AN (γ)	0.4-0.6	9.0	21.45	0.20

Как было показано ранее, фенантролин может образовать два типа упаковок между слоями MoS₂: с большой (до ~9 Å) и малой (~3.6 Å) толщиной органических слоев, причем при низких pH, например, в растворе 4М HCl, наблюдалось формирование соединений только с толщиной слоев 3.6 нм независимо от избытка соли PhenH в реакционной среде [62]. Исходя из необходимости получения катализатора, устойчивого в сернокислотном электролите, типично применяемом для тестирования каталитических свойств в HER, сборка соединения с PhenH была осуществлена в растворе 0.5М H₂SO₄, в этих условиях получена фаза с малым межслоевым расстоянием состава (PhenH)_{0.1}MoS₂

С молекулами 1-аминонафталина, в зависимости от условий сборки частиц, нами наблюдалось формирование трех фаз, отличающихся содержанием гостевых молекул и межслоевым расстоянием (Таблица 1). Были определены условия получения каждой из фаз без примесей других форм и, исходя из наблюдаемых межслоевых расстояний, предложен мотив расположения молекул AN в этих фазах (Рисунок 37). Стоит отметить, что γ-фаза (с наибольшим содержанием молекул AN) имеет наименьшую устойчивость: даже при ее

промывке водой наблюдался выход части молекул AN из межслоевого пространства. Остальные полученные соединения устойчивы в водной среде.

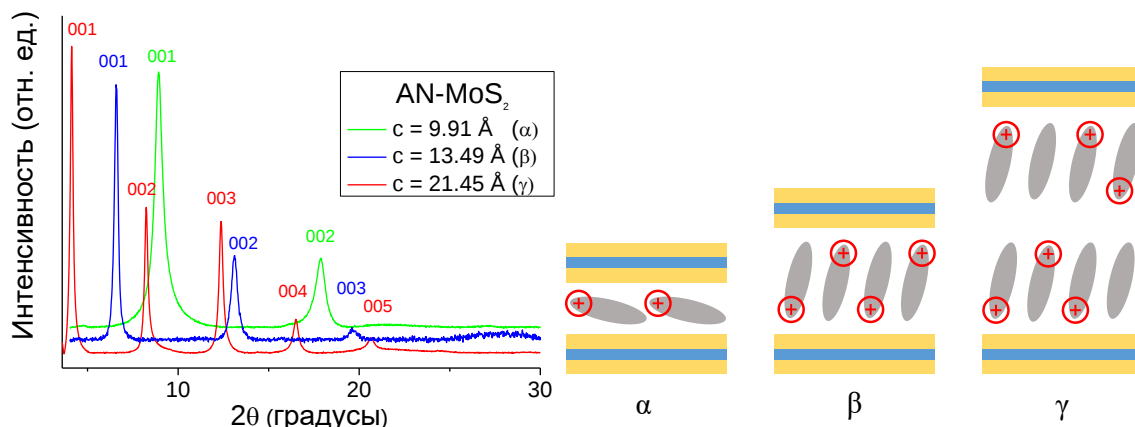


Рисунок 37. Дифрактограммы трех типов соединений AN-MoS₂ и мотив расположения катионов в них.

Термоанализ. Типичные кривые ТГА и ДСК слоистых соединений MoS₂ показаны на рис. 38. Как видно из кривых ТГА, соединения устойчивы до ~150-200°C, при большей температуре начинается разложение с выходом органических молекул из межслоевого пространства. Данные ДСК, полученные нами для соединений с PhenH, BDMAN, Et₄N⁺, BuMeIm, указывают на протекание при нагреве слоистых соединений необратимого фазового перехода с экзотермическим эффектом, что характерно для перехода 1T-2H в слоях MoS₂, как описано в литературном обзоре (раздел 2.1). Таким образом, эти данные свидетельствуют, что в соединениях структура слоев MoS₂ соответствует 1T типу, который переходит в более устойчивый 2H-MoS₂ при нагревании. Важно отметить, что температура этого перехода, который в чистом 1T-MoS₂, наблюдается при ~100°C, повышается в случае слоистых соединений на 50-70°C (Рисунок 38).

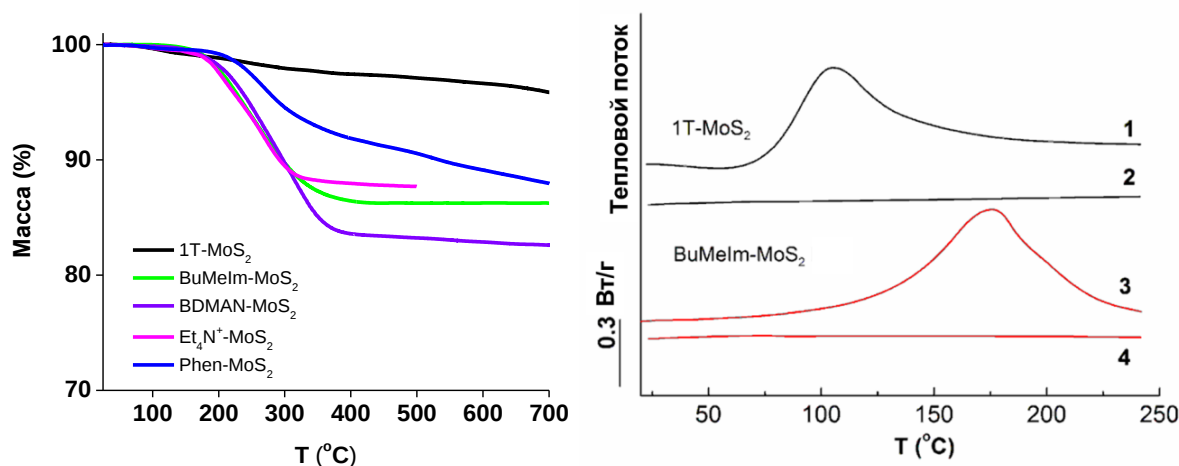


Рисунок 38. Кривые ТГА (слева) для неинтеркалированного 1T-MoS₂ и слоистых соединений, а также кривые ДСК (справа) для неинтеркалированного 1T-MoS₂ и соединения с BuMeIm, 1,3 – первичный нагрев, 2,4 – повторный нагрев.

Электронная микроскопия. Полученные данные о микроструктуре и морфологии частиц ряда полученных соединений подтверждают регулярное чередование органических и неорганических слоев в структуре соединений. Например, на снимках боковых проекций слоистого соединения BuMeIm-MoS₂, PhenH-MoS₂ и BDMAN-MoS₂ отчетливо видна периодическая структура слоистых частиц (Рисунок 39). Определенное по микрофотографиям межслоевое расстояние (по периодичности контраста и по Фурье-образу) согласуется с расстоянием, полученным по рентгенодифракционным данным.

Данные ПЭМ также указывают на существенное отличие структуры сульфидных слоев в полученном соединении от 2H-MoS₂. Так, по микрофотографии, содержащей боковую и фронтальную проекции частицы BuMeIm-MoS₂ (Рисунок 40), были выявлены рефлексы сверхструктуры слоя ($d_{200} \approx 0.275$ нм и $d_{100} \approx 0.55$ нм), ранее наблюдавшиеся для монослоев MoS₂ и слоистых соединений с органическими молекулами [63,133]. На микрофотографиях слоистого соединения с молекулами BDMAN обнаружен периодический контраст, который отвечает упорядоченному расположению органических молекул (Рисунок 40). Важно отметить, что этот контраст наблюдается не только между слоями MoS₂, но и на поверхности частиц.

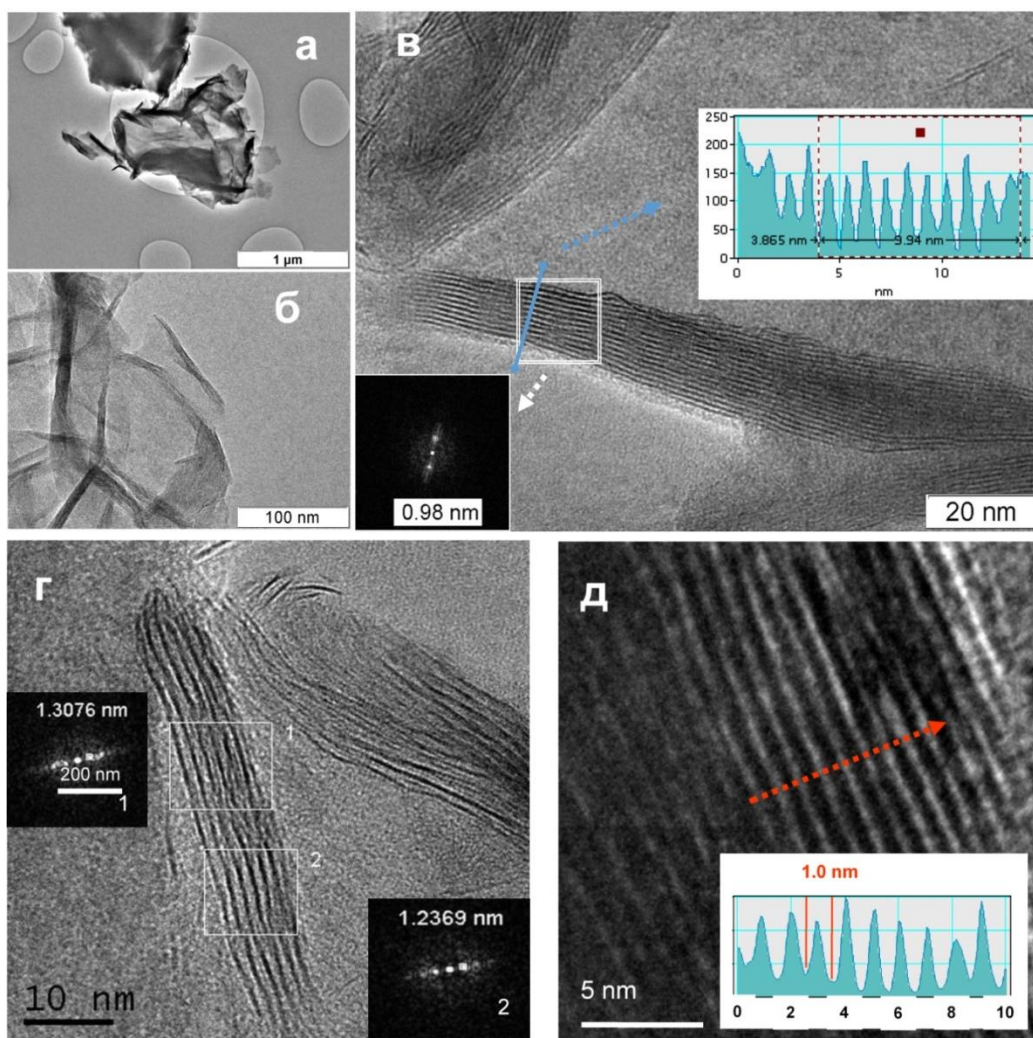


Рисунок 39. Микрофотографии, показывающие морфологию (а,б) и боковые проекции частиц (в-д) соединений BuMeIm-MoS₂ (а,в), BDMAN-MoS₂ (б,г) и PhenH-MoS₂ (д). На снимках (в,д) показан профиль контраста по линии, пересекающей слои, на рисунках (в,г) приведены Фурье-образы, отражающие периодичность перпендикулярно слоям.

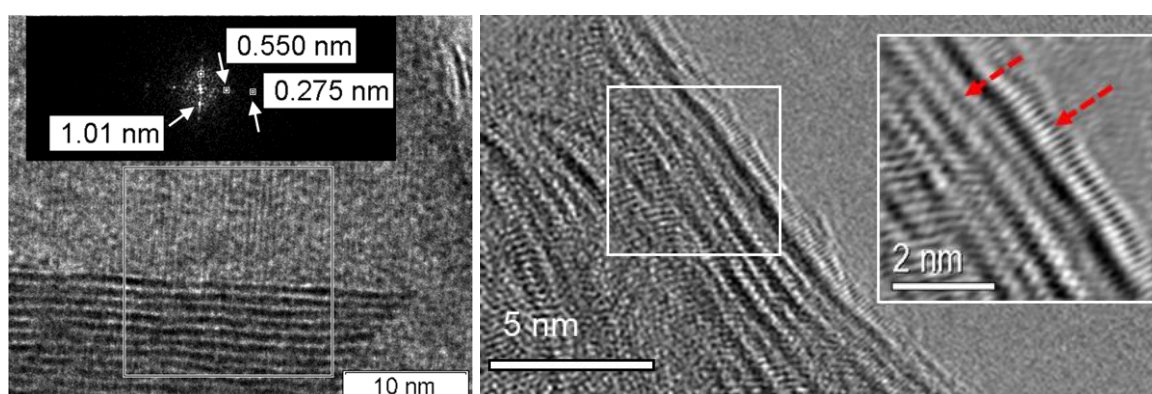


Рисунок 40. Микрофотографии высокого разрешения соединений BuMeIm-MoS₂ (слева) и BDMAN-MoS₂ (справа). На левом снимке приведен Фурье-образ, показывающий наличие рефлексов сверхструктуры слоя MoS₂. На фрагменте микроснимка справа красные стрелки указывают на периодический контраст, отвечающий упорядоченному расположению органических молекул.

Для установления структурного типа слоев MoS_2 в соединениях были применены также спектроскопические методы. Эти методы широко применяются при изучении слоистых соединений MoS_2 , это показано в литературном обзоре в разделе 2.5.1. В основном результаты, полученные этими методами, позволяют судить о структурном типе слоя MoS_2 , однако в отдельных нам удалось установить информацию о гостевых органических молекулах в межслоевом пространстве.

Спектроскопия поглощения. Как видно из рис. 41, спектр поглощения 2H-MoS_2 в области 550-750 имеет два экситонных пика поглощения. В отличие от него, на спектре слоистых соединений, например, соединения с фенантролином, пиков не наблюдается. Такой монотонный вид спектра характерен для металлической 1T- модификации MoS_2 [55]. Похожий спектр имеют монослоевая дисперсия LiMoS_2 в воде, а также полученные из нее частицы неинтеркалированного 1T-MoS_2 (41).

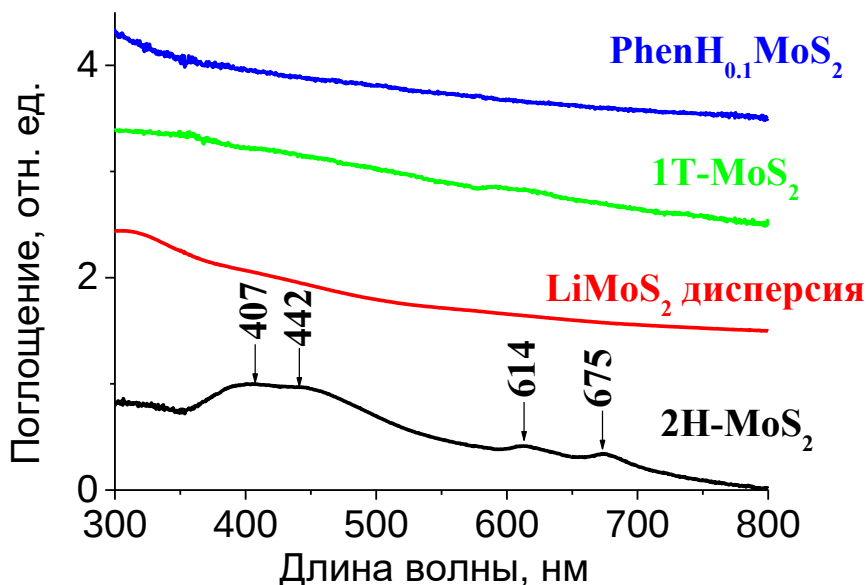


Рисунок 41. УФ-спектры $\text{PhенH}_{0.1}\text{MoS}_2$; 2H и 1T-MoS_2 .

ИК-спектроскопия. Слоистое соединение с протонированными молекулами этилендиамина было охарактеризовано методом спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения в инфракрасной области с преобразованием Фурье (НПВО-ИК). ИК-спектры подтверждают присутствие

органических молекул в соединении, на спектре наблюдаются основные полосы поглощения EDA (в области деформационных колебаний N-H и C-H). Кроме того, широкое поглощение в области 3700 см^{-1} - 2500 см^{-1} , которое перекрывает полосы колебаний C-H связей EDA в диапазоне $3000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$, свидетельствует о протонировании аминогрупп диаминов, а также их участии в образовании водородных связей. (Рисунок 42).

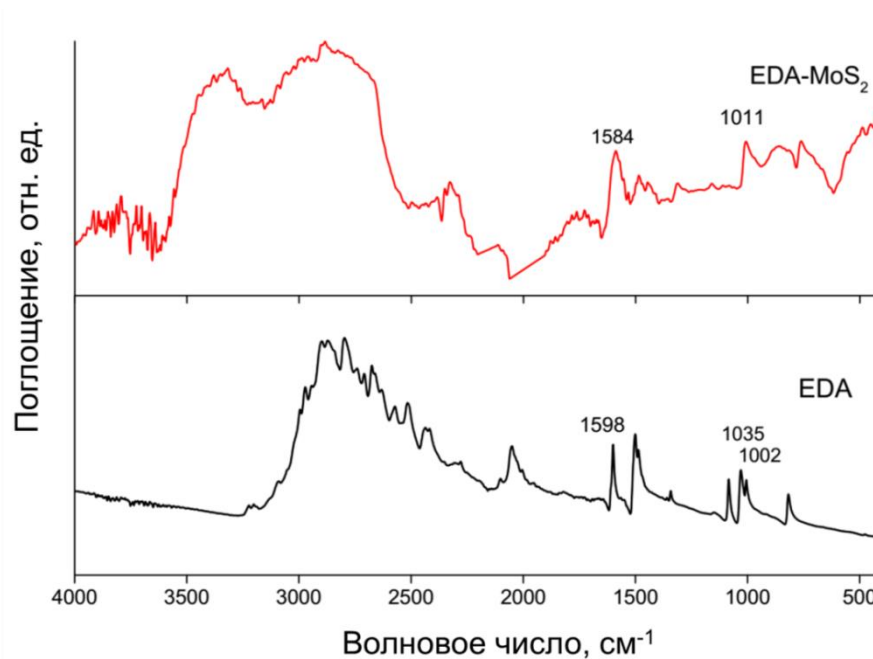


Рисунок 42. НПВО-ИК спектры EDA и слоистого соединения $(\text{EDA})_{0.17}\text{MoS}_2$.

Рентгенофотоэлектронная спектроскопия позволяет установить соотношение 1T и 2H-форм на поверхности и в приповерхностной зоне частиц. [28,130,171]. Рентгенофотоэлектронные спектры Mo 3d полученных соединений имеют вид, типичный для слоистых соединений MoS_2 [130]. Они были описаны с использованием трех дублетов Mo $3d_{5/2}$ – Mo $3d_{3/2}$, соответствующих 1T- MoS_2 (228.7 и 231.8 эВ), 2H- MoS_2 (229.5 и 232.6 эВ) и примесному MoO_3 (232.5 и 235.6 эВ). Согласно результатам разложения, большая часть структуры поверхностной зоны отвечает 1T-модификации MoS_2 (Рисунок 43). Так, в соединениях с BDMAN, PhenH и BuMeIm содержание 1T-формы составляет 59, 55, 66% соответственно. Схожие соотношения получены и при описании спектров S 2p слоистых соединений соответствующими дублетными компонентами S $2p_{3/2}$ – S $2p_{1/2}$. Наличие 2H- MoS_2 и небольшого количества MoO_3

обусловлено возможностью частичного поверхностного окисления крайне лабильного 1T-MoS₂, а также поверхностной чувствительностью метода.

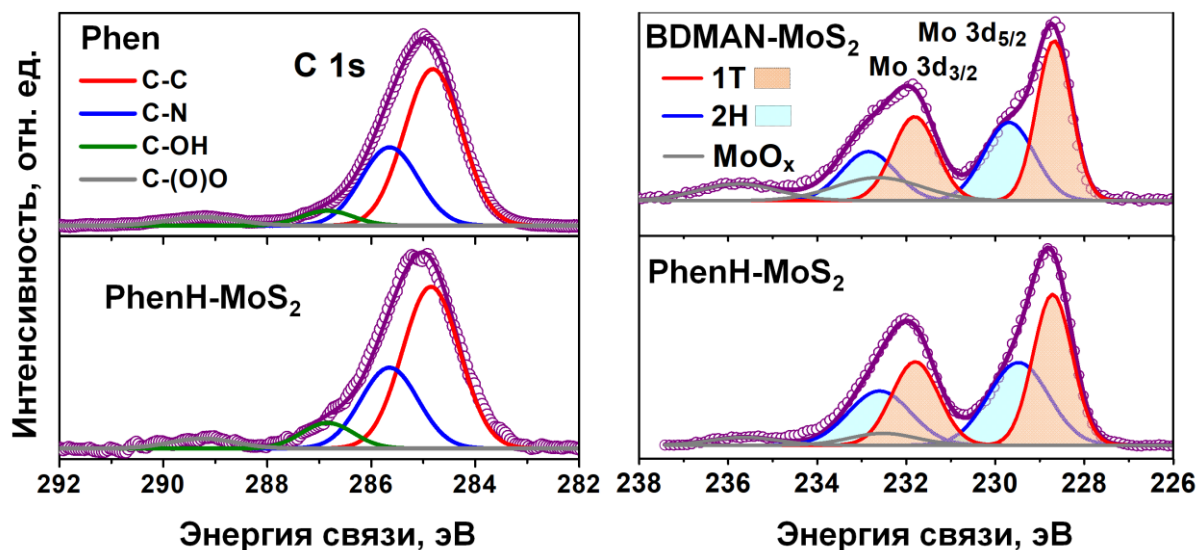


Рисунок 43. XPS спектры C 1s фенантролина и PhenH_{0.1}MoS₂ (слева), спектры Mo 3d слоистых соединений PhenH_{0.1}MoS₂ и BDMAN_{0.2}MoS₂ (справа).

Помимо спектров Mo 3d и S 2p в случае соединения PhenH-MoS₂ были рассмотрены также спектры углерода и азота. Спектр C 1s был описан с помощью четырех пиков, отнесенных к связям C-C/C-H, C-N фенантролина, а также C-O и C(O)O группам примеси, с энергиями 284.8, 285.6, 286.8 и 289.2 эВ соответственно (Рисунок 43). Аналогично спектру чистого фенантролина, соотношение интенсивностей первых двух пиков составляет 2/1, что согласуется с включением фенантролина в слоистое соединение. О протонированном состоянии внедренных молекул Phen свидетельствует наличие двух форм азота, проявляющихся в спектрах N 1s в области 399-401 эВ, как и в случае Phen·HCl [172].

Таким образом, данные различных спектроскопических методов указывают, что при получении слоистых соединений структура слоев исходного 2H-MoS₂ перестраивается в проводящую метастабильную 1T-модификацию. Кроме того, в отдельных случаях (соединения с PhenH и EDA) эти данные не только дополнительно подтверждают встраивание органических молекул в межслоевое пространство, но и показывают, что эти молекулы находятся в протонированном состоянии.

3.2 Разработка метода определения атомной структуры

турбостратно-разупорядоченных слоистых соединений MoS_2 по данным порошковой рентгеновской дифракции

Как было описано в литературном обзоре, в последние годы для моделирования дифрактограмм наноразмерных систем было предложено множество подходов, позволяющих описывать дифрактограммы систем с различными дефектами и получать в результате недоступную ранее структурную информацию. Целью данной части работы являлась разработка метода определения атомной структуры разупорядоченных слоистых соединений дисульфида молибдена с органическими катионами с использованием нового подхода к описанию их дифрактограмм.

3.2.1 Интерпретация дифрактограмм и выбор способа их моделирования

Разработка и апробация подхода к определению атомной структуры полученных соединений по данным порошковой дифракции была проведена на серии слоистых архитектур с тетраалкиламмонийными катионами с небольшими заместителями (Me, Et). Их структура, как отмечалось в разделе 2.5, была ранее достаточно подробно изучена с помощью EXAFS: определены межатомные расстояния Mo-S и Mo-Mo, в частности, была установлена неэквивалентность последних [27]. Авторами работы [27] были сделаны предположения о расположении тетраалкиламмонийных катионов в межслоевом пространстве MoS_2 и строении слоя MoS_2 , однако атомная структура соединений оставалась неизвестной.

Дифрактограммы слоистых соединений дисульфида молибдена с катионами данного типа, а так же, как будет показано ниже, и с другими органическими катионами, имеют ряд схожих характерных особенностей. Наличие интенсивных базальных $00l$ отражений свидетельствует о периодичности чередования слоев MoS_2 и органических катионов. Однако помимо интенсивных симметричных $00l$ линий на дифрактограмме присутствует так называемая $hk0$ -зона, начинающаяся приблизительно с $30^\circ 2\theta$. В отличие от наночастиц неинтеркалированного MoS_2 , для которых в этой области еще

различимы индивидуальные пики, в слоистых соединениях эта область в первом приближении выглядит как «ступенька» на линии фона (Рисунок 44).

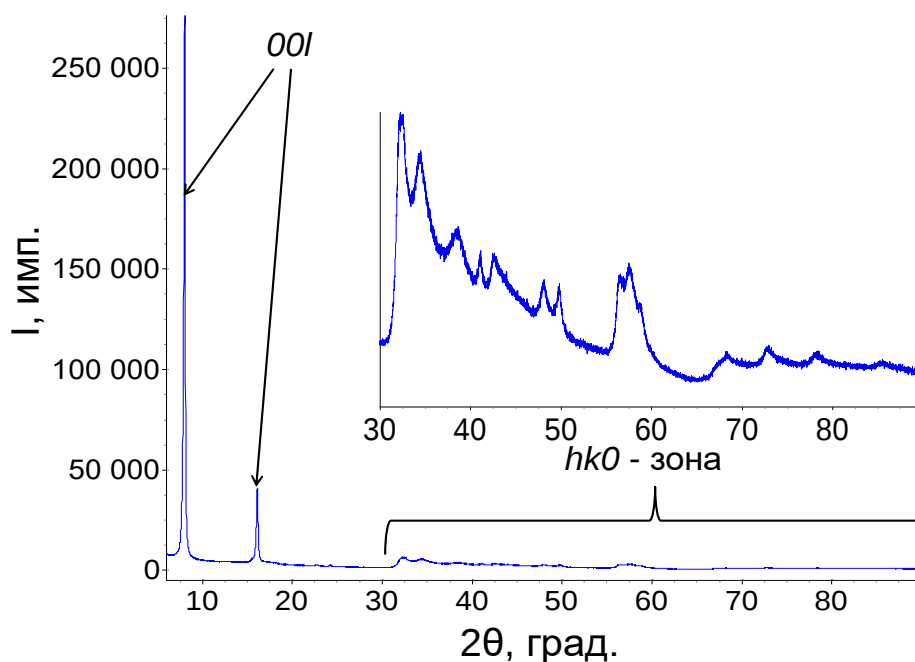


Рисунок 44. Дифрактограмма соединения $(\text{Et}_4\text{N})_{0.16}\text{MoS}_2$.

Дифрактограммы такого вида типичны для турбостратных систем, схожий вид имеют дифрактограммы турбостратно разупорядоченных глин [169] или монослоев MoS_2 [133]. Так называемые дифракционные полосы — широкие, асимметричные в сторону высоких углов пики шириной более $2^\circ 2\theta$ — свидетельствуют о том, что образцу свойственна скорее двумерная упорядоченность, а трехмерная структура, строго говоря, аperiodична.

Турбостратное разупорядочение наночастиц слоистых соединений MoS_2 подтверждается данными ПЭМ. Этим объясняется диффузное уширение рефлексов, типично наблюдаемое на изображениях электронной микродифракции таких соединений [63]. Этим же обусловлено и то, что на Фурье-образе от фронтальной проекции частицы $(\text{Et}_4\text{N})_{0.16}\text{MoS}_2$ вместо точечных рефлексов, ожидаемых при регулярном наложении слоев, видны почти круговые рефлексы (Рисунок 45).

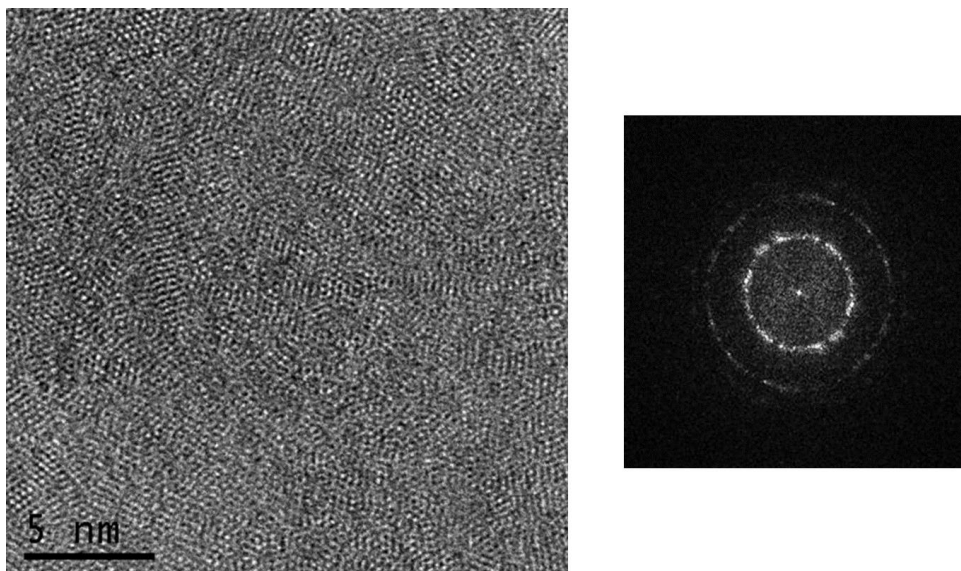


Рисунок 45. Базальная микрофотография $(\text{Et}_4\text{N})_{0.16}\text{MoS}_2$ (слева) и ее Фурье-образ (справа).

Как было указано в литературном обзоре (глава 2.6), для моделирования дифрактограмм турбостратно-разупорядоченных глин Уфером с коллегами был предложен метод, позволяющий производить ритвельдовское уточнение дифракционных картин с использованием сверхъячейки с увеличенным в целое число раз параметром c [169]. Стоит отметить, что в случае глин это моделирование использовалось только для фазового анализа систем с разными типами слоев, атомная структура слоев глины была известна и не уточнялась. Тем не менее, метод Ритвельда позволяет очевидным образом проводить уточнение положения атомов в изучаемой структуре, поэтому именно данный подход был выбран нами для дальнейшего моделирования дифрактограмм исследуемых соединений.

3.2.2 Построение модели для уточнения методом сверхъячейки

Сравнение дифрактограмм исследованных слоистых соединений с катионами тетраметиламмония и тетраэтиламмония показало, что хотя положения и относительные интенсивности линий $00l$ у них отличаются, для остальных линий наблюдается существенное сходство. Помимо практически идентичных областей $2\theta > 30^\circ$, обращало на себя внимание присутствие уширенного пика при $\approx 15.5^\circ$ 2θ обоих соединений, не меняющего положение при изменении межслоевого расстояния. Межплоскостное расстояние этого пика

($d = 5.69 \text{ \AA}$) составляет $\approx \sqrt{3}a_{\text{MoS}_2}$, где a_{MoS_2} – параметр исходного дисульфида молибдена. Мы предположили, что пик при 15.5° отвечает сверхструктуре в плоскости MoS_2 исследуемых соединений, и определили параметры сверхъчейки для соединения с тетраметиламмонием. Индицирование проводилось в программе TOPAS [173] с помощью алгоритма SVD-Index [174], который позволяет индировать системы с ограниченным числом рефлексов и описывать их положения плоскими группами. В качестве исходных положений пиков задавались положения левых краев дифракционных полос на дифрактограмме $(\text{Me}_4\text{N})_{0.25}\text{MoS}_2$: Систематические погасания отвечали плоской группе pg , с плоскостью g , перпендикулярной направлению a . Параметры ячейки были определены как $a=5.69$, $b=3.2 \text{ \AA}$, но, конечно, даже свободное уточнение интенсивностей пиков (метод Паули) не позволяло описать наблюдаемую порошкограмму, поскольку дифракционные полосы такого вида не могут быть описаны симметричными пиками (Рисунок 46).

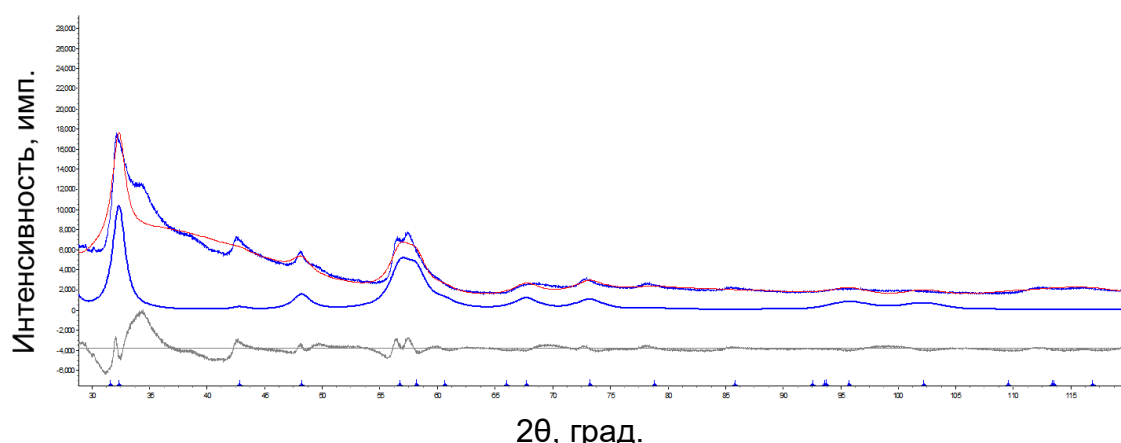


Рисунок 46. Уточнение методом Паули $hk0$ -зоны для $(\text{Me}_4\text{N})_{0.25}\text{MoS}_2$. Штрихи над осью абсцисс обозначают расчетные положения пиков.

Для моделирования дифрактограмм мы использовали сверхъчейку Уфера, период по оси c которой равен 15 межслоевым расстояниям ($c = 15 c_0$, где c_0 – межслоевое расстояние), а периоды вдоль осей a и b равны определенным параметрам периодичности структуры слоя. Для моделирования из математических соображений использовалась примитивная ячейка (пр. группа $P1$).

3.2.3 Моделирование структуры слоев дисульфида молибдена

Для уточнения структуры по данным порошковой дифракции необходимо задание стартовой геометрии. В отношении слоев MoS_2 принципиальным вопросом для построения модели является тип координации атомов Mo с серой поскольку, как показано в литературном обзоре (см. главу 2.1), для монослоев MoS_2 возможна как тригонально-призматическая координация, так и октаэдрическая. Согласно расчетам, последняя должна быть более устойчивой при переносе на слои MoS_2 отрицательного заряда [5]. С такой координацией согласуются и ранее полученные для некоторых соединений MoS_2 данные ПЭМ [63] и, косвенно, данные EXAFS [61]. На этот же тип структуры MoS_2 указывают и данные ДСК, а также спектроскопические данные для изученных нами соединений, приведенные в разделе 3.1. Тем не менее, для определения “чувствительности” нашего описания в отношении структурного типа MoS_2 представляло интерес получить и сравнить описания дифрактограмм с обеими координационными полиэдрами.

Для решения этого вопроса в качестве стартовой модели нами первоначально была взята известная из литературы структура слоя 2H-MoS_2 с призматическим окружением атома молибдена и одинаковыми расстояниями Mo-Mo [2]. В уточняемой ячейке находилось 6 атомов слоя MoS_2 , на которые накладывалось только возникающее из химических соображений требование симметричности относительно плоскости, проходящей через середину слоя перпендикулярно оси c . Уточнение дифрактограмм $(\text{Me}_4\text{N})_{0.25}\text{MoS}_2$ и $(\text{Et}_4\text{N})_{0.16}\text{MoS}_2$ такой моделью привело к искажению геометрии слоя, при котором атомы молибдена образовали бесконечные цепочки (Рисунок 47). При этом расстояния Mo-Mo приблизились к известным из литературы данным EXAFS для подобных слоистых систем с алкиламмонийными катионами (3.76 Å, 3.15 Å, 2.77 Å) [61]. Половина атомов серы сместилась в направлении середины слоя, а вторая половина противоположным образом, образуя «наноканавки» глубиной 0.63 Å, в которые при уточнении помещались катионы Me_4N^+ и Et_4N^+ без образования излишне коротких (< 3.4 Å) контактов $\text{CH}_2 \cdots \text{S}$.

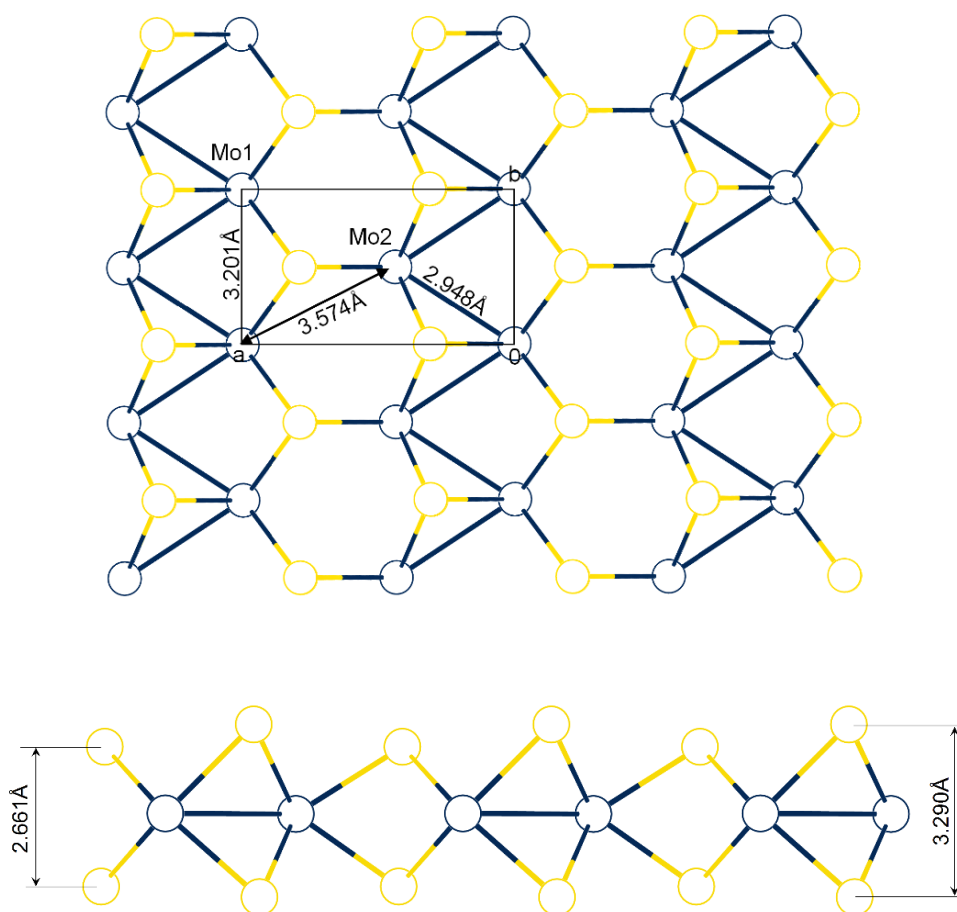


Рисунок 47. Структура слоя MoS_2 в гипотетической модели с искаженно-призматическим координационным полиэдром Mo, вид вдоль оси c (сверху) и вдоль оси b (снизу).

Однако в уточненной модели с призматическим полиэдром Mo присутствовали существенные проблемы, в первую очередь, необычно короткие расстояния $\text{S}\cdots\text{S}$ между сближенными атомами серы. Они стремились приблизиться к значению $2.2 \text{ \AA}$, что не наблюдается ни в известных сераорганических соединениях, ни в кластерах Mo_xS_y . Наложение ограничений на длины связей позволило получить расстояние $\text{S}\cdots\text{S}$ равным $2.7 \text{ \AA}$ (кратчайшее возможное в отсутствие ковалентной связи S-S по данным КБСД [175]). Однако в таком случае недостаточно хорошо уточнялись дифракционные полосы, в особенности, полосы 210, 110 и 410 на дифрактограмме $(\text{Et}_4\text{N})_{0.16}\text{MoS}_2$. Стоит отметить, что симметрия структуры слоев MoS_2 в данной модели не соответствует плоской группе симметрии pg , определенной при индцировании. Кроме того, обоснованность такой модели не вытекает и из литературных

данных: нами не найдено примеров искаженно-призматической координации молибдена с серой и образованием цепочек Мо-Мо в соединениях на основе MoS_2 .

Использование нами геометрии “октаэдрического” дисульфида молибдена в качестве стартовой для тех же соединений показало, что с ней достигается лучшее соответствие расчетных порошкограмм экспериментальным (Рисунок 48). Проблема чрезмерного сближения атомов серы в этом случае отсутствует, при этом расстояния Мо-Мо и канавки, в которых находятся органические катионы, сохраняются (Рисунок 49). Структура слоев MoS_2 в такой модели соответствует плоской группе симметрии pg : вдоль оси b проходит зеркально-поворотные оси 2 порядка (Рисунок 49). Далее при моделировании эта симметричная операция задавалась математически в рамках программного кода TOPAS.

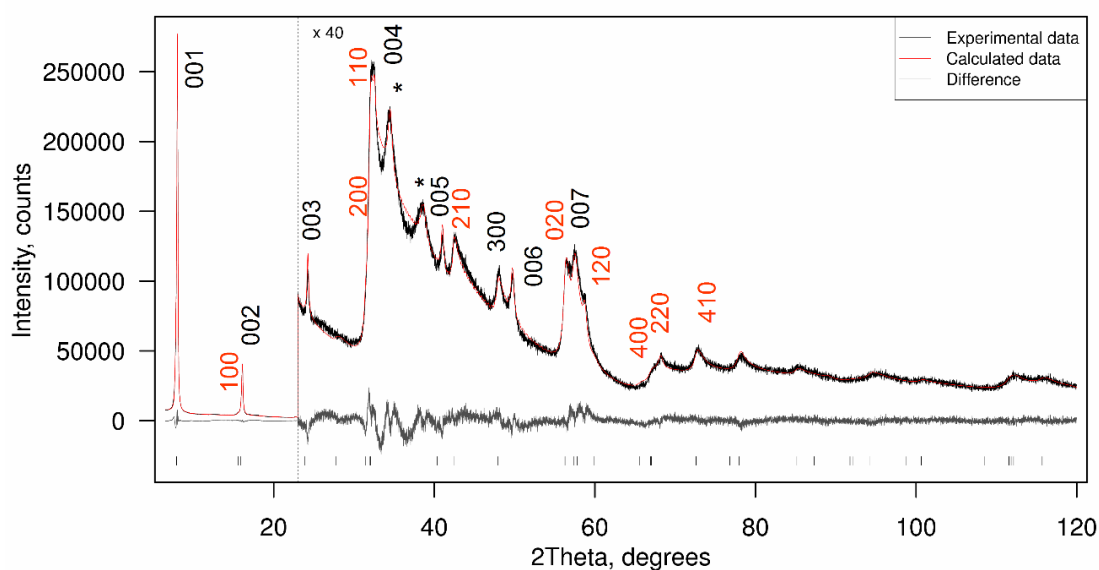


Рисунок 48. Дифрактограмма $(\text{Et}_4\text{N})_{0.16}\text{MoS}_2$, уточненная в модели искаженного октаэдра. Красным обозначены дифракционные полосы, черным – базальные отражения, звездочками обозначены неучтенные пики.

Таблица 2. Основные структурные характеристики соединений MoS_2 с тетраалкиламмонийными соединениями.

Состав	$(\text{Me}_4\text{N})_{0.25}\text{MoS}_2$	$(\text{Et}_4\text{N})_{0.16}\text{MoS}_2$
$a, \text{\AA}$	5.6935(5)	5.6914(5)
$b, \text{\AA}$	3.2117(3)	3.2081(3)
$c, \text{\AA}$	11.0620(3)	11.1733(2)
$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$		
Mo-Mo, $\text{\AA}$	2.7826(6); 3.2117(3); 3.7822(7)	2.8306(5); 3.2081(3); 3.7275(5)
$R_{\text{bragg}}, \%$	1.805	1.37
$R_{\text{wp}}, \%$	3.626	5.356
S-S $\Delta z, \text{\AA}$	2.330(3); 3.426(2)	2.375(4); 3.429(5)
Глубина канавки, $\text{\AA}$	0.561(3)	0.527(5)

3.2.4 Определение положения органических катионов в межслоевом пространстве

В рассматриваемой сверхъячейке соединения содержится две формульные единицы MoS_2 , тогда как содержание катионов в изучаемых соединениях находится в диапазоне 0.1-0.25 моль/моль MoS_2 . Заселенность атомов органических катионов задавалась исходя из составов соединений A_xMoS_2 : 0.5 для Me_4N^+ ($x=0.25$) и 0.32 для Et_4N^+ ($x=0.16$). Положение катиона уточнялось в приближении жесткого тела. Из симметричных соображений стартовое положение атома азота катиона R_4N^+ задавалось на середине расстояния между слоями MoS_2 в реальной структуре. Для поиска оптимального положения использовались ограничения «anti-bump» [173,188] на минимальное расстояние $\text{S}\cdots\text{S}$ с учетом того, что по данным КБСД минимально возможное расстояние $\text{S}\cdots\text{H}_2\text{C}$ составляет 3.4 $\text{\AA}$. Поиск оптимального положения катиона или решение структуры осуществлялось методом симуляции отжига, координаты атомов молибдена и серы при этом были зафиксированы. Полученное решение далее уточнялось методом Ритвельда, координаты атомов сульфидного слоя при этом уточнялись с использованием параболических ограничений (рестрейнов). При уточнении остальных структур геометрия катионов была задана моделью

жесткого тела, однако для соединений MoS_2 с катионами Me_3PhN^+ и BuMeIm при уточнении была дополнительно оптимизирована конформация органической молекулы.

3.2.5 Учет корреляций в наложении слоев

На дифрактограммах практически всех исследуемых соединений присутствовали два симметричных пика, которые не могли быть отнесены ни к найденной плоской группе, описывающей ассиметричные $hk0$ отражения, ни к семейству симметричных линий $00l$, чье положение определяется межслоевым расстоянием (Рисунок 50). Поэтому первоначально данные отражения были описаны как независимые пики со свободным уточнением их положения, интенсивности и уширения (Рисунок 48).

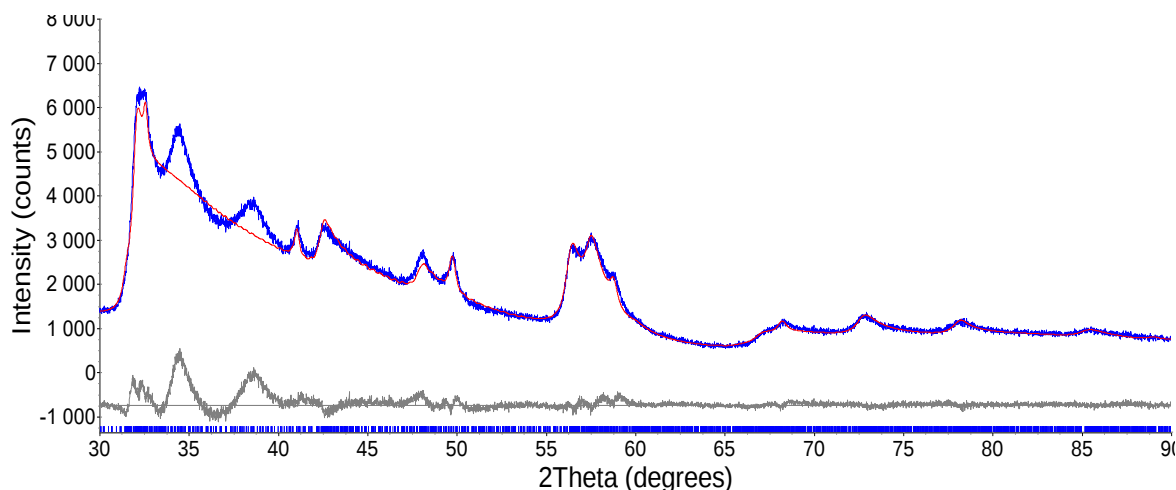


Рисунок 50. Моделирование $hk0$ -зоны дифрактограммы $(\text{Et}_4\text{N})_{0.16}\text{MoS}_2$ без добавления двух независимых пиков.

Для объяснения природы неописываемых отражений были проверены следующие гипотезы: образование катионами сверхструктуры, наличие других фаз в исследуемых образцах, наличие остаточной упорядоченности в положении слоев друг относительно друга. Исходя из того, что наблюдаемые пики симметричны, можно заключить, что их наличие не может быть вызвано образованием сверхструктуры катионов, так как в данном случае пики были бы ассиметричны из-за турбостратного строения соединения. Положение указанных линий не согласуется с присутствием ни одной из возможных фаз, которые могли бы теоретически образоваться в данных реакционных системах. Кроме

того, положения этих линий не соответствуют какому-либо разумному выбору другой искаженной структуры слоя MoS_2 .

Наличие некоторых корреляций во взаимном положении слоев MoS_2 вполне логично, так как расположение катионов относительно каждого сульфидного слоя определяется его гофрированной поверхностью, что делает возможным наличие предпочтительной ориентации следующего слоя, определяемой взаимодействием катионов с ним. В случае наличия предпочтительного положения слоев можно ожидать возникновение отражений hkl , отсутствующих в полностью турбостратной системе. Появление таких отражений ранее было продемонстрировано для графитов с разной степенью упорядочения (Рисунок 30), эффект неполной турбостратности был подтвержден расчетами с использованием формулы Дебая [159] (см. раздел 2.5).

Из приведенных соображений следует, что для лучшего описания дифрактограмм изучаемых соединений необходимо модифицировать модель, чтобы она позволяла учесть корреляцию между слоями.

Описанный в литературе подход к моделированию межслоевых корреляций в слоистой системе с помощью многослойной ячейки со свободным уточнением сдвига для каждого слоя [165] подразумевает добавление очень большого числа (20-30 и более) уточняемых параметров структуры, что затрудняет однозначное определение структуры. Поэтому представлялось целесообразным использовать другой подход, а именно, учесть возможные межслоевые корреляции в рамках подхода Уфера включением в состав элементарного слоя сверхъячейки не одного, а нескольких слоев MoS_2 с ассоциированными органическими катионами. Отметим, что, хотя Уфером и коллегами не была описана возможность использования их методологии для выявления корреляций между слоями, физические принципы дифракции турбостратно-разупорядоченных систем, на которых она основана, не ограничивают состав элементарного слоя [169].

Очевидно, что наиболее простой моделью сверхъячейки, учитывающей корреляции, является модель, содержащая два слоя интеркаляционного соединения. Можно полагать, что физически она приближенно описывает

наличие корреляций между положениями двух соседних слоев в системе и ее отсутствие в более дальнем порядке.

Применимость данного подхода была проверена на соединении $(\text{Et}_4\text{N})_{0.16}\text{MoS}_2$. Для этого структура обоих слоев в двухслойной модели была задана одинаковой, а структура слоя MoS_2 была задана аналогичной однослойной модели. Дополнительными уточняемыми параметрами по сравнению с однослойной моделью являются две переменные, отвечающие за сдвиг слоев друг относительно друга вдоль осей a и b ячейки (Рисунок 51).

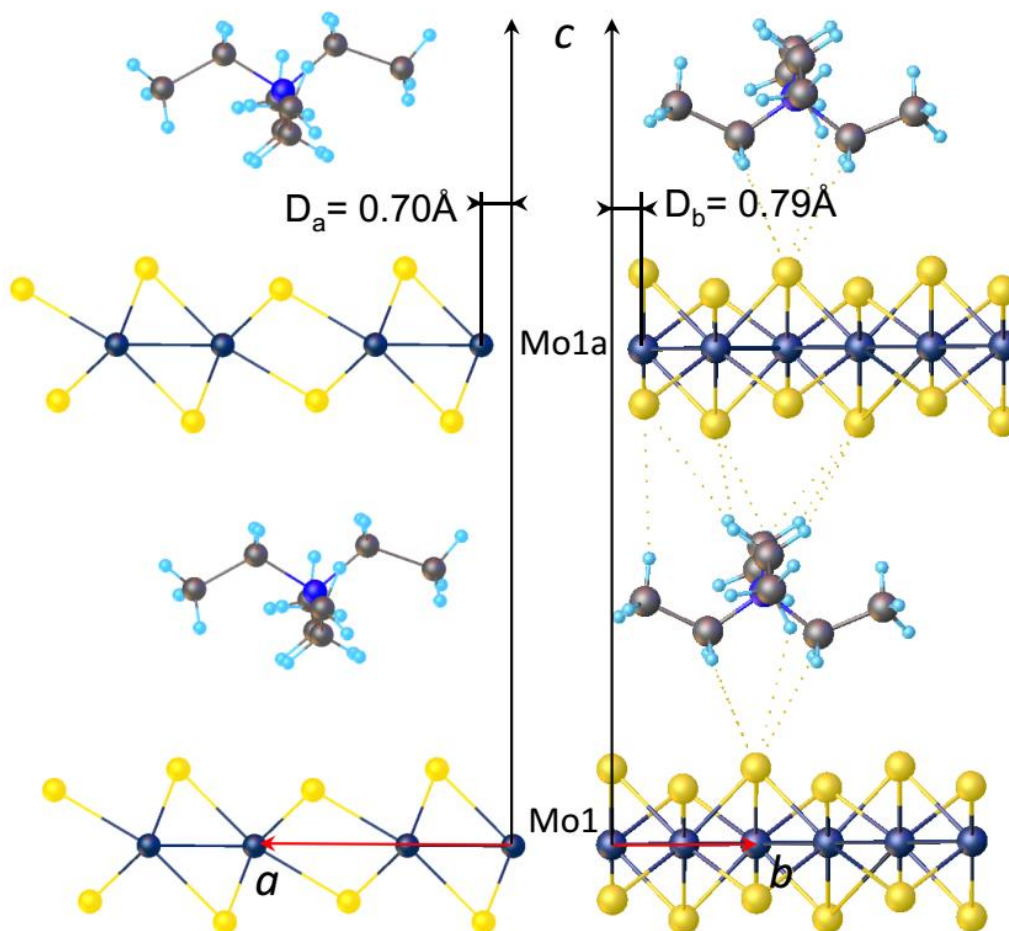


Рисунок 51. Вид двухслойной модели $(\text{Et}_4\text{N})_{0.16}\text{MoS}_2$ вдоль оси b (слева) и оси a (справа).

Использование двухслойной модели позволяет достоверно описать пики, которые не описываются в однослойном варианте (Рисунок 52). Данный подход был успешно апробирован на серии соединений с тетраалкиламмонийными катионами и в дальнейшем применен нами в данной работе для уточнения структуры соединений с органическими гостями различного строения.

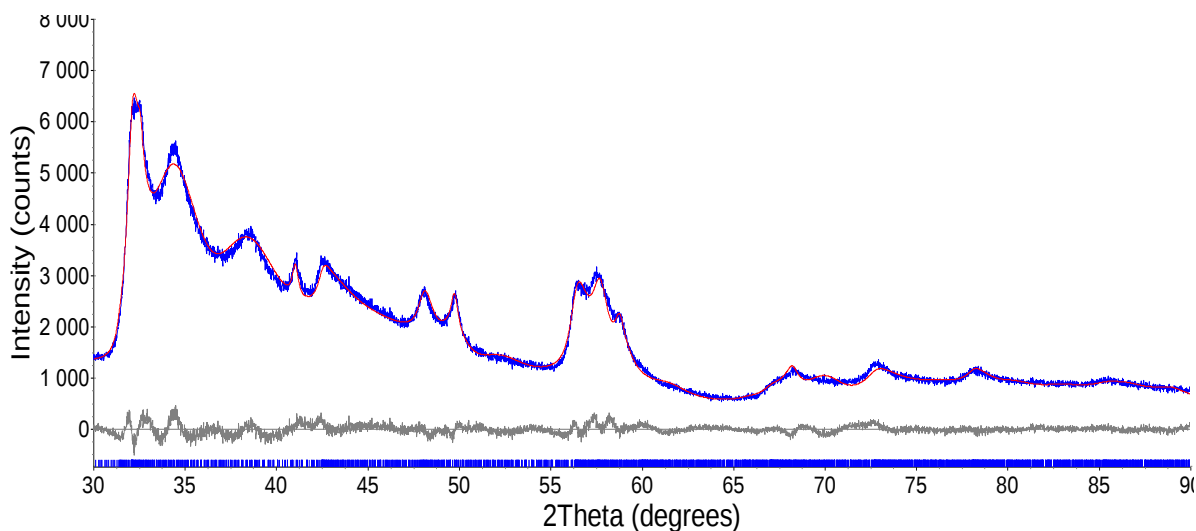


Рисунок 52. Моделирование $hk0$ -зоны дифрактограммы $(Et_4N)_{0.16}MoS_2$ с использованием двухслойной модели.

Таким образом, в рамках диссертационной работы был разработан новый подход описания дифрактограмм разупорядоченных слоистых материалов на основе дисульфида молибдена и органических молекул, позволяющий определить структуру сульфидных слоев, их предпочтительную взаимную ориентацию и расположение органических молекул в межслоевом пространстве. Описание дифрактограмм остальных соединений и таблицы с основными структурными характеристиками их строения приведено в Приложении.

3.2.6 Построение модели упорядоченного кристалла

Для дальнейшей интерпретации строения соединений MoS_2 с органическими катионами мы строили трехмерную модель упорядоченного кристалла, располагая катионы в частично заселенных позициях. При этом в упорядоченной модели сохранялось положение катионов относительно сульфидных слоев, определенное по уточнению дифрактограммы. Построение моделей упорядоченных кристаллов применялось и ранее при изучении некоторых соединений MoS_2 с органическими молекулами [17,28,58,120], однако положение этих молекул относительно сульфидных слоев задавалось в данных работах умозрительно, а не из экспериментальных данных.

Для построения упорядоченных моделей изученных нами соединений необходимо задать упаковку катионов, которая с разумной точностью

воспроизводит экспериментальное содержание органического гостя (x) в соединении $A_x\text{MoS}_2$ и исключает неправдоподобно короткие межмолекулярные контакты между катионами в органическом слое.

Первым этапом такого построения является размножение ячейки Уфера, содержащей 2 эквивалента MoS_2 , в направлениях a и b . Состав полученной ячейки должен отвечать формуле $A_n(\text{MoS}_2)_{2k}$ (где n и k – натуральные числа), что дает возможность подобрать значение $n/2k$ максимально близким к экспериментальному содержанию (x). Очевидно, что наиболее простой для интерпретации является модель, содержащая в ячейке один органический катион ($n=1$). Модели с $n>1$ очевидно требуют больше вычислительных ресурсов при оптимизации из-за увеличения объема ячейки и числа атомов в ней. Исходя из изложенных соображений, для соединения $(\text{Me}_4\text{N})_{0.25}\text{MoS}_2$ выбранное значение $n/2k$ составляет $1/4$, а в случае $(\text{Et}_4\text{N})_{0.16}\text{MoS}_2$ и $(\text{Me}_3\text{PhN})_{0.16}\text{MoS}_2$ – $1/6$. Для соединений с AN и BDMAN, содержание которых (x) составляет 0.2 моль/моль MoS_2 , модель с $n=1$ не воспроизводит реальное содержание и поэтому для них использована расчетная ячейка с двумя катионами ($n = 2$) на 10 эквивалентов MoS_2 ($k = 5$). Таким образом, все использованные модели упорядоченных кристаллов с высокой точностью описывают состав полученных соединений (Таблица 3).

Таблица 3. Экспериментальные составы соединений и стехиометрия соответствующих расчетных моделей.

Катион	x	$n/2k$	Катион	x	$n/2k$
Me_4N^+	0.25	$1/4$	EDA	0.17	$1/6$
Et_4N^+	0.16	$1/6$	BDMAN	0.20	$1/5$
Me_3PhN^+	0.16	$1/6$	AN (α)	0.10	$1/10$
BuMeIm	0.13	$1/8$	AN (β)	0.20	$1/5$
Phen	0.10	$1/10$	AN(γ)	0.40	$2/5$

Модели упорядоченных кристаллов соединений MoS_2 с тетраалкиламмонийными катионами были построены без учета преимущественного положения слоев друг относительно друга. В случае

катиона Me_4N^+ задание его упаковки в межслоевом пространстве реализуется достаточно просто, так как его форма близка к сферической (Рисунок 53).

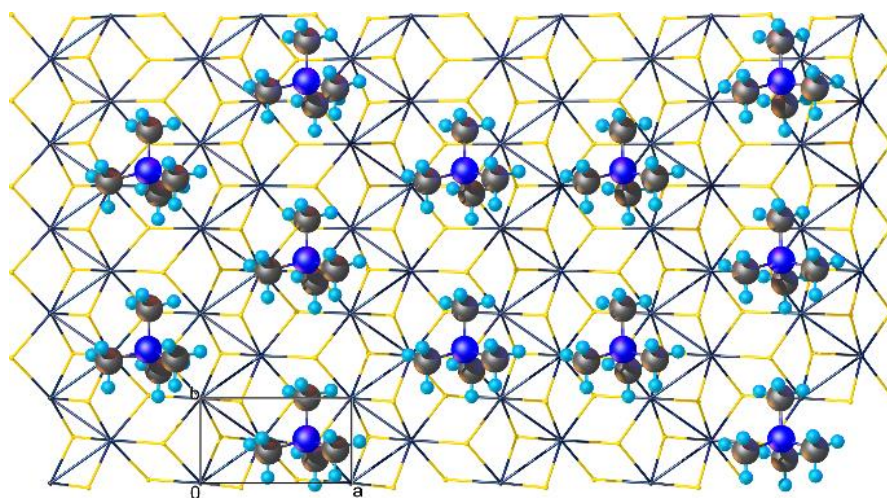


Рисунок 53. Упаковка катионов в структуре упорядоченного кристалла $(\text{Me}_4\text{N})_{1/4}\text{MoS}_2$.

Для катиона Et_4N^+ эта задача усложняется из-за большей анизотропии его формы. Анализ возможной упаковки данных катионов позволил установить, что в направлении оси b (вдоль канавок) может разместиться одна молекула на каждые 3 ячейки, и такие «ряды» катионов могут быть состыкованы согласно операциям симметрии $[X+1, Y+1, Z]$ или $[X+1, Y-1, Z]$ (Рисунок 54).

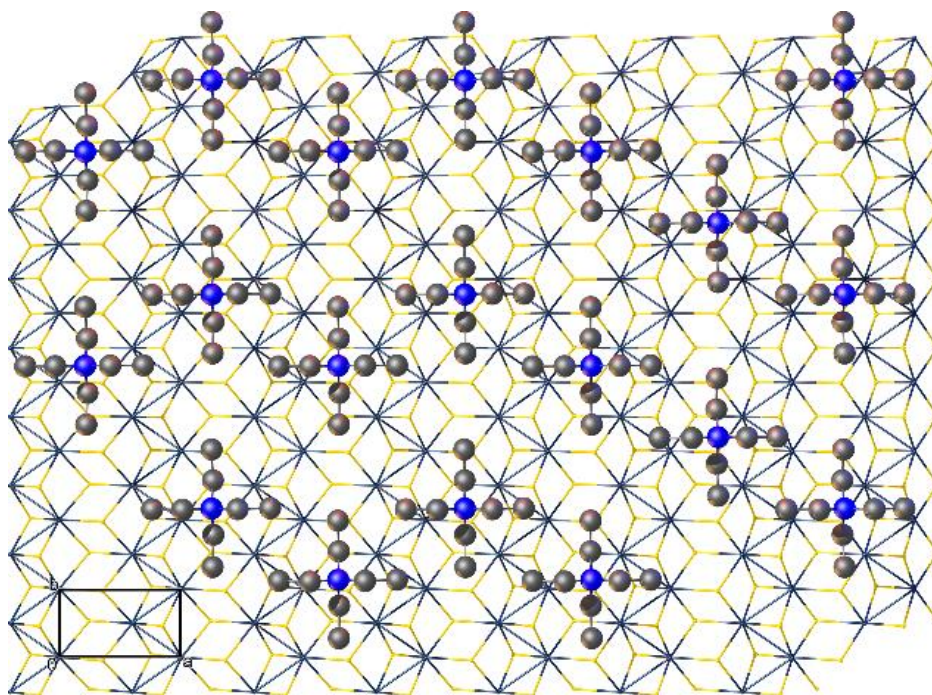


Рисунок 54. Упаковка катионов в структуре $(\text{Et}_4\text{N})_{1/6}\text{MoS}_2$. Атомы водорода не отображены.

В случае моделей, не учитывающих преимущественное положение слоев MoS_2 друг относительно друга (однослойные модели), мотив наложения слоев в упорядоченных кристаллах был задан с помощью ячейки, в которой ось c перпендикулярна плоскости сульфидных слоев, значение же параметра c равно межслоевому расстоянию. Таким образом, в данных моделях слои расположены друг над другом без сдвига.

В случае же учета корреляций в наложении слоев, 3D модель должна быть построена с учетом систематических сдвигов, определенных при моделировании дифрактограмм. Рассмотрим подробно построение такой модели на примере соединения $(\text{Me}_3\text{PhN})_{0.16}\text{MoS}_2$, структура которого была определена с использованием двухслойного мотива.

Оси a и b ячейки упорядоченного кристалла в общем случае должны представлять собой линейную комбинацию векторов a_0 и b_0 исходной (экспериментальной) ячейки ($Ma_0 + Nb_0$, где M, N – целые числа). Если ось b в модели кристалла параллельна оси b исходной ячейки (вдоль цепочек из атомов молибдена), то для $(\text{Me}_3\text{PhN})_{0.16}\text{MoS}_2$ приведенным выше критериям отвечает соотношение $\bar{b} = 3\bar{b}_0$, то есть вдоль оси b органический катион расположен над каждой третьей базовой ячейкой, как и в случае $(\text{Et}_4\text{N})_{0.16}\text{MoS}_2$. Для достижения содержания $(\text{Me}_3\text{PhN})_{1/6}\text{MoS}_2$ M должно быть равно 1, однако трансляция молекулы вдоль вектора a_0 приводит к образованию множества неправдоподобно коротких межмолекулярных контактов. Получить корректную упаковку можно, задав ось a следующим образом: $\bar{a} = \bar{a}_0 - 2\bar{b}_0$ (Рисунок 55). Учет наличия корреляций в положениях слоев друг относительно друга задается трансляцией вдоль оси c , построенной следующим образом: $\bar{c} = \bar{c}_0/N + \bar{S}$, где $\bar{S}$ – вектор сдвига слоев, уточняемый свободно в двухслойной модели.

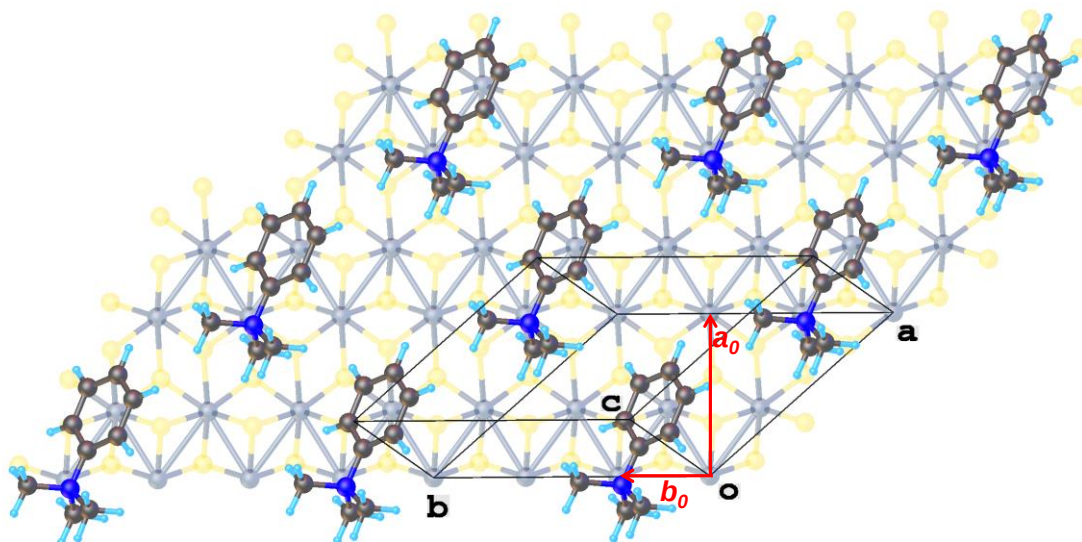


Рисунок 55. Модель упорядоченного кристалла $(\text{Me}_3\text{PhN})_{1/6}\text{MoS}_2$, вид вдоль оси c_0 (перпендикулярно плоскости слоя MoS_2). Красным цветом отображены оси a_0 и b_0 .

Таким образом, модель упорядоченного кристалла $(\text{PhNMe}_3)_{1/6}\text{MoS}_2$ представляет собой триклинную ячейку, ее параметры могут быть легко вычислены исходя из представленных выше операций. Подобная процедура была использована при построении моделей для других изученных в работе соединений. Соотношения между параметрами экспериментальной и расчетной ячеек для изученных соединений приведены в Приложении.

3.2.7 Квантовохимические расчеты с использованием моделей упорядоченных кристаллов

Оптимизация геометрии. Для оптимизации геометрии полученных структурных моделей были проведены квантовохимические расчеты методом теории функционала плотности (DFT) в программе VASP с использованием обменно-корреляционного функционала PBE и базисного набора плоских волн, для улучшения описания дисперсионных взаимодействий использовалась поправка Grimme D3 [176–179]. Такая же методология расчета применялась при изучении авторами работ [58,120] гетерослоистых соединений MoS_2 , полученных гидротермальным методом.

Квантовохимический расчет построенных упорядоченных кристаллов подтвердил результаты, полученные при моделировании профиля дифрактограмм. В расчетных структурах сохранилась октаэдрическая

координация атомов Мо и геометрия 1Т-модификации MoS₂, а положения катионов остались близкими к найденным по моделированию дифрактограмм.

Количественно совпадение экспериментальных и расчетных структур было оценено по среднеквадратичному расхождению координат атомов между уточненной и оптимизированной структурами (RMS Δd) [180]. В большинстве моделей оно не превышало 0.25 Å, что является допустимым даже для структур, определенных с помощью монокристалльной рентгеновской дифракции при низких температурах. Например, в модели (Me₃PhN)_{1/6}MoS₂ расхождение составляет 0.241 Å.

Определение энергетических характеристик моделей. Полученные оптимизированные атомные модели открывают дополнительные возможности для квантовохимического изучения строения соединений MoS₂, в частности, они позволяют рассчитать энергетические характеристики систем. Сравнение значений энергий различных моделей одного соединения позволяет, например, выявить оптимальное положение молекул в случаях, когда эти модели одинаково хорошо описывают дифрактограммы или получить представление об энергозатратах, необходимых для осуществления структурных модификаций, сравнивая исходную и модифицированную структуры. Более подробно этот аспект использования расчетов применительно к изученным соединениям будет обсужден в следующих разделах.

Выявление и оценка энергии связывающих взаимодействий. Модели упорядоченных кристаллов соединений также позволяют выявить связывающие взаимодействия в кристалле, в том числе, невалентные между органическими катионами и сульфидными слоями. Это представляет особый интерес, поскольку дает возможность анализировать закономерности структурообразования для данного класса соединений.

Для выявления связывающих взаимодействий рассчитывали распределение электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, которое анализировали в рамках топологической теории Бейдера «Атомы в молекулах», выявляли критические седловые точки КТ(3,-1), отвечающие связывающим взаимодействиям в

кристалле [181], и далее оценивали их энергии в рамках корреляции Эспинозы-Молинса-Лекомта [182,183].

Во всех изученных соединениях были обнаружены КТ для связей, формирующих цепочки атомов Мо (Рисунок 49). Оценка энергии связи Мо-Мо в этих цепочках, дает величину 16-19 ккал/моль. Следует отметить, что в гексагональном дисульфиде молибдена (2H-MoS₂) такие взаимодействия отсутствуют, что подтверждает глубокую перестройку слоя MoS₂ под влиянием перенесенного на него отрицательного заряда в процессе синтеза соединений с органическими катионами и сохранение этих изменений в полученных системах.

Следствием образования цепочечной структуры является и неравноценность связей Мо-S в соединениях. Так, связи Мо—S, располагающиеся между соседними зигзагами из атомов молибдена, имеют большую длину и заметно меньшую энергию по сравнению с внутризигзаговыми (Таблица 4). Стоит отметить, что энергия связи Мо-S в кристаллическом 2H-MoS₂ по результатам квантовохимических расчетов [184] составляет 40.5 ккал/моль, что практически идентично энергии связи Мо-S внутри зигзага.

Таблица 4. Характеристики связевых критических точек в (Me₃PhN)_{1/6}MoS₂.

Взаимодействие	Число взаим.	Среднее расст. между атомами, Å	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$G^e(r)$	$V^e(r)$	$H^e(r)$	Средняя энергия взаим., ккал/моль
Mo···Mo	6	2.808	0.060	0.096	0.043	-0.061	-0.019	-19.183
Mo···S	18	2.401	0.082	0.138	0.068	-0.101	-0.033	-31.521
Mo···S	18	2.489	0.095	0.177	0.086	-0.129	-0.042	-40.278

* $\rho(r)$ – электронная плотность, $\nabla^2\rho(r)$ – лапласиан электронной плотности, $G^e(r)$ – плотность кинетической электронной энергии, $V^e(r)$ – плотность потенциальной электронной энергии, $H^e(r)$ – плотность локальной электронной энергии. Указанные величины выражены в атомных единицах энергии.

Результаты оценки энергий взаимодействий между органическими катионами и слоями MoS₂ будут подробно обсуждены в следующем разделе.

3.3 Структура полученных соединений, невалентные взаимодействия органических молекул со слоями MoS₂

В данном разделе приводятся результаты определения атомной структуры синтезированных соединений MoS₂ с помощью подхода, описанного в предыдущем разделе. На примере некоторых соединений представлялось целесообразным пояснить построение стартовых моделей для уточнения и установления конформации внедренных молекул, поскольку эти аспекты могут представлять методический интерес для определения родственных структур.

При анализе пространственного строения соединений особое внимание уделено положению органических фрагментов различной природы, способных взаимодействовать с сульфидными слоями, образуя короткие контакты с атомами серы. Для большей части соединений проведен топологический анализ РЭП в моделях упорядоченных кристаллов, что позволило выявить связывающие взаимодействия гость-MoS₂ в рамках теории Бейдера «Атомы в молекулах» и оценить энергии этих взаимодействий.

3.3.1 Соединения с катионами алкил(арил)аммония

Структурные характеристики, полученные нами для соединений MoS₂ с тетраалкиламмонийными катионами Me₄N⁺, Et₄N⁺, приведены в разделе 3.2.4. Из представленных данных видно, что позиции, занимаемые этими органическими катионами в межслоевом пространстве, располагаются над областями поверхности сульфидного слоя, находящимися между зигзагами атомов молибдена. На поверхности слоя 1T-MoS₂ этим областям соответствуют углубления, образуемые атомами серы. Встраивание в эти углубления алкильных фрагментов данных катионов иллюстрирует рис. 56.

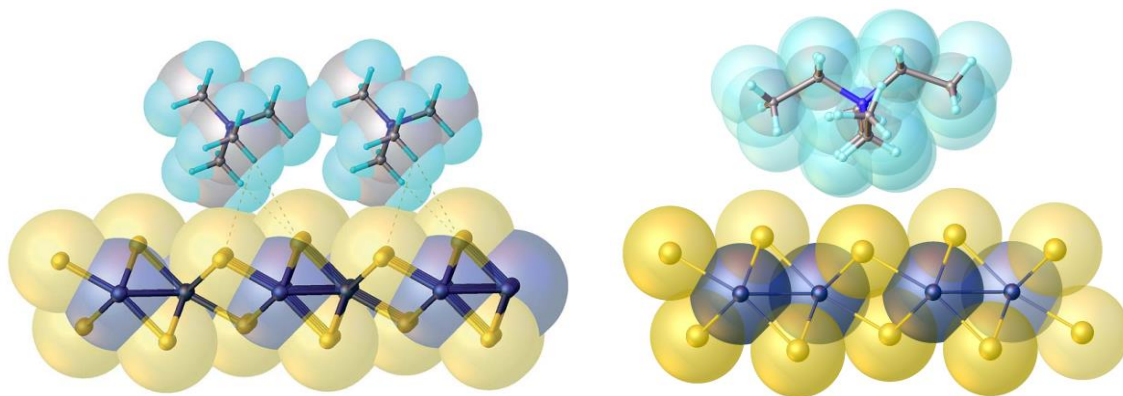


Рисунок 56. Положение катионов Me_4N^+ (слева) и Et_4N^+ (справа) в наноглублениях на поверхности слоя MoS_2 .

Представляло интерес выяснить, сохраняется ли указанная выше тенденция к локализации алкильных заместителей в случае солей аммония, имеющих, наряду с алкильными, фрагменты иной природы. Для решения этого вопроса было изучено строение соединения с катионами Me_3PhN^+ . Данное соединение представляло также дополнительный интерес с точки зрения развития примененного нами метода определения атомной структуры данного класса соединений, поскольку внедренный катион в этом случае имеет более сложную форму и геометрию, чем изученные на первом этапе симметричные катионы R_4N^+ . Исходя из наблюдаемого межслоевого расстояния ($c \approx 11.90 \text{ \AA}$) и ассиметричной формы молекулы триметилфениламмония, направление связи N-Ph в стартовой геометрии было задано вдоль слоев дисульфида молибдена. Для катиона уточнялись координаты, поворот катиона как целого и поворот плоскости фенильного заместителя вокруг связи C-N.

Структурные параметры и геометрические характеристики уточненной структуры приведены в табл. П1, конечная геометрия показана на рис. П11 (здесь и далее индексом П обозначены рисунки и таблицы в приложении к работе). Расчетная дифрактограмма, полученная в результате ритвельдовского уточнения стартовой геометрии с использованием двухслойной модели, приведена на рис. П1. В уточненной модели фенильный заместитель в катионе Me_3PhN^+ расположен перпендикулярно углублениям, проходящим вдоль оси b на поверхности сульфидного слоя, тогда как метильные заместители расположены над этими углублениями. Таким образом, катионы Me_3PhN^+ , как и

симметричные алкиламмонийные катионы R_4N^+ , заполняют межслоевое пространство MoS_2 , следуя нанорельефу сульфидных слоев. Плоскость фенильного заместителя в уточненной структуре не параллельна плоскости сульфидного слоя (как было в стартовой модели), а составляет с ней угол 44° , что, по-видимому, обусловлено выгодностью образования дополнительных $CH\cdots S$ контактов в этой геометрии.

Для соединений MoS_2 с катионами Et_4N^+ и Me_3PhN^+ был проведен топологический анализ РЭП. Он показал, что катионы Et_4N^+ участвуют в невалентных связывающих взаимодействиях двух типов: слабых водородных связях $CH\cdots S$ с сульфидными слоями и $H\cdots H$ взаимодействиях катионов друг с другом (Рисунок 57). Типичные значения энергий индивидуальных $CH\cdots S$ взаимодействий составляют 1-2 ккал/моль, тогда как энергии $H\cdots H$ взаимодействий находятся в интервале 2-3 ккал/моль. Однако за счет того, что количество взаимодействий в расчете на один катион в случае $CH\cdots S$ контактов (18) больше, чем в случае $H\cdots H$ (13), суммарные энергии этих взаимодействий близки и составляют 18.0 и 18.2 ккал/моль Et_4N^+ соответственно.

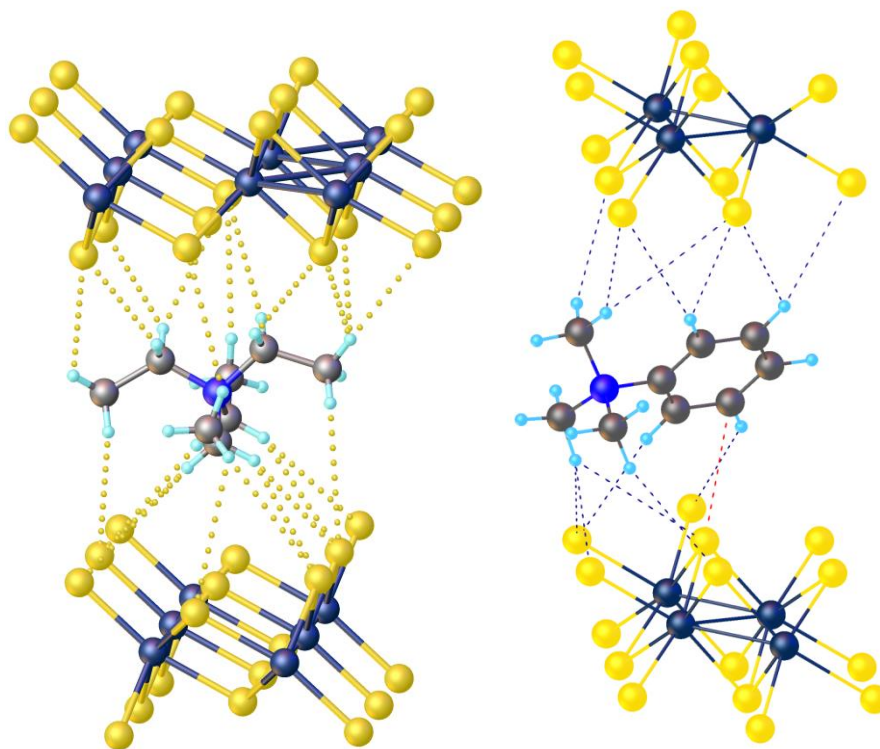


Рисунок 57. Невалентные связывающие взаимодействия катиона Et_4N^+ (слева) и Me_3PhN^+ (справа) со слоями дисульфида молибдена.

Между катионом триметилфенилammония и сульфидными слоями реализуется 14 невалентных взаимодействий с суммарной энергией 11.6 ккал/моль (Рисунок 57, Таблица 5). Помимо этого, как и в случае Et_4N^+ , катионы взаимодействуют друг с другом посредством $\text{H}\cdots\text{H}$ контактов, однако их количество в данном случае меньше: анализ выявил 4 контакта этого типа, на которые приходится $\sim 1/3$ от общей энергии невалентных взаимодействий катиона. Среди связывающих взаимодействий катионов Me_3PhN^+ со слоями MoS_2 превалируют взаимодействия $\text{CH}\cdots\text{S}$ с суммарной энергией 10.6 ккал/моль. Интересно, что взаимодействие фенильного заместителя с сульфидными слоями посредством $\text{CH}\cdots\text{S}$ контактов достаточно сильное, на него приходится $\sim 40\%$ (4.7 ккал/моль) суммарной энергии взаимодействия между органическим и неорганическим компонентами. Учитывая возможность свободного вращения фенильного заместителя вокруг связи $\text{C}-\text{N}$, можно заключить, что образование им $\text{CH}\cdots\text{S}$ контактов оказывается более выгодным с энергетической точки зрения, чем контактов $\pi\cdots\text{S}$ ($\text{C}\cdots\text{S}$), что и определяет положение заместителя в межслоевом пространстве.

Таблица 5. Невалентные взаимодействия катионов Me_3PhN^+ .

Тип контакта	Число контактов	Средняя энергия, ккал/моль	Сумм. энергия, ккал/моль Me_3PhN^+
$\text{CH}\cdots\text{S}$ (метильные группы)	7	0.83	5.82
$\text{CH}\cdots\text{S}$ (фенильный заместитель)	6	0.79	4.73
$\text{C}\cdots\text{S}$ (фенильный заместитель)	1	1.07	1.07
$\text{H}\cdots\text{H}$	4	1.24	4.96

Таким образом, в соединениях с алкил(арил)аммонийными катионами значительный энергетический вклад в стабилизацию гибридной структуры вносят относительно слабые, но многочисленные, $\text{CH}\cdots\text{S}$ взаимодействия органического катиона с атомами серы. Можно полагать, что они выполняют важную структурообразующую роль, поскольку, в силу неравноценности атомов серы, обусловленной нанорельефом слоев MoS_2 , выигрыш энергии за счет

увеличения числа таких контактов достигается при ассоциации соответствующих фрагментов с углублениями нанорельефа, что в значительной степени определяет пространственное положение катионов в межслоевом пространстве MoS₂.

3.3.2 Соединения с катионами, содержащими гетероциклический фрагмент

В данном разделе обсуждаются структура и связывающие взаимодействия в соединениях MoS₂ с катионами 1-бутил-3-метилимидазолия и протонированными молекулами фенантролина. Важной структурной особенностью обеих катионных молекул, которая отличает их от аммонийных катионов с ароматическими заместителями (например, Me₃PhN⁺, описанных в предыдущем разделе), является локализация их положительного заряда непосредственно на ароматическом фрагменте. Это определенно благоприятствует пространственному сближению этих фрагментов с отрицательно заряженными слоями MoS₂ при сборке соединений и создает условия для участия π-системы во взаимодействии с сульфидными слоями.

А) Соединение с катионами 1-бутил-3-метилимидазолия

В данном катионе, как и в описанном выше Me₃PhN⁺, алкильные фрагменты сочетаются с ароматическим, однако их взаимоположение существенно отличается от предыдущего случая, поскольку атомы азота имеют другую электронную конфигурацию (sp² вместо sp³) и входят в состав ароматического цикла. С точки зрения решения структуры, общим для обоих соединений являлась необходимость учета конформационной гибкости внедренной органической молекулы.

Экспериментальная и расчетная дифрактограммы данного соединения показаны на рис. П2 (Rwp=3.432%). Уточнение разворота бутильной группы относительно имидазольного гетероцикла привело к «уплощенной» конформации катиона. Квантовохимический расчет построенной модели упорядоченного кристалла BuMeIm_{1/8}MoS₂ подтвердил результаты уточнения конформации. В оптимизированной структуре (Рисунок П12) атомы углерода в

бутильном заместителе лежат в одной плоскости, угол которой с плоскостью (001) составляет 3.8° . Угол между плоскостью ароматического гетероцикла и плоскостью (001) равен 19.3° . Таким образом, бутильный заместитель практически параллелен плоскости сульфидных слоев (001), а ароматический гетероцикл заметно повернут как относительно данной плоскости, так и относительно и бутильного заместителя (на 24.4°). Такая конформация не является типичной по результатам анализа родственных структур, представленных в КБСД, для которых угол разворота бутильной группы относительно имидазольного катиона составляет в среднем приблизительно 100° . Уплотнение внедренной молекулы очевидно обусловлено стерическими ограничениями, которые накладывает расстояние между слоями MoS_2 в соединении, не позволяющее молекуле разместиться без искажений и, по-видимому, стабилизируется ее невалентными взаимодействиями со слоями дисульфида молибдена.

Надо отметить, что на сульфидной поверхности молекула вытянута вдоль оси b , то есть располагается вдоль углублений, а алкильные заместители в имидазольном цикле (Me и Bu) встраиваются в эти углубления, как видно из рис. П12.

Топологический анализ РЭП выявил 32 КТ, отвечающие взаимодействиям катиона со слоями MoS_2 (Рисунок 58, Таблица 6). Суммарная энергия этих взаимодействий составляет 22.4 ккал/моль. При этом 7 контактов обусловлены участием в связывании π -системы имидазола (контакты $\text{C}\cdots\text{S}$ и $\text{N}\cdots\text{S}$), их суммарная энергия равна 4.3 ккал/моль. Остальные контакты отвечают $\text{CH}\cdots\text{S}$ взаимодействиям. Стоит отметить, что средняя энергия взаимодействий $\text{CH}\cdots\text{S}$ в данном соединении ниже, чем в соединениях MoS_2 с катионами алкил(арил)аммония, по-видимому, это обусловлено локализацией заряда на гетероциклическом фрагменте, тогда как в катионах Et_4N^+ и Me_3PhN^+ заряд перераспределяется на алкильных фрагментах за счет индуктивных эффектов.

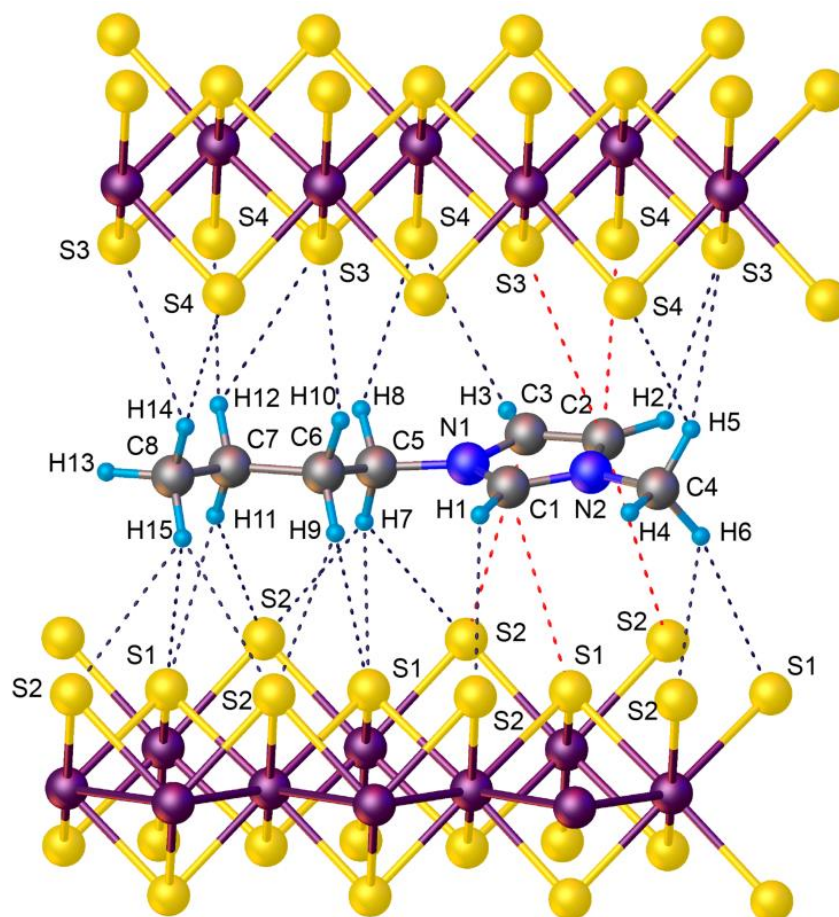


Рисунок 58. Невалентные взаимодействия BuMeIm со слоями MoS₂. Красным цветом обозначены контакты C...S и N...S ($\pi \cdots S$), синим — CH...S.

Таблица 6. Взаимодействия катиона BuMeIm со слоями MoS₂.

Тип контакта	Число контактов	Суммарная энергия, ккал/моль BuMeIm
CH...S	25	18.1
S...C	6	3.4
S...N	1	0.9

Б) Соединение с фенантролином

В слоистом соединении MoS₂ с протонированными молекулами фенантролина из межслоевого расстояния следует строго параллельное слоям расположение плоского остова молекулы Phen, которое не позволяет эффективно стабилизировать ее протонированную форму в межслоевом пространстве MoS₂ без участия посторонних агентов. Образование межмолекулярных водородных связей PhenH...Phen невозможно из-за возникновения отталкивающих H...H-контактов. В молекулярных упаковках с

подобными димерами плоскости ароматических молекул должны быть развернуты друг относительно друга на $\sim 30^\circ$, что дало бы заметно большую толщину органического слоя. Таким образом, стабилизация катиона PhenH между слоями в данной системе может осуществляться только за счет присутствия молекул воды в межслоевом пространстве. Образование водородных связей PhenH с молекулами воды является распространенным мотивом в молекулярных кристаллах: всего в КБСД было найдено 149 структур с катионом PhenH, в том числе 61 структура, содержащая молекулы воды, из которых в 31 структуре фиксировалось участие воды в образовании водородной связи с катионом PhenH.

Надо отметить, что повышенное значение содержания водорода по данным элементного анализа согласуется с присутствием воды в межслоевом пространстве данного соединения, однако не дает возможности надежно определить ее количество из-за небольшого весового вклада водорода (0.61 и 0.51 % для “водного” и “безводного” состава соответственно). Исходя из вышеперечисленных аргументов, стартовая модель имела состав $(\text{PhenH} \cdot \text{H}_2\text{O})_{0.1}\text{MoS}_2$.

В результате моделирования дифрактограммы и квантовохимического расчета была получена структура, в которой молекула Phen практически полностью лежит над/под выступами из атомов серы соседних слоев MoS_2 , а угол между плоскостями фенантролина и сульфидного слоя составляет 9° (Рисунок 59). Надо отметить, что именно такое положение молекул обеспечивает наилучшие возможности для образования π -S взаимодействий ароматической системы Phen с сульфидными слоями. Вода образует H-связи с обоими атомами азота PhenH^+ , предоставляя в одном случае НЭП кислорода, а в другом атом водорода. Второй атом водорода молекулы воды образует $\text{OH} \cdots \text{S}$ контакт со слоем MoS_2 .

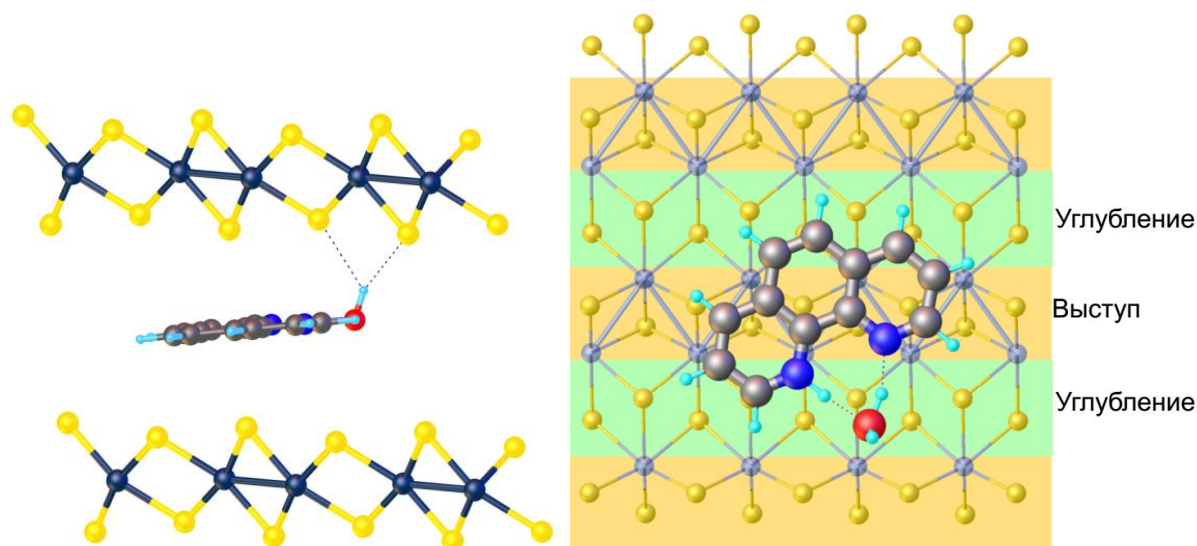
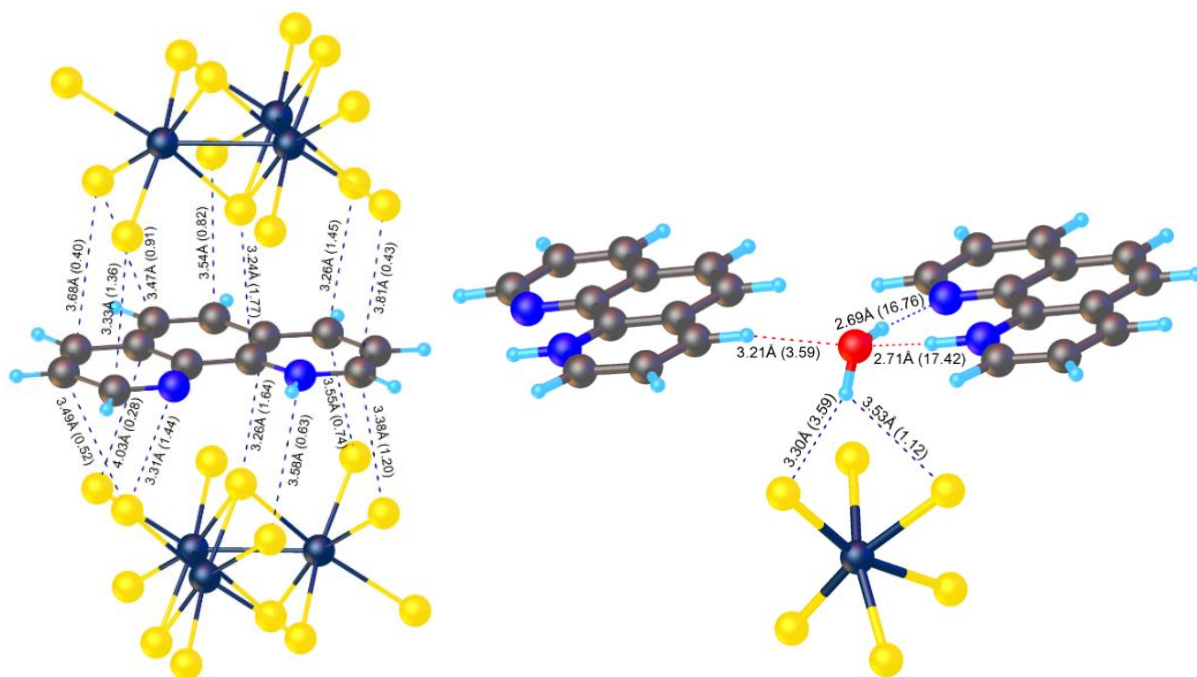


Рисунок 59. Структура соединения с PhenH, вид вдоль оси *b* (слева) и *c* (справа).

Топологический анализ РЭП выявил 19 КТ (3,-1), отвечающих связывающим взаимодействиям катиона PhenH⁺ и воды со слоями MoS₂ и 5 КТ, отвечающих межмолекулярным взаимодействиям катионов друг с другом и с водой (Рисунок 60, Таблица 7). Наиболее сильными среди них являются водородные связи, причем, две из них (NH⁺⋯O и OH⁺⋯N) особенно прочны, их суммарная энергия составила ~34 ккал/моль. Группа связывающих π⋯S взаимодействий ароматической системы Phen с сульфидными слоями характеризуется меньшей суммарной энергией (~14 ккал/моль). Тем не менее, эти взаимодействия вносят основной вклад в связывание катионов со слоями MoS₂ и, по-видимому, именно они обуславливают параллельное расположение молекул относительно плоскости слоев сульфида и их расположение над выступами нанорельефа. Таким образом, π⋯S взаимодействия в соединении PhenH-MoS₂ являются одним из основных структурообразующих факторов, определяющих его кристаллическое строение.

Таблица 7. Невалентные взаимодействия в соединении (PhenH·H₂O)-10MoS₂.

Тип взаим.	Число взаим.	Суммарная энергия, ккал/моль	Гость-MoS ₂ , ккал/моль
Водородные связи с участием H ₂ O	5	42.5	4.7
π-связи Phen-MoS ₂ (C···S, N···S)	12	13.62	13.62
CH···S	2	0.77	0.77
H···H	2	1.08	0
Итого	21	58.0	19.1



**Рисунок 60. Связывающие взаимодействия в соединении (PhenH·H₂O)-10MoS₂.
В скобках приведены энергии взаимодействий в ккал/моль.**

3.3.3 Соединения с алифатическими протонированными аминами

В данном разделе рассмотрены структурные особенности и связывающие взаимодействия гость-MoS₂ в соединениях с протонированными алифатическими аминами. В отличие от структур с протонированными гетероциклическими молекулами (например, фенантролином), для данных систем можно было ожидать образования сильных водородных связей аммониевого фрагмента с атомами серы.

А) Слоистое соединение с гексаметилентетрамином

В отличие от рассмотренного выше соединения с PhenH, стабилизация в межслоевом пространстве катионов НМТА с присоединенным атомом H^+ , локализованным на одном из четырех азотных центров полициклической молекулы, может легко реализоваться за счет межмолекулярной водородной связи как с соседними молекулами, так и с атомами серы MoS_2 .

Для определения направления связи N-H были построены две модели, в которых молекулы НМТА связаны водородными связями $NH\cdots S$ со слоями MoS_2 (модель 1) или друг с другом с помощью водородных связей $NH\cdots N$ (модель 2) (Рисунок 61).

В оптимизированной структуре первой модели мономерные молекулы НМТА заняли положения в углублениях на поверхности слоев, образуя короткие межатомные контакты с серой как со стороны катионного центра NH за счет образования H-связи, так и с противоположной (где реализуются $CH\cdots S$ взаимодействия).

Во второй модели образование связей $NH\cdots N$ моделировалось водородносвязанными димерами, из которых в упорядоченном кристалле может быть построена структура с цепочками водородных связей. Оптимальная геометрия расположения димера была найдена методом симуляции отжига. Было установлено, что наиболее выгодным расположением является расположение димера вдоль углублений, образованными атомами серы.

Использование структурных моделей соединения с НМТА с альтернативными вариантами H-связывания для моделирования дифракционного профиля показало, однако, что достоверно определить направление связи N-H НМТА в межслоевом пространстве только по дифракционным данным невозможно. Действительно, обе модели привели к описаниям профиля с практически одинаковыми критериями расходимости R_{wp} (4.16% и 4.09% для моделей 1 и 2 соответственно). Дискриминацию моделей, однако, можно провести, используя значения соответствующих полных энергий, полученных при квантовохимическом расчете обеих кристаллических структур в форме упорядоченного кристалла. Эта фундаментальная характеристика,

результатирующая как эффекты химического связывания, так и атрактивные и репульсивные кулоновские взаимодействия в системе катион-MoS₂, показывает, что модель **1** с NH $\cdots$ S связями выгоднее альтернативной на 10.4 ккал/моль НМТА.

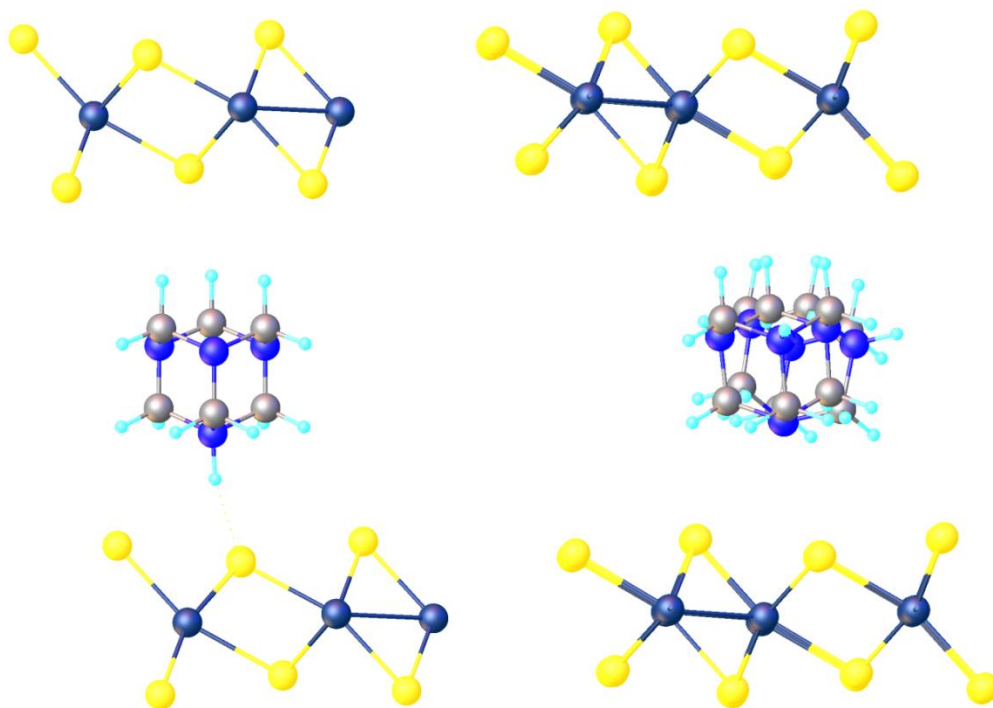


Рисунок 61. Структуры соединения НМТА-MoS₂ со связью NH $\cdots$ S (слева) и NH $\cdots$ N (справа).

В оптимизированной модели **1** молекула НМТА образует с одним из соседних слоев дисульфида молибдена короткий NH $\cdots$ S контакт с участием атома серы в наноуглублении. Соответствующее расстояние N-S составляет 3.082Å, а угол NHS составляет 165.5°. Из этих геометрических характеристик следует, что данный контакт соответствует критериям прочной водородной связи, энергия этой связи, оцененная с помощью корреляции Эспинозы-Моллинса-Лекомта, составляет 11.4 ккал/моль (Рисунок 62).

По отношению ко второму соседнему слою катион располагается также над наноуглублениями. Это позволяет слоистой системе достичь наименьшего межслоевого расстояния и, кроме того, при таком расположении образуется несколько коротких СН $\cdots$ S контактов между атомами серы и тремя атомами водорода, направленными к поверхности сульфидного слоя. Среди них два

достаточно коротких и сильных контактах характеризуются энергией 1.5 и 1.7 ккал/моль, а энергия остальных меньше или равна 1 ккал/моль. Диапазон расстояний $C \cdots S$ составляет 3.7-4.0 Å, а значения углов CHS варьируются от 130° до 160°.

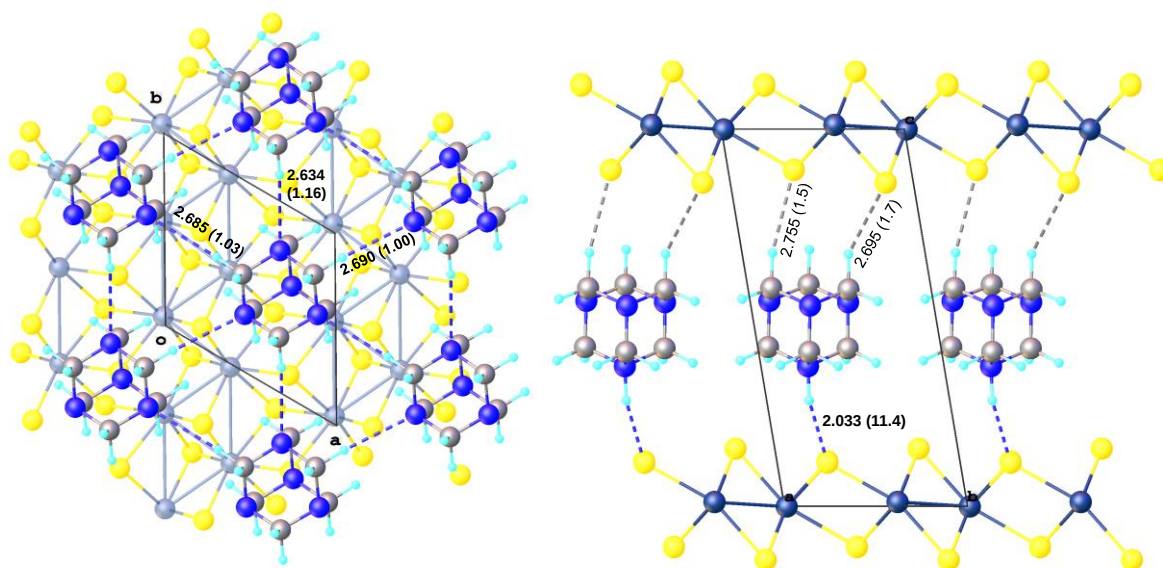


Рисунок 62. Упаковка и взаимодействия органических катионов в модели НМТА- MoS_2 со связыванием $NH \cdots S$, вид вдоль оси c (слева) и оси b (справа). Приведены расстояния $H \cdots A$ ($A = S, N$) в Å и энергии взаимодействий (в скобках, ккал/моль).

Суммарная энергия невалентных связывающих взаимодействий составляет 26.2 ккал/моль катиона, при этом энергия связей со слоями MoS_2 равна 22.2 ккал/моль.

Таблица 8. Взаимодействия катиона НМТА с окружением.

Тип контакта	Число контактов	Суммарная энергия, ккал/моль
$CH \cdots S$	14	10.8
Водородные связи $NH \cdots S$, $CH \cdots N$)	1 $NH \cdots S$ 3 $CH \cdots N$	11.4 3.2
$H \cdots H$	4	0.8
Итого	24	26.2
Итого со слоем MoS_2	16	22.2

Б) Соединение с этилендиамином

В отличие от описанных выше органических гостей, этилендиамин может встраиваться в MoS_2 как моно- или дикатион в зависимости от степени протонирования. Синтез слоистого соединения MoS_2 с молекулами этилендиамина состава $(\text{EDA})_{0.17}\text{MoS}_2$ был реализован при $\text{pH}=6.9$, в условиях, когда высокая основность EDA ($\text{pK}_{\text{a}1}=9.92$, $\text{pK}_{\text{a}2}=6.86$) обеспечивала полное протонирование данного основания в растворе с образованием примерно равного количества моно- и дипротонированной формы. Исходя из того, что дипротонированные молекулы этилендиамина могут обеспечить более сильные кулоновские взаимодействия с анионными сульфидными слоями, мы предположили, что именно эта форма должна преимущественно встраиваться в гетерослоистое соединение.

В случае дикатионной формы EDA состав соединения соответствует присутствию на сульфидных слоях отрицательного заряда ($\sim 0.34 \text{ e}^-$ на формульную единицу MoS_2), близкого к максимальному заряду сульфидных слоев, ранее наблюдавшемуся в слоистых соединениях MoS_2 с органическими катионами ($0.3\text{-}0.35 \text{ e}^-/\text{Mo}$) [2].

В установленной структуре молекула EDA располагается между слоями S-Mo-S вдоль углублений, образованных атомами серы, причем наклон органического катиона дает возможность всем атомам водорода NH_3 -групп участвовать в образовании контактов с атомами серы слоев MoS_2 .

Установлено, что наибольший вклад во взаимодействие органических катионов с сульфидными слоями вносят водородные связи между аммониевыми группами молекул и сульфидными слоями. Для каждого катиона выявлено 6 КТ, отвечающих взаимодействиям $\text{NH}\cdots\text{S}$, их суммарная энергия составляет ~ 26 ккал/моль EDA, а средняя энергия (4.3 ккал/моль) сопоставима с энергией взаимодействия органических аминов с сероводородом [185].

Стоит отметить, что две NH_3 -группы EDA взаимодействуют с сульфидными слоями различным образом. Одна из NH_3 -групп образует один короткий контакт $\text{NH}\cdots\text{S}$ с углом N-H-S равным 160° , с большой энергией соответствующего взаимодействия (13 ккал/моль). Вторая NH_3 -группа образует

два более длинных контакта с углом N-H-S, равным 150° , с меньшей энергией каждого из соответствующих взаимодействий - 5.6 ккал/моль (Рисунок 63). Помимо перечисленных прочных водородных связей, обе группы образуют слабые $\text{NH}\cdots\text{S}$ взаимодействия с большими расстояниями $\text{N}\cdots\text{S}$. При этом суммарные энергии взаимодействия обеих NH_3 -групп с сульфидными слоями оказываются близкими. Интересно также, что наименьшее расстояние $\text{N}\cdots\text{S}$, отвечающее наиболее прочной водородной связи, довольно короткое ($3.05 \text{ \AA}$), его значение лежит у нижней границы диапазона расстояний между протонированными атомами азота и атомами серы в молекулярных кристаллах, согласно данным КБСД. Помимо водородных связей, в структуре также наблюдается формирование $\text{CH}\cdots\text{S}$ взаимодействий, их суммарная энергия составляет 6.7 ккал/моль EDA.

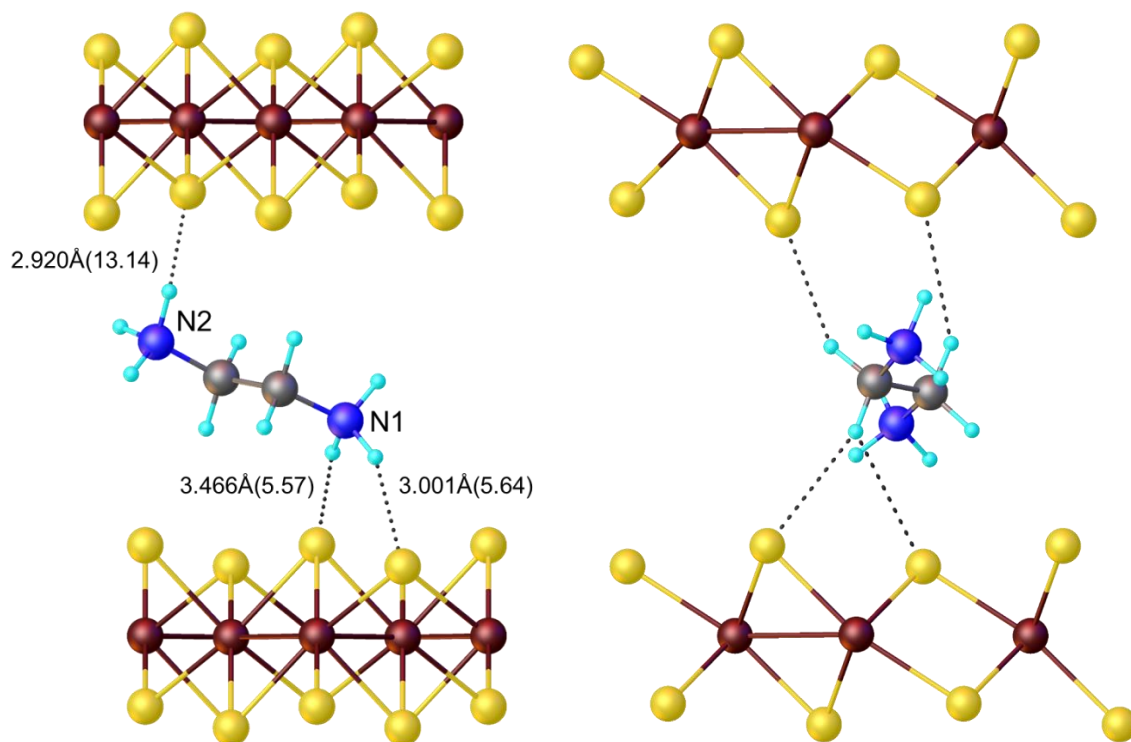


Рисунок 63. Прочные водородные связи EDA со слоями MoS_2 (слева), в скобках приведены энергии взаимодействий в ккал/моль; $\text{CH}\cdots\text{S}$ контакты (справа).

Таким образом, нами было продемонстрировано, что в соединениях MoS_2 с катионами, содержащими протонированный атом азота, формируются сильные водородные связи $\text{NH}\cdots\text{S}$, наиболее прочные из которых имеют энергию до 11-13 ккал/моль.

3.3.4 Соединения с ароматическими протонированными аминами

В данном разделе обсуждаются особенности структуры соединений MoS_2 с протонированными ароматическими аминами: BDMAN и AN. В зависимости от условий синтеза (рН и концентрации амина), для AN наблюдалось образование трех структур (α , β , γ) с различным содержанием органического гостя и межслоевым расстоянием, схематично показанных на рисунке 37, причем γ -форма имеет наименьшую стабильность. В случае же BDMAN, независимо от концентрации и в широком интервале рН образуется только β -фаза.

Дифрактометрические данные и моделирование позволяют заключить, что для γ -фазы характерна двуслойная упаковка ароматических молекул, для β -фазы наклонная однослойная, тогда как в случае α -фазы соединения с AN молекулы располагаются параллельно сульфидным слоям.

В $\alpha\text{-(AN)}_{0.1}\text{MoS}_2$, в отличие от соединения с фенантролином, ароматический нафталиновый фрагмент расположен перпендикулярно выступам на поверхности слоев MoS_2 , что не благоприятствует образованию множества $\pi\cdots\text{S}$ взаимодействий. Молекула AN расположена в межслоевом пространстве с небольшим наклоном, что позволяет NH_3 -группе образовывать достаточно прочные водородные связи с атомами серы с расстоянием $\text{N}\cdots\text{S}$, равным 3.135 и 3.328 Å. В β -фазе, где NH_3 -группы катионов расположены над центром треугольника из атомов серы, также наблюдается образование данной группой трех водородных связей $\text{NH}\cdots\text{S}$ с расстоянием $\text{N}\cdots\text{S}$ в диапазоне 3.127-3.280 Å. Расположение атомов водорода в CH -группах не позволяет им образовывать систему $\text{CH}\cdots\text{S}$ взаимодействий, в структуре присутствует только один короткий контакт с расстоянием $\text{C}\cdots\text{S}$, равным 4.007 Å. В $\gamma\text{-(AN)}_{0.4}\text{MoS}_2$ органические молекулы образуют двухслойную упаковку с небольшим наклоном катионов AN, однако установить точный мотив их связывания с сульфидными слоями не удалось.

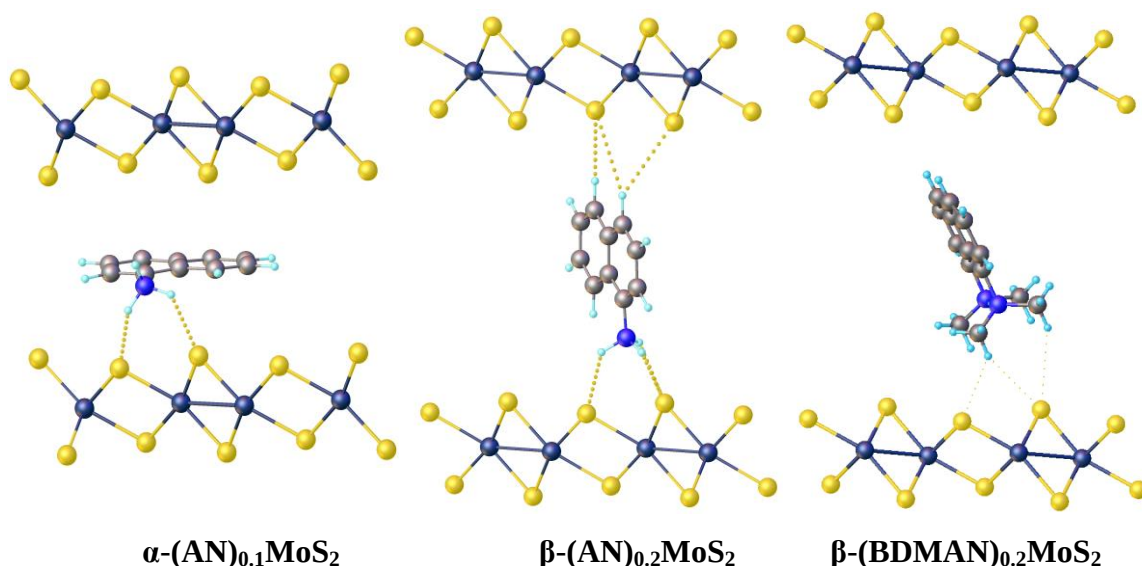


Рисунок 64. Структура соединений AN-MoS₂ и BDMAN-MoS₂, определенное по моделированию профиля соответствующих порошковых дифрактограмм.

Соединение с молекулами BDMAN отличается высокой упорядоченностью. Несмотря на наличие протонированного атома азота, молекула BDMAN не образует водородных связей $\text{NH}\cdots\text{S}$, так как NH группа участвует в прочной внутримолекулярной $\text{NH}\cdots\text{N}$ связи. Как и в соединениях с четвертичными аммонийными катионами, в BDMAN-MoS₂ наблюдается образование множества $\text{CH}\cdots\text{S}$ контактов метильными фрагментами, кроме того, такие взаимодействия также формируют атомы водорода при 4 и 5 атоме углерода ароматического фрагмента. Именно $\text{CH}\cdots\text{S}$ взаимодействия являются структурообразующими в данном случае, и наблюдаемый наклон молекул BDMAN, по-видимому, обусловлен выгодностью такой геометрии для участия не только всех метильных групп, но и упомянутых CH -групп нафталинового фрагмента в образовании невалентных взаимодействий с серой. Таким образом, в данных соединениях не наблюдается образование взаимодействий новых типов, поэтому топологический анализ РЭП для этих структур не проводился.

3.3.5 Закономерности структурообразования слоистых соединений MoS₂ с органическими катионами

С использованием оригинального подхода к установлению атомной структуры по данным порошковой рентгеновской дифракции было определено строение всех полученных соединений. Сопоставление данных о строении

изученных соединений показывает, что наноразмерная гофрировка поверхности сульфидных слоев, характерная для 1T-MoS₂, оказывает сильное влияние на расположение органических молекул между слоями дисульфида молибдена.

Можно отметить, что катионы, содержащие алкильные фрагменты, преимущественно располагаются над углублениями, образованными атомами серы, так как такое расположение позволяет образовывать систему $\text{CH}\cdots\text{S}$ взаимодействий. Стоит отметить, что наличие протонированного атома азота в случае катионов с алкильными заместителями не меняет тенденцию к расположению этих молекул над углублениями. Это объясняется тем, что водородные связи $\text{NH}\cdots\text{S}$ имеют схожий мотив связывания, более того, расположение катионного центра над углублениями способствует сближению фрагментов катионов и сульфидных слоев.

Молекулы с ароматическими фрагментами (PhenH, AN) располагаются над выступами нанорельефа, поскольку такое расположение благоприятствует образованию множества взаимодействий π -системы катиона с атомами серы.

Анализ РЭП в изученных структурах показал, что наиболее распространенными связывающими взаимодействиями между органическими молекулами и MoS₂ являются слабые $\text{CH}\cdots\text{S}$ контакты, которые за счет их большого количества могут иметь достаточно высокую суммарную энергию. Можно предположить, что на энергию этих взаимодействий сильное влияние оказывает распределение положительного заряда в органическом катионе. Наиболее сильные взаимодействия этого типа со средней энергией 1.3 ккал/моль наблюдаются в соединении с молекулами EDA, что, по-видимому, обусловлено малым размером этого двухзарядного катиона. В соединении с катионами Et₄N⁺ средняя энергия взаимодействий меньше, она равна 1 ккал, и это наибольшая величина для катионов с зарядом +1. Наличие ароматических фрагментов (соединения с Me₃PhN⁺ и BuMeIm) приводит к делокализации положительного заряда и ослаблению $\text{CH}\cdots\text{S}$ взаимодействий до ~0.5 ккал/моль. Образование сильной водородной связи должно способствовать переносу части положительного заряда на слои MoS₂, что тоже приводит к снижению энергии $\text{CH}\cdots\text{S}$ взаимодействий (например, до 0.8 ккал/моль в соединении с НМТА).

Менее распространенными являются взаимодействия $\pi \cdots S$. Стоит отметить, что и в молекулярных кристаллах этот тип взаимодействий также встречается достаточно редко. Образование коротких контактов $\pi \cdots S$ было выявлено только в соединениях MoS_2 с катионами, содержащими заряженные гетероциклические фрагменты. Это обусловлено тем, что в таких катионах положительный заряд локализован на ароматическом фрагменте, что делает образование $\pi \cdots S$ взаимодействий более выгодным. В случае 1-бутил-3-метилимидазолия энергия $\pi \cdots S$ взаимодействий достаточно мала, по-видимому, из-за малого размера гетероцикла и частичной делокализации положительного заряда на алкильных заместителях. В слоистом соединении с катионами фенантролина связывание π -системы с сульфидными слоями гораздо сильнее, несмотря на то, что часть положительного заряда катиона перенесена на связанную с ним молекулу воды за счет сильной водородной связи $NH \cdots O$.

3.4 Моделирование структурных трансформаций с использованием полученных моделей атомного строения

Полученные оптимизированные атомные модели соединений были использованы в работе не только для выявления связывающих взаимодействий, но и для квантовохимического изучения возможных структурных превращений в этих соединениях. Для этого, сравнивая значений энергий исходной и модифицированной структурной модели, оценивали энергозатраты, необходимые для структурных модификаций.

3.4.1 Оценка энергии когезии слоев

Специфические связывающие взаимодействия в гетерослоистых соединениях дисульфида молибдена, описанные в предыдущем разделе, определяют структурные особенности соединений: расположение органических молекул и взаимное положение соседних слоев MoS_2 . Однако суммарная энергия этих взаимодействий не равна общей энергии стабилизации отрицательно-заряженных слоев 1T- MoS_2 , так как, помимо специфических взаимодействий, в

гетерослоистой системе присутствуют также неспецифические, например, кулоновские взаимодействия. Для того, чтобы оценить расчетным методом общую выгодность сборки слоистого соединения, мы рассчитывали энергию когезии слоев в соединении (E_c), сравнивая энергии исходной и расслоенной модели. В последнем случае органо-неорганические слои были отделены друг от друга на большое расстояние как показано на рис. 65. Реальность процесса, моделируемого нами при определении энергии когезии, подтверждается снимками ПЭМ, которые выявили присутствие индивидуальных слоев, отделившихся от многослойных частиц в результате их расслаивания (Рисунок 39г). Надо отметить, что модель с увеличенным межслоевым расстоянием является хорошим приближением к монослоевой структуре. Очевидно, что чем большее расстояние в расслоенной модели выбрано, тем точнее эта модель воспроизводит свойства монослоя в вакууме. Однако сильное увеличение параметров ячейки приводит к увеличению времени расчета. Исходя из этого, E_c принята равной минимальной энергии, необходимой для разделения слоев в гетероструктуре на расстояние $40\text{\AA}$:

$$E_c = \min_i (E_{40,i} - E_0)$$

где E_0 и $E_{40,i}$ – энергии собранной периодической архитектуры и ее i -ой разделенной модели.

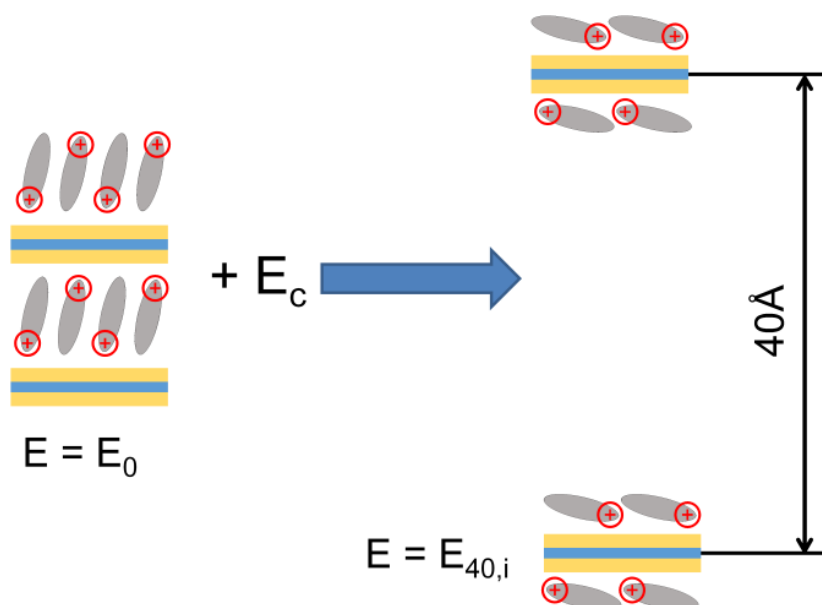


Рисунок 65. Способ расчета энергии когезии.

Для поиска наиболее выгодной расслоенной модели рассматривалось несколько структур, отличающихся расположением и упаковкой органических молекул, и для расчета энергии когезии выбиралась наиболее энергетически выгодная модель.

Стоит отметить, что наиболее выгодное расположение молекул в расслоенной модели в общем виде может отличаться от расположения в исходной слоистой структуре. Возможные варианты расположения молекул после расслаивания показаны на рис. 66 на примере соединения с AN (β -фаза). Они различаются расположением молекул по одну или по разные стороны от сульфидного слоя (модели 1 и 2), а также ориентацией по отношению к нему. Так, для β -фазы соединений MoS_2 с AN и BDMAN органические молекулы в наиболее выгодной расслоенной модели расположены практически параллельно сульфидным слоям (модель 3), тогда как при сохранении исходного мотива координации катионов AN энергия когезии выше (Рисунок 66). Выгодность модели 3, по-видимому, обусловлена тем, что органические молекулы занимают практически всю поверхность слоев MoS_2 , образуя множество невалентных взаимодействий. Кроме того, такое расположение приводит к усилению кулоновских взаимодействий между катионами и заряженными сульфидными слоями.

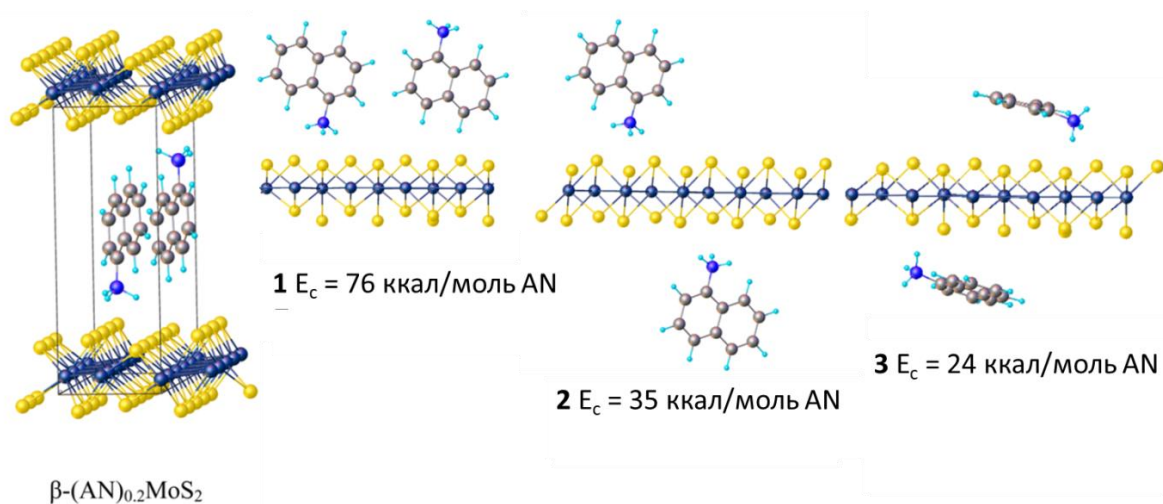


Рисунок 66. Исходная и расслоенные структуры $\beta\text{-AN}_{0.2}\text{MoS}_2$, приведены энергии когезии для каждой модели.

Расчеты и сопоставление энергии когезии для α и β форм соединений MoS_2 с молекулами AN и BDMAN позволили объяснить закономерности образования фаз в данных системах. Для конструирования соответствующих моделей в случае BDMAN, для которого наблюдается образование исключительно β -формы, гипотетическая структура α -модификации была задана, исходя из структуры $\alpha\text{-(AN)}_{0.1}\text{MoS}_2$. Кроме того, нами была задана гипотетическая структура $\beta\text{-(AN)}_{0.2}\text{MoS}_2$, в которой половина молекул AN не протонирована ($(\text{AN})_{0.1}(\text{AN}_d)_{0.1}\text{MoS}_2$), а также структура $\beta\text{-(AN)}_{0.1}\text{MoS}_2$, в которой содержание молекул AN в два раза меньше экспериментального.

Исходя из полученных результатов расчетов (Таблица 9), можно заключить, что наибольшая E_c достигается в случае слоистого соединения с BDMAN (β -фаза). В соединениях с AN энергия когезии заметно ниже, причем в $\alpha\text{-(AN)}_{0.1}\text{MoS}_2$ она немного выше, чем в $\beta\text{-(AN)}_{0.2}\text{MoS}_2$. Расчет гипотетических моделей однозначно продемонстрировал невыгодность сборки соединений с частично депротонированными молекулами AN, а также сборки β -формы в условиях недостатка молекул AN. Полученные результаты объясняют наблюдаемые отличия в сборке соединений. Например, в избытке органического гостя происходит сборка $\beta\text{-(AN)}_{0.2}\text{MoS}_2$, тогда как $(\text{AN})_{0.1}\text{MoS}_2$ формируется только при уменьшении содержания AN в реакционной смеси.

Таблица 9. Значения E_c соединений различного состава (ккал/10 моль MoS_2).

Состав	α	β
$(\text{AN})_{0.1}\text{MoS}_2$	27.1	7.4
$(\text{AN})_{0.1}(\text{AN}_d^*)_{0.1}\text{MoS}_2$	-	16.3
$(\text{AN})_{0.2}\text{MoS}_2$	-	23.7
$(\text{BDMAN})_{0.1}\text{MoS}_2$	28.7	-
$(\text{BDMAN})_{0.2}\text{MoS}_2$	-	51.9

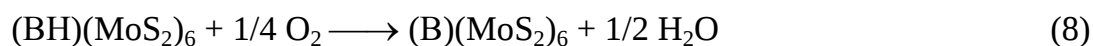
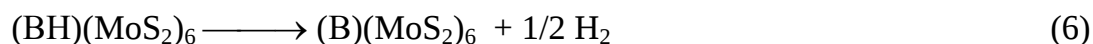
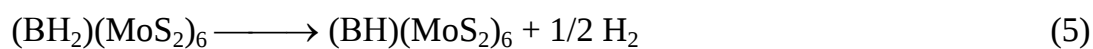
* символом “d” обозначены непротонированные молекулы

Предложенный подход оценки стабильности и выгодности сборки слоистых соединений позволил объяснить закономерности сборки серии слоистых соединений с протонированными ароматическими аминами. Он является достаточно универсальным (аналогичный нашему подход был позднее

применен при изучении слоистых двойных гидроксидов и их солей с додецисульфатом и додецилбензолсульфонатом [186]) и может быть в дальнейшем применен при изучении как различных гетерослоистых соединений MoS_2 , так и других слоистых систем.

3.4.2 Дегидрирование соединения MoS_2 с протонированными молекулами этилендиамина

Данный процесс может влиять на стабильность соединений с протонированными формами гостевых молекул, вызывая уменьшение заряда катионного органического слоя и одновременную разрядку слоев MoS_2 (уменьшение отрицательного заряда на них). Процесс моделировали на примере соединения с катионами EDA, находящимися в дипротонированной форме (BH_2^{2+}). Как можно предполагать, подобный процесс может идти по двум механизмам: с выделением молекулярного водорода (уравнения 5-6) или с участием кислорода и выделением воды (уравнения 7-8). Очевидно, что оба процесса могут протекать ступенчато:



Для оценки энергий соответствующих реакций (E_r) были построены структурные модели соединений с частично и полностью депротонированными диаминами. Модели были оптимизированы, после чего были рассчитаны их энергии, а также энергии других компонентов реакций (H_2 , O_2 , H_2O). Для оценки энергии последних в газовой фазе проводились расчеты модельного кристалла, содержащего одну молекулу H_2 , O_2 или H_2O в ячейке $15 \times 15 \times 15 \text{ \AA}$, то есть в системе, где образование связывающих взаимодействий между молекулами невозможно. Как видно из величин энергий реакций (Таблица 10) обе стадии самопроизвольного депротонирования в отсутствии кислорода характеризуются положительными энергиями, что указывает на невыгодность их протекания. В случае участия кислорода, полная разрядка слоев также остается невыгодной,

при этом может протекать частичное депротонирование (реакция 3). Как было показано на примере соединений с молекулами AN, частично депротонированная система имеет заметно меньшую энергию когезии. Таким образом, возможность депротонирования и окисления сульфидных слоев приводит к снижению E_r , а, следовательно, стабильности соединения.

Таблица 10. Энергии реакций (ккал/моль в расчете на моль катиона).

Продукт	Реакция	E_r
$(BH)(MoS_2)_6$	5	10.7
$(B)(MoS_2)_6$	6	31.1
$(BH)(MoS_2)_6$	7	-18.3
$(B)(MoS_2)_6$	8	2.2

3.4.3 Оценка энергии дегидратации в $(PhenH \cdot H_2O)_{0.1}MoS_2$

Как было показано в разделе 3.3.2, катионы фенатролиния встраиваются в слоистое соединение в гидратной форме, причем молекула воды образует сильные водородные связи с протонированной молекулой PhenH. Для прояснения роли воды в стабилизации архитектуры с PhenH мы провели оценку энтальпии дегидратации (ΔH) катиона $PhenH^+ \cdot H_2O$ в этой системе, а также в молекулярных кристаллах $Phen \cdot H_2O$ и $(PhenH^+ \cdot H_2O)Cl^-$ расчетными методами, определяя ее по следующей формуле:

$\Delta H = E_h - E_a - E_w$, где E_h и E_a – энергии водной и безводной форм соответственно, а E_w – энергия воды.

Для определения энергии безводной формы была построена модель слоистой структуры без молекулы воды и проведена ее оптимизация. Помимо этого, был проведен расчет кристаллов водных и безводных форм фенантролина и гидрохлорида фенантролиния, найденных в КБСД.

Поскольку для жидкого агрегатного состояния воды провести подобный расчет невозможно, мы оценили интервал, в котором должно находиться значение E_w для жидкой воды, проведя расчет энергии воды в твердом виде (лед) и в газовой фазе. Реалистичность проведенных расчетов подтверждается тем, что величина энергии возгонки льда, определенная по разнице рассчитанных

энергий в твердом виде и газе (13.1-13.7 ккал/моль) сопоставима с энергией возгонки, полученной экспериментально и известной из литературы (~11.2 ккал/моль). Величины ΔH для реакций с водой в жидкой фазе были получены, исходя из рассчитанных нами энтальпий для реакций с водой в твердой или газовой фазе ($\Delta H_{\text{ТВ}}$ и $\Delta H_{\text{ГАЗ}}$) и стандартного значения энтальпии плавления льда (1.4 ккал/моль) и испарения воды (10.5 ккал/моль) по формулам:

$$\Delta H_{\text{ж}} = \Delta H_{\text{ТВ}} + 1.4 \quad \text{и} \quad \Delta H_{\text{ж}} = \Delta H_{\text{ГАЗ}} - 10.5$$

Надо отметить, что полученные обоими способами значения ΔH близки, различаясь лишь на ~1-1.5 ккал/моль. Еще одним подтверждением достоверности проведенных оценок является близость вычисленной нами величины ΔH гидратации нейтрального фенантролина парами воды к полученной экспериментально, -16 ккал/моль [187].

Таблица 11. Сопоставление энергий дегидратации Phen и PhenH⁺ в молекулярных соединениях и слоистой архитектуре с MoS₂.

Соединение	$\Delta H_{\text{ТВ}}$, ккал/моль (H ₂ O лед)	$\Delta H_{\text{ГАЗ}}$, ккал/моль (H ₂ O пар)	$\Delta H_{\text{ж}}$, ккал/моль (H ₂ O жидк.)
Phen·H ₂ O	6.09	19.15	7.5÷8.6
Phen·HCl·H ₂ O	0.36	13.42	1.8÷2.9
PhenH·H₂O-MoS₂	0.28	14.03	1.7÷3.5

Таким образом, результаты наших расчетов показывают, что дегидратация слоистого соединения дисульфида молибдена с PhenH⁺·H₂O энергетически невыгодна и по величине эффекта близка к дегидратации молекулярных соединений, которые известны способностью образования устойчивых гидратов в водных средах (например, Phen·HCl·H₂O). Это подтверждает вывод о присутствии воды в составе данного гетерослоистого соединения.

3.5 Изучение электрокаталитических свойств

Для изучения электрокаталитической активности материалов в реакции выделения водорода (уравнение 9) использовали трехэлектродную электрохимическую ячейку (Рисунок 67), содержащую 0.5M H₂SO₄ в качестве электролита. Катализаторы наносили на катод, который представлял собой

пластины “графитовой бумаги”, содержащей газодиффузионные слои из углеродных волокон на полимерной PTFE подложке. Изучаемый катодный процесс описывается уравнением 10.

Для испытаний была использована серия гетерослоистых соединений 1T-MoS₂, перечисленных в табл. 12. Для сравнения были измерены также каталитические свойства кристаллического дисульфида молибдена (2H-MoS₂) и наночастиц 1T-MoS₂ двух типов: полученных действием кислоты на монослоевую дисперсию LiMoS₂ *ex situ* и затем нанесенных на электрод, и полученных разложением слоистого сольвата MoS₂ с катионами лития Li_x(H₂O)_yMoS₂ (эта фаза формируется при высушивании монослоевой дисперсии) непосредственно в электрохимической ячейке.

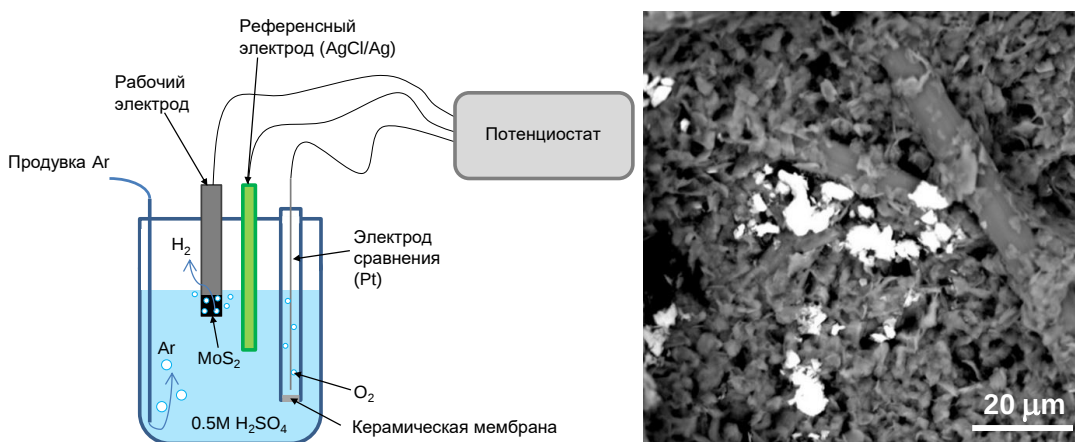
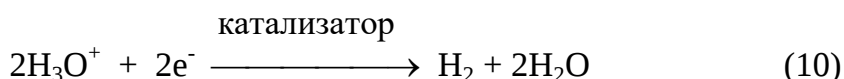


Рисунок 67. Электрохимическая ячейка для определения каталитической активности полученных материалов (слева) и микрофотографии SEM наночастиц катализатора (белые области) на поверхности графитовой бумаги (справа).

Для определения фазовой стабильности соединений MoS₂ в сернокислотном электролите контрольные образцы соединений выдерживались в 0.5 М Н₂SO₄, при этом периодически отбирали пробы для определения фазового состава рентгенодифракционным методом. Дифракционные данные, иллюстрирующие фазовую стабильность соединений, приведены на рис. 68. Эти

эксперименты показали, что в отношении структурной устойчивости в электролите слоистые соединения можно разделить на две группы: (I) устойчивые длительное время, не менее 1 недели (например, BDMAN) и (II) постепенно теряющие органический компонент с появлением фазы неинтеркалированного разупорядоченного 1T-MoS₂ (например, Et₄N⁺). Среди использованных соединений, этот процесс особенно быстро идет в случае EDA, который полностью покидает межслоевое пространство менее чем за 1 час.

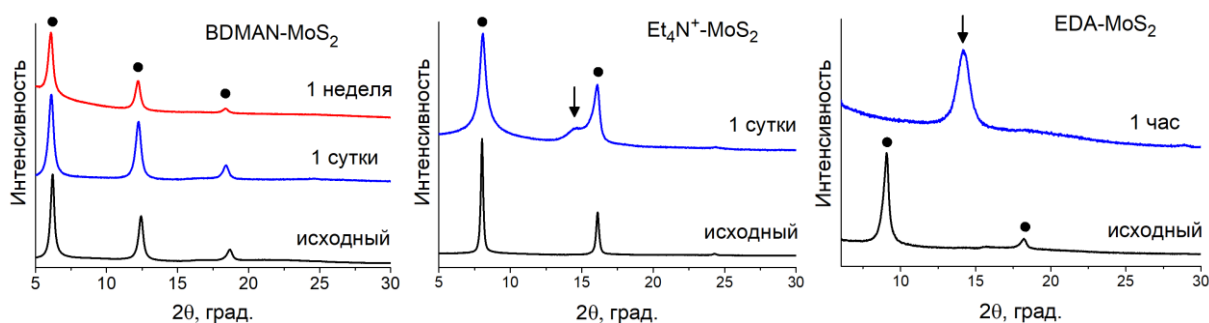


Рисунок 68. Дифрактограммы слоистых соединений MoS₂ после выдержки в 0.5M H₂SO₄. Кругами отмечены рефлексы слоистого соединения, стрелками - рефлексы неинтеркалированного MoS₂.

Активность образцов оценивали по зависимости протекающего тока (пропорционального скорости выделения водорода) от перенапряжения относительно стандартного потенциала восстановления водорода, которая описывается уравнением Тафеля $\Delta V = A \lg(I/I_0)$, где ΔV - перенапряжение, A - коэффициент Тафеля, I - плотность тока, I_0 - плотность обменного тока. Для сопоставления активности катализаторов использовали значение коэффициента A (мВ/декаду), определяя его величину на прямолинейном участке экспериментальной зависимости $I = f(E)$ в полулогарифмических координатах, а также значения напряжения, необходимого для получения плотности тока силой 10 мА/см² (V_{10}). Как описано в литературном обзоре (глава 2.4), данный метод оценки активности широко применяется для катализаторов HER [59,79].

Длительное циклирование катализаторов показало, что в электрохимической ячейке при непрерывной работе их активность не меняется, по крайней мере, в течение 1000 циклов, как видно из типичных кривых приведенных на рис. 69.

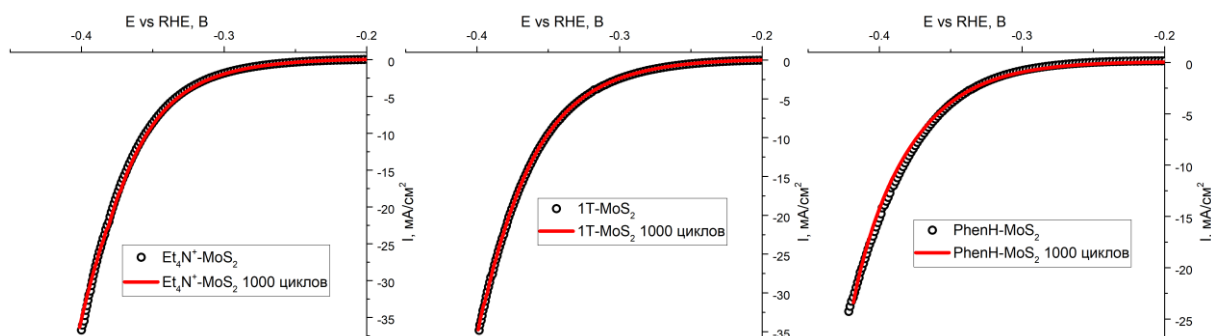


Рисунок 69. Поляризационные кривые для катализаторов после 1 и 1000 циклов.

Измерения показали, что активность 2H-MoS₂ невелика, что проявляется в значениях ключевых показателей активности: большой величине наклона Тафеля и крайне высоком потенциале V₁₀ (Таблица 12). Напротив, 1T-модификация MoS₂, проявляет высокую активность, для обоих катализаторов этого типа наклон кривых Тафеля (A) составляет 72-76 мВ/декаду, и эта величина, согласно литературным данным, близка к значениям A для эффективных катализаторов данного процесса [4].

Таблица 12. Электрокаталитическая активность MoS₂ и 2D-архитектур на его основе.

	Фазовая уст. в электролите ^б	A, мВ/декаду	V ₁₀ , мВ	α, %
2H-MoS ₂	I	165	745	0
1T-MoS ₂ ^а	I	72	352	100
1T-MoS ₂ ^б	I	76	371	54
(EDA) _{0.17} MoS ₂	II	73	354	94
(Et ₄ N) _{0.17} MoS ₂	II	70	355	91
(BuMeIm) _{0.13} MoS ₂	II	62	362	73
(PhenH) _{0.1} MoS ₂	I	64	383	37
(BDMAN) _{0.2} MoS ₂	I	69	388	32
(C ₁₆ H ₃₇ Me ₃ N) _{0.22} MoS ₂ ^г	I	75	385	35

^а Получен разложением Li_x(H₂O)_yMoS₂ на электроде.

^б Получен разложением Li_x(H₂O)_yMoS₂ *ex situ*.

^в I – фазовый состав в электролите не меняется, II – в электролите гость постепенно выходит из межслоевого пространства.

^г Соединение с катионом цетилтриметиламмония получено методом монослоевого диспергирования в условиях, описанных ранее [27].

Потенциал V_{10} составляет 350 мВ и 370 мВ для образцов, полученных *in situ* и *ex situ*, соответственно (Таблица 12). Слоистые соединения с органическими катионами, как установлено, также проявляют высокую активность, которая значительно превосходит активность 2H-MoS₂ и чистого 1T-MoS₂, полученного *ex situ*, и приближается к активности 1T-MoS₂, полученного *in situ* из слоистого сольвата Li_x(H₂O)_yMoS₂ (Рис. 16).

Из результатов, приведенных в табл. 12, видно, что величины A и V_{10} зависят от природы внедренных катионов, но не коррелируют явно с их содержанием, как можно было бы ожидать, если бы активность определялась только величиной отрицательного заряда, присутствующего на слоях MoS₂ в конкретном соединении. Наибольшую активность проявили соединения с небольшими алкиламмонийными катионами (EDA, Et₄N⁺ и BuMeIm).

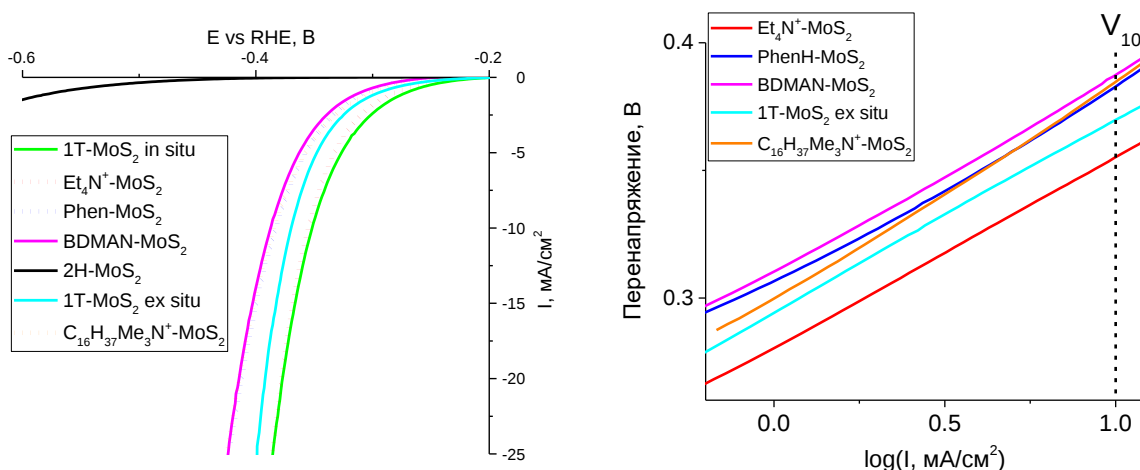


Рисунок 70. Поляризационные кривые (слева) и графики Тафеля (справа) для 2D-архитектур и наночастиц MoS₂.

Учитывая, что коэффициенты Тафеля (наклоны аппроксимационных прямых для графиков Тафеля) для всех катализаторов за исключением 2H-MoS₂ отличаются незначительно, для приблизительной сравнительной оценки их активностей можно использовать величины V_{10} . Если принять за 100% активность свежеприготовленного 1T-MoS₂, а за нулевую активность катализатора с бесконечно большой величиной V_{10} , то относительную активность (α , %) можно вычислить по следующему уравнению:

$$\alpha = (10^{(\Delta V_{10}/A_0)}) * 100\%$$

где ΔV_{10} – разность показателей V_{10} для свежеприготовленного 1T-MoS₂ (352 мВ) и гетерослоистого соединения, A_0 – коэффициент Тафеля для 1T-MoS₂ (72 мВ/декаду).

Как видно из табл. 12, для наиболее активных соединений, например, с катионами EDA, Et₄N⁺, α достигает величин более 90%. При этом обращает на себя внимание тот факт, что активность 1T-MoS₂, полученного *ex situ*, составляет только ~60% от аналога, полученного в электрохимической ячейке, что, вероятно, объясняется лабильностью нестабилизированной катионами 1T формы вне ячейки. Отметим в этой связи, что выход катионов из межслоевого пространства в условиях катализа фактически должен приводить к формированию каталитически активной 1T фазы *in situ*, как и при разложении слоистого сольвата Li_x(H₂O)_yMoS₂, и, соответственно, не должен дополнительно снижать активность, что согласуется с сохранением активности катализаторов II группы (например, (Et₄N)_{0.16}MoS₂) при длительном циклировании, как видно из рис. 69.

Можно предположить, что одной из причин различий в активности катализаторов является присутствие в сульфидных слоях, особенно поверхностных, не только активной 1T модификации MoS₂, но и неактивной 2H модификации. Действительно, совместное присутствие обеих модификаций в пределах одного монослоя MoS₂ ранее наблюдалось, например, методом STEM в продуктах разложения LiMoS₂ [142]. Кроме того, наши данные РФЭС (раздел 3.1) показали, что в поверхностных слоях слоистых соединений (например, с PhenH, BuMeIm, BDMAN) могут присутствовать обе модификации MoS₂, при этом доминирует 1T модификация. Тем не менее, соотношение содержаний 1T-MoS₂ в полученных соединениях не коррелирует с их активностью, причем доля проводящей модификации, определенная методом XPS, заметно выше, чем относительная активность. Исходя из этого, мы предположили, что часть активных центров 1T-MoS₂ на поверхности катализаторов может быть связана с органическими молекулами и не участвует в катализе.

Для проверки этого предположения поляризационные кривые $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$, нанесенного на электрод, были записаны в 0.1M соли соединения-гостя в 0.5M H_2SO_4 после выдержки катализатора в соответствующем растворе в течение 1ч. В качестве гостевых соединений были использованы BDMAN и EDA, которые, как показано выше, образуют слоистые соединения, устойчивые (BDMAN) и неустойчивые (EDA) к действию 0.5M серной кислоты.

Установлено, что при добавлении этилендиамина в электролит происходит незначительное снижение активности, что можно интерпретировать как закрытие 25-30% активных центров на поверхности катализатора (Таблица 13). Однако, при последующей замене электролита на чистую 0.5M H_2SO_4 и выдержке катализатора в ней в течение 1 часа, активность возвращается к исходному значению. Из этого следует, что экранирование части активных центров молекулами EDA слабое и обратимое.

В растворе BDMAN также происходит падение активности катализатора, однако последующая замена электролита на серную кислоту не приводит к изменениям. Конечная активность практически идентична активности катализатора с BDMAN, полученного *ex-situ* (Таблица 13). Наблюдаемые факты можно объяснить сильным и необратимым (в условиях катализа) связыванием катионов BDMAN с поверхностью катализатора. Прочное связывание молекул BDMAN с поверхностью MoS_2 согласуется и с тем, что их присутствие на поверхности частиц соединения BDMAN- MoS_2 фиксируется даже изображениями ТЕМ (раздел 3.1, Рисунок 40).

Исходя из всех вышеперечисленных результатов, отличия относительной активности в изученных соединениях объясняются разной долей активных центров 1T- MoS_2 , остальные центры могут быть деактивированы за счет сильного связывания с органическими молекулами, либо, как было предположено ранее, иметь значительно менее активную 2H-структуру.

Таблица 13. Показатели активности в электролитах, содержащих органические катионы.

Опыт	Добавка к 0.5M H ₂ SO ₄	A, мВ/декаду	V ₁₀ , мВ	α, %
1	0.1M EDA	73	363	70
2*	Отсутствует (после опыта 1)	72	353	97
3	0.1M BDMAN	74	385	35
4*	Отсутствует (после опыта 3)	75	386	34

* Измерения проводились в 0.5M H₂SO₄, катализатор был использован из предыдущего опыта, перед испытанием выдержан в кислоте 1 час

Исходя из приведенных выше результатов, различия в относительной каталитической активности изученных соединений можно объяснить разной долей активных центров 1T-MoS₂, которая может уменьшаться (i) за счет частичной деактивации прочносвязанными молекулами некоторых гостевых соединений и (ii) за счет перехода 1T-2H в поверхностных фрагментах. Надо отметить, что влияние органических катионов в отношении этих факторов разнонаправленно, поскольку их присутствие в межслоевом пространстве стабилизирует 1T-форму. Действительно, данные ДСК, указывают на повышение температурной стабильности 1T-модификации в слоистых соединениях по сравнению с чистым 1T-MoS₂, как обсуждалось в разд. 3.1. Отметим, что разогрев до температур выше комнатной является типичным для промышленных электролизеров. В этой связи представляло интерес изучить устойчивость катализаторов к термовоздействию, которое типично для промышленных электролизеров. Для этого образцы 1T-MoS₂ и слоистых соединений, нанесенные на электрод, тестировали в реакции выделения водорода, а затем прогревали при 80°C в течение 2ч, 4ч и 8ч и снова определяли их активность.

Как видно из табл. 14 и рис. 71, нестабилизированный 1T-MoS₂, полученный *in situ*, который имеет наибольшую активность до прогрева, после 2 часов прогрева становится наименее активным в сравнении с остальными образцами. При дальнейшем прогреве ухудшение его каталитических свойств продолжается, что, очевидно, вызвано фазовым переходом активной

метастабильной 1Т-модификации в менее активную 2Н. Практически идентично 1Т-MoS₂ ведет себя соединение с EDA, который, как указывалось выше, особенно легко покидает межслоевое пространство в серной кислоте. Совершенно иначе ведут себя соединения I типа, не меняющие строение при выдержке в электролите (BDMAN, PhenH, C₁₆H₃₇Me₃N⁺). Их активность не изменяется при прогреве или уменьшается в гораздо меньшей степени, чем у 1Т-MoS₂, и выходит на плато после 4 ч прогрева. Соединения с остальными катионами (Et₄N⁺, BuMeIm) демонстрируют при прогреве поведение промежуточного типа. При этом активность всех слоистых соединений, кроме соединения с EDA, после прогрева в течение 8 часов значительно превышает активность 1Т-MoS₂.

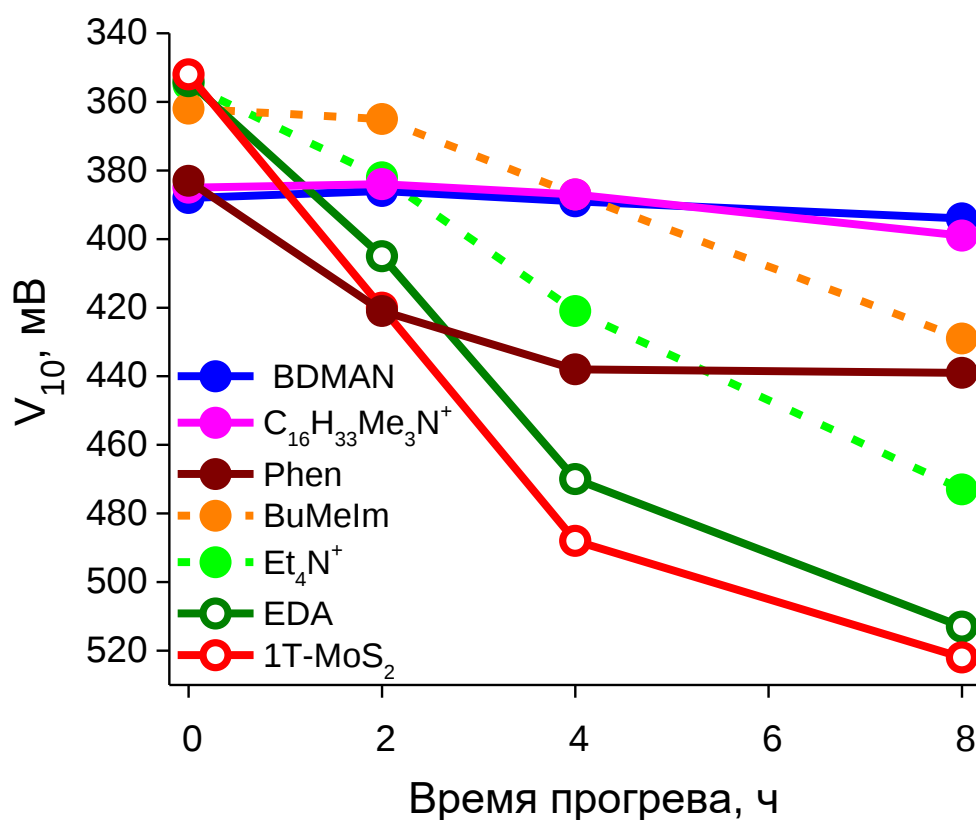


Рисунок 71. Зависимость показателя V_{10} от времени прогрева.

Таблица 14. Сопоставление активности катализаторов после прогрева при 80°C.

Катализатор	Исходный		2 часа		4 часа		8 часов	
	V ₁₀ , мВ	α, %	V ₁₀ , мВ	α, %	V ₁₀ , мВ	α, %	V ₁₀ , мВ	α, %
1T-MoS ₂ *	352	100	420	11	488	1.3	522	0.4
(BuMeIm) _{0.13} MoS ₂	362	73	365	66	387	33	429	8.5
(EDA) _{0.17} MoS ₂	354	94	405	18	470	2.3	513	0.6
(BDMAN) _{0.2} MoS ₂	388	32	386	34	389	31	394	26
(Et ₄ N) _{0.17} MoS ₂	355	91	382	38	421	11	473	2.1
(PhenH) _{0.1} MoS ₂	383	37	421	11	438	6.4	439	6.2
(C ₁₆ H ₃₇ Me ₃ N) _{0.22} MoS ₂	385	35	384	36	387	33	399	22

* Получен разложением Li_x(H₂O)_yMoS₂ на электроде.

Очевидно, что наблюдаемые закономерности поведения катализаторов при термовоздействии объясняются стабилизацией активной 1Т-формы дисульфида молибдена за счет взаимодействия с внедренными органическими катионами. Поэтому в случае соединений, устойчивых в серной кислоте, этот эффект сохраняется при прогреве практически без изменений, тогда как в случае систем, где гостевые молекулы постепенно выходят, эффект стабилизации со временем снижается. Об увеличении термической устойчивости 1Т-модификации в слоистых соединениях по сравнению с чистым 1Т-MoS₂ явно свидетельствует изменение соотношения 1Т/2Н модификаций после прогрева, определенное нами по спектрам РФЭС. Соответствующие спектры Mo 3d приведены на рис. 72. Как видно из табл. 15, прогрев чистого 1Т-MoS₂ в течение 2 ч понижает долю 1Т-формы в его поверхностных слоях в 10 раз (с 75% до 8%), тогда как аналогичная обработка, например, соединения с PhenH оставляет в слоях ~2/3 (35 %) от начального содержания этой формы (55%). Еще более устойчивы соединения с BuMeIm (Рис. 72) и C₁₆H₃₇Me₃N⁺ (Рис. П18), их прогрев при 80°C приводит к незначительному снижению доли 1Т-MoS₂ (до 62% в BuMeIm-MoS₂ и 55% в C₁₆H₃₇Me₃N⁺-MoS₂), и даже после обработки при 150°C содержание проводящей модификации составляет 21% (BuMeIm) и 47% (C₁₆H₃₇Me₃N⁺).

Таблица 15. Доля 1T-MoS₂, определенная по спектрам РФЭС.

Соединение	Исходный	80 °C	150 °C
1T-MoS ₂	75	8	3
PhenH-MoS ₂	55	35	10
BuMeIm-MoS ₂	66	62	21
C ₁₆ H ₃₇ Me ₃ N ⁺ -MoS ₂	62	55	47

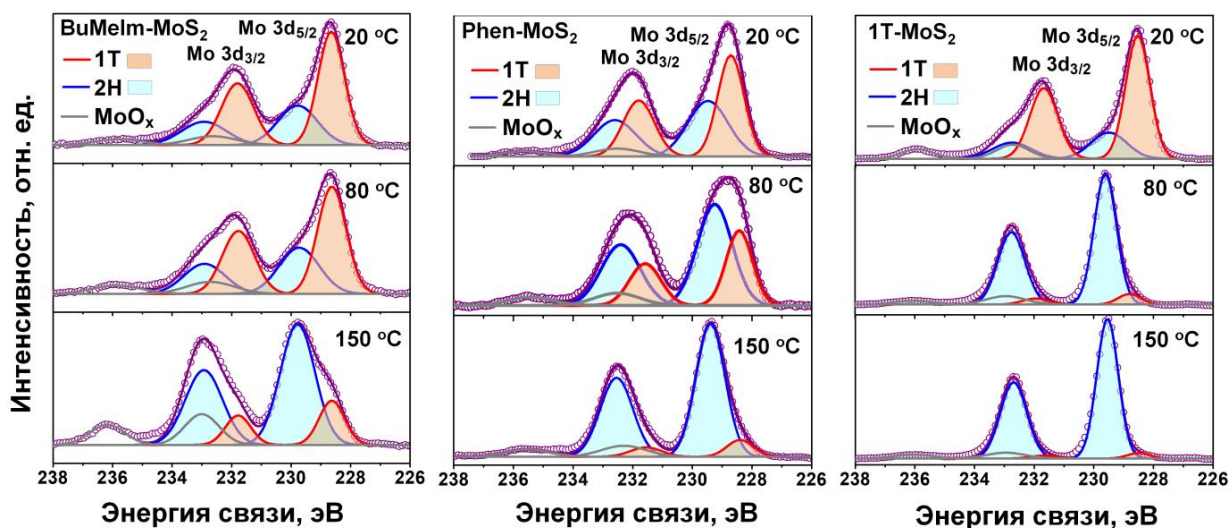


Рисунок 72. Спектры РФЭС Mo 3d слоистых соединений с BuMeIm и PhenH и неинтеркалированных наночастиц MoS₂, до и после прогрева при 80 и 150 °C в течение 2ч в Ar..

Таким образом, результаты по этому направлению позволили впервые определить электрокаталитическую активность слоистых соединений MoS₂ с органическими катионами в реакции выделения водорода из воды и сопоставить ее с активностью нанодисперсных частиц MoS₂ различных структурных модификаций. Было показано, что гетерослоистые системы проявляют высокую активность, а ряд из них обладают повышенной устойчивостью к термовоздействию, значительно превосходя в этом чистый 1T-MoS₂. Как следует из результатов, причиной термической устойчивости катализаторов на основе гетерослоистых соединений MoS₂ является стабилизирующий эффект, который оказывают внедренные в межслоевое пространство органические катионы, на каталитически активную модификацию 1T-MoS₂. Эти данные представляют интерес для разработки на основе таких соединений новых катализаторов с улучшенными характеристиками.

4. Экспериментальная часть

Исходные реагенты и растворители

Дисульфид молибдена. Использовали природный очищенный порошкообразный MoS_2 (молибденит) марки ДМ-1 с размером частиц (95%) менее 7 мкм.

н-Бутиллитий. Использовали 1.6 М раствор н-бутиллития в гексане, производимый фирмой «Aldrich».

Гексан. Растворитель квалификации (х.ч.) сушили над прокаленным CaCl_2 , кипятили в течение 2 ч над LiAlH_4 в атмосфере аргона и перегоняли в токе аргона в сосуд Шленка, т. кип. 69 °С.

Вода. Использовали бидистиллированную воду, которую получали перегонкой в аргоне.

Триметилфениламмоний хлорид, 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид, фенантролин гидрат, гексадецилтриметиламмоний бромид, этилендиамин дигидрохлорид, 1-аминонафталин. Использовали продажные реактивы фирмы «Aldrich».

1,8-Бис-(диметиламино)нафталин. Продажный реактив фирмы «Aldrich» возгоняли перед использованием.

Тетраэтиламмоний бромид, тетраметиламмоний хлорид, гексаметиленetetрамин. Использовали продажные реактивы квалификации (ч).

Получение слоистого соединения дисульфида молибдена с литием LiMoS_2

Все операции проводили в атмосфере аргона с использованием Шленк-техники. Аргон из баллонов (ГОСТ 10157-79) очищали от следов кислорода и влаги на установке ПГ (Клинский завод лабораторных приборов) пропусканием через колонки с активной γ -окисью алюминия А-1, восстановленным никельхромовым катализатором и цеолитами NaA и NaX (5 Å).

Навеску MoS_2 (3.000 г, 18.8 ммоль) помещали в сосуд Шлёмка и приливали 20 мл 1.6 М раствора н-бутиллития в гексане (32.0 ммоль).

Реакционный сосуд во время смешения компонентов охлаждали на водяной бане. После этого выдерживали реакционную смесь в течение 5 дней при периодическом перемешивании. Затем декантировали избыток раствора н-бутиллития и полученное порошкообразное соединение промывали гексаном 3 раза, высушивали в вакууме до сыпучего состояния и хранили в сосуде Шлэнка под аргоном. Содержание лития в конечном продукте определяли обратным титрованием раствора н-бутиллития до и после реакции (0.1N HCl и 0.1N KOH). Получали соединение состава $\text{Li}_{1.0}\text{MoS}_2$.

Получение монослойной дисперсии LiMoS_2

Навеску LiMoS_2 (0.1-0.5 г) помещали в сосуд Шлэнка и присыпали ее к воде (типично 100-500 мл) в соотношении $\text{LiMoS}_2/\text{H}_2\text{O} = 1$ г/л при барботировании аргоном и одновременной ультразвуковой обработке. После 20 мин обработки смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 20 мин.

Получение слоистых соединений MoS_2 с органическими катионами (типичная методика).

К 200 мл монослойной дисперсии LiMoS_2 , полученной как описано выше, содержащей 0.192 г (1.2 ммоль) MoS_2 , добавляли 20 мл водного раствора, содержащего 0.618 г (3.6 ммоль) триметилфениламмоний хлорида. Смесь перемешивали в течение 1 ч, образовавшийся осадок отделяли при помощи центрифуги, промывали три раза водой и высушивали в вакууме. Состав определяли по данным элементного анализа. Найдено (вычислено) для $(\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N})_{0.18}\text{MoS}_2$ (%) C 10.30 (10.54), H 1.57 (1.37), N 1.33 (1.37), Mo 51.4 (52.0).

Аналогично получали соединения с катионами тетраметиламмония, тетраэтиламмония, 1-бутил-3-метилимидазолия, используя соответствующие соли (перечислены выше) и соотношения гость/ MoS_2 в реакционной смеси, указанные в таблице 1.

Соединения с остальными использованными в работе гостевыми молекулами, катионная форма которых образуется при протонировании, получали аналогично, используя соотношения реагентов, приведенные в табл. 1,

за исключением того, что реакционную среду подкисляли соляной кислотой (этилендиамин, гексаметиленetetрамин, 1-аминонафталин, 1,8-бис-(диметиламино)нафталин) или серной кислотой (фенантролин) для достижения pH реакционной смеси, указанного в табл. 1.

Получение наночастиц 1T-MoS₂

Наночастицы осаждали из монослойной дисперсии LiMoS₂, полученной как описано выше, добавляя к ней при интенсивном перемешивании раствор соляной или серной кислоты до достижения pH 2. После этого смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 1ч, образовавшийся осадок отделяли на центрифуге, промывали 3 раза водой и высушивали в вакууме. Согласно данным элементного анализа, полученные частицы содержали S и Mo в мольном соотношении 2.0.

Методы анализа

Элементный анализ проводили рентгено-флуоресцентным методом на приборе VRA 30 фирмы Carl Zeiss (Mo, S), а также по сжиганию с использованием прибора Carlo Erba Elemental Analyzer 1106 (C, H, N).

Термогравиметрические исследования проводили на приборе “Derivatograph-C” (MOM, Венгрия) при скорости нагревания 10 °C/мин в аргоне.

Исследования методом ДСК проводили на дифференциальном сканирующем калориметре Mettler-822e в аргоне при скорости нагревания/охлаждения ±10 °C/мин.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos) и Theta Probe XSAM800 фирмы Kratos (Великобритания). В качестве источника возбуждения применяли серебряный анод ($E_{AgK\alpha} = 1486.6$ эВ). Мощность, выделяемая на аноде во время регистрации спектров, не превышала 150 Вт. Фотоэлектронные спектры регистрировались с шагом 0.1 эВ. Для нейтрализации поверхностной зарядки с целью компенсации накопленного положительного заряда использовался нейтрализатор. Энергетическая шкала спектрометра калибровалась по

стандартной методике с использованием следующих значений энергий связи: Cu 2p_{3/2} – 932.62 эВ, Ag 3d_{5/2} – 368.21 эВ и Au 4f_{7/2} – 83.96 эВ. Для учета зарядки образца полученные спектры были откалиброваны по пику C-C/C-H на спектре C 1s (284.8 эВ). Каждая линия спектра была аппроксимирована гауссовым профилем или их суммой, а фон, обусловленный вторичными электронами и фотоэлектронами, испытавших потери энергии, – прямой линией.

Спектры поглощения были получены на спектрофотометре Varian Cary 300.

Электронномикроскопические исследования проводили с использованием электронного микроскопа JEM-2010 (JEOL, Ltd) с разрешением 0.14 нм и ускоряющим напряжением, равным 200 кВ. Для исследования образцы были помещены на перфорированные углеродные пленки, закрепленные на стандартные медные сетки.

Структурные исследования

Рентгенодифракционные исследования соединений проводили на медном излучении на дифрактометрах Bruker D8 Advance Vario (Bruker AXS) с фокусирующим первичным Ge(111) монохроматором (излучение Cu K α^1) в геометрии пропускания рентгеновского излучения через образец и Bruker D8 Advance (Bruker AXS) с использованием щелей переменной ширины и никелевого фильтра (излучение CuK α) в геометрии Брэгга-Брентано. Оба дифрактометра оснащены позиционно-чувствительным детектором Lynx Eye. Моделирование дифрактограмм проводили в программе TOPAS 4.2 [173] и TOPAS 5 [188]. При уточнении использовалась сверхъячейка Уфера [169], описание которой для работе в программе TOPAS было предложено Вонгом [170,189]. Ячейка представляет собой увеличенную по оси c в N=15 раз исходную ячейку, заполненную одним или двумя слоями предполагаемой упорядоченной структуры. Для достоверного описания дифрактограммы использовалось шкалирование отражений 00l: интенсивность «лишних» 00l отражений с $l \neq 0 \pmod{N}$ умножается на 0, интенсивность оставшихся 00l отражений умножается на независимый шкальный фактор, что позволяет учесть

текстурирование образца. Уширение линий семейства $00l$ было описано независимо методом Вильямсона-Холла. Уширение пиков $hk0$ -зоны (все пики с $h \neq 0$ и $k \neq 0$) было описано следующей формулой:

$$FWHM_{hkl} = \frac{K\lambda}{D_{hkl}\cos\theta} + \sqrt{(\varepsilon_{hkl}\tan\theta)^2 + \frac{l^2}{c^2l^2 + c^4\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}\right)}}$$

где D_{hkl} и ε_{hkl} уточняемые параметры (их вклады отвечают размеру и микронапряжениям аналогично методу Вильямсона-Холла), a , b , c – параметры сверхъчейки. Такой способ позволяет корректно описать профиль $hk0$ -зоны.

Поиск оптимального положения органических катионов осуществлялся методом симуляции отжига, далее наилучшее решение уточнялось методом Ритвельда. При уточнении геометрии слоев MoS_2 были использованы ограничения длин связей Mo-S с параболической штрафной функцией, уточнение положений катионов проводилось с применением ограничений «anti-bump».

Квантовохимические расчеты проводились с помощью программы VASP, версия 5.4.1 [176–179]. Оптимизация координат атомов была проведена с использованием обменно-корреляционного функционала PBE и базисного набора плоских волн (максимальная кинетическая энергия – 545 эВ) и дисперсионной поправки (DFT-D3) [190]. Для описания остовных электронов использовались «жесткие» потенциалы PAW (projected augmented wave) [191] (размер области описываемой псевдоволновой функции наименьший). Топологический анализ расчетной функции электронной плотности выполнен с помощью программы AIM входящей в комплекс программ ABINIT [192] с использованием величины максимальной кинетической энергии равной 1000 эВ.

Электрохимические исследования

Измерение электрокаталитической активности соединений проводили с помощью потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT128N (Metrohm Autolab) в трехэлектродной разделенной электрохимической ячейке в среде 0.5M H_2SO_4 (в отдельных опытах использовалась добавка соли органического катиона). При

измерениях был использован Ag/AgCl референсный электрод (BASI MF-2012, $E \text{ vs RHE} = 0.206 \text{ V}$) и платиновая проволока в качестве противоиэлектрода. В качестве рабочего электрода использовали графитовую бумагу Sirgacet 25BC.

Для приготовления катализаторов на основе 2H-MoS₂ и 1T-MoS₂ (*ex situ*) готовили суспензию соответствующих порошков (1 г/л) в водно-спиртовой среде (50% об. спирта), для измельчения частиц суспензию обрабатывали ультразвуком в течение 1 часа. Далее 20 мкл суспензии наносили на 0.25 см² графитовой бумаги и высушивали на воздухе.

Для приготовления катализаторов на основе гетерослоистых соединений MoS₂, а также неинтеркалированного 1T-MoS₂ (*in situ*) наносили 20 мкл монослойной дисперсии LiMoS₂ (1 г/л) в водно-спиртовой среде (50% об. спирта) на 0.25 см² графитовой бумаги и высушивали на воздухе. Далее электрод помещали в раствор соли органического катиона в серной кислоте при pH 2-4 на 12 часов, после чего промывали его дистиллированной водой и помещали в ячейку. Формирование слоистых соединений в этих условиях подтверждали с помощью порошковой рентгеновской дифракции, для чего действовали аналогичными растворами на монослойную дисперсию LiMoS₂, нанесенную на контрольные кварцевые пластины в количестве, достаточном для проведения рентгенодифракционного эксперимента.

В процессе электрохимических измерений ячейка продувалась аргоном. Циклирование катализаторов осуществлялось в интервале потенциалов $0 \div -0.7 \text{ V}$ относительно хлорсеребряного референсного электрода со скоростью 5 мВ/с. Полученные кривые корректировались на величину омических потерь, для их вычисления измерялось сопротивление ячейки с использованием метода Positive Feedback в программе NOVA 2.0 (Metrohm Autolab).

5. Выводы

1. С использованием монослоевого диспергирования дисульфида молибдена, интеркалированного литием, и последующей самосборки получен ряд слоистых соединений дисульфида молибдена с органическими катионами, в том числе неизвестные ранее соединения с 1-бутил-3-метилимидазолием, протонированными молекулами этилендиамина, 1-аминонафталина, 1,8-бис-(диметиламино)нафталина.

2. Разработан и апробирован новый подход к установлению атомной структуры этих турбостратно-разупорядоченных систем по данным порошковой рентгеновской дифракции путем моделирования дифрактограмм модифицированным методом Уфера и последующей квантовохимической оптимизации структурных моделей. С использованием разработанного подхода впервые установлена атомная структура 10 гетерослоистых соединений MoS_2 .

3. Установлено, что в слоях MoS_2 полученных соединений стабилизируется проводящая 1Т-модификация дисульфида молибдена, нестабильная в обычных условиях. Данная структурная модификация имеет гофрированную поверхность сульфидных слоев, рельеф которой оказывает существенное влияние на положение гостевых органических катионов между слоями MoS_2 .

4. С помощью квантовохимических расчетов и анализа расчетного распределения электронной плотности в рамках теории Бейдера впервые выявлены и охарактеризованы невалентные взаимодействия слоев 1Т- MoS_2 с органическими молекулами различной природы и на основании оценки энергии этих взаимодействий ($\text{CH}\cdots\text{S}$, $\pi\cdots\text{S}$, $\text{NH}\cdots\text{S}$) установлена их иерархия в изученных слоистых соединениях.

5. Разработан расчетный подход к оценке энергии когезии органо-неорганических слоев в слоистом соединении MoS_2 , позволяющий судить об энергетической выгоде сборки слоистой системы. С помощью данного подхода объяснены особенности самосборки фаз с молекулами 1-аминонафталина и 1,8-бис-(диметиламино)нафталина.

6. Изучение электрокаталитической активности слоистых соединений MoS_2 с органическими катионами и нанодисперсного 1T- MoS_2 в реакции выделения водорода из воды показало, что слоистые системы проявляют в этой реакции высокую активность, сопоставимую с активностью чистого 1T- MoS_2 , при этом они демонстрируют значительно более высокую устойчивость характеристик к термовоздействию, что подтверждает стабилизацию в соединениях 1T-модификации дисульфида молибдена.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность и признательность своему научному руководителю к.х.н. А.С. Голубю. Автор выражает искреннюю благодарность н.с. Н.Д. Лененко за помощь в синтезе соединений, д.х.н. А.А. Корлюкову за помощь в проведении квантово-химических расчетов, д.х.н. В.В. Новикову за обсуждение результатов электрохимических исследований, к.х.н. М.И. Бузину за проведение термохимических исследований, к.х.н. М.Г. Езерницкой за снятие и обсуждение ИК-спектров, к.х.н. А.В. Шаповалову за съемку и обсуждение спектров поглощения, к.ф.-м.н. А.В. Наумкину за помощь в интерпретации спектров РФЭС, к.х.н. В.И. Зайковскому (ИК СО РАН) за исследование соединений методом просвечивающей электронной микроскопии, коллективу лаборатории микроанализа за проведение элементных анализов. Автор выражает особую благодарность к.х.н. И.С. Бушмаринову за помощь в выполнении структурных исследований на начальном этапе работы, а также всему коллективу лаборатории РСИ ИНЭОС РАН за поддержку.

6. Использованная литература

1. Lévy F.A. *Intercalated Layered Materials*. Springer, 1979. 606 p.
2. Голубь А.С. и др. Монослоевые дисперсии дихалькогенидов переходных металлов в синтезе интеркаляционных соединений // Усп. хим. 2003. Т. 72. № 2. 138–158
3. Wypych F., Schöllhorn R. 1T-MoS₂, a new metallic modification of molybdenum disulfide // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1992. № 19. P. 1386.
4. Shi S., Sun Z., Hu Y.H. Synthesis, stabilization and applications of 2-dimensional 1T metallic MoS₂ // J. Mater. Chem. A. 2018. Vol. 6, № 47. P. 23932–23977.
5. Py M.A., Haering R.R. Structural destabilization induced by lithium intercalation in MoS₂ and related compounds // Can. J. Phys. 1983. Vol. 61, № 1. P. 76–84.
6. Enyashin A.N., Seifert G. Density-functional study of Li_xMoS₂ intercalates ($0 \leq x \leq 1$) // Comput. Theor. Chem. 2012. Vol. 999. P. 13–20.
7. Enyashin A.N. et al. New Route for Stabilization of 1T-WS₂ and MoS₂ Phases // J. Phys. Chem. C. 2011. Vol. 115, № 50. P. 24586–24591.
8. Gao G. et al. Charge Mediated Semiconducting-to-Metallic Phase Transition in Molybdenum Disulfide Monolayer and Hydrogen Evolution Reaction in New 1T' Phase // J. Phys. Chem. C. 2015. Vol. 119, № 23. P. 13124–13128.
9. Kim J.S. et al. Electrical Transport Properties of Polymorphic MoS₂ // ACS Nano. 2016. Vol. 10, № 8. P. 7500–7506.
10. Enyashin A., Gemming S., Seifert G. Nanosized allotropes of molybdenum disulfide // Eur. Phys. J. Spec. Top. 2007. Vol. 149, № 1. P. 103–125.
11. Bissessur R. et al. Encapsulation of polymers into MoS₂ and metal to insulator transition in metastable MoS₂ // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1993. № 20. P. 1582.
12. Jiménez Sandoval S. et al. Raman study and lattice dynamics of single molecular layers of MoS₂ // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 44, № 8. P. 3955–3962.
13. Guo Y. et al. Probing the Dynamics of the Metallic-to-Semiconducting Structural Phase Transformation in MoS₂ Crystals // Nano Lett. 2015. Vol. 15, № 8. P. 5081–5088.

14. Fan X. et al. Fast and Efficient Preparation of Exfoliated 2H MoS₂ Nanosheets by Sonication-Assisted Lithium Intercalation and Infrared Laser-Induced 1T to 2H Phase Reversion // *Nano Lett.* 2015. Vol. 15, № 9. P. 5956–5960.
15. Lin Y.-C. et al. Atomic mechanism of the semiconducting-to-metallic phase transition in single-layered MoS₂ // *Nat. Nanotechnol.* 2014. Vol. 9, № 5. P. 391-396.
16. Raffone F. et al. MoS₂ Enhanced 1T-Phase Stabilization and Tunability Through Alloying // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. Vol. 7, № 13. P. 2304–2309.
17. Kwak I.H. et al. Nitrogen-rich 1T'-MoS₂ layered nanostructures using alkyl amines for high catalytic performance toward hydrogen evolution // *Nanoscale.* 2018. Vol. 10, № 30. P. 14726–14735.
18. Knirsch K.C. et al. Basal-Plane Functionalization of Chemically Exfoliated Molybdenum Disulfide by Diazonium Salts // *ACS Nano.* 2015. Vol. 9, № 6. P. 6018–6030.
19. Tang Q., Jiang D. Stabilization and Band-Gap Tuning of the 1T-MoS₂ Monolayer by Covalent Functionalization // *Chem. Mater.* 2015. Vol. 27, № 10. P. 3743–3748.
20. Chu X.S. et al. Direct Covalent Chemical Functionalization of Unmodified Two-Dimensional Molybdenum Disulfide // *Chem. Mater.* 2018. Vol. 30, № 6. P. 2112–2128.
21. Voiry D. et al. Covalent functionalization of monolayered transition metal dichalcogenides by phase engineering // *Nat. Chem.* 2015. Vol. 7, № 1. P. 45–49.
22. Chou S.S. et al. Ligand Conjugation of Chemically Exfoliated MoS₂ // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135, № 12. P. 4584–4587.
23. Wang L. et al. Self-Optimization of the Active Site of Molybdenum Disulfide by an Irreversible Phase Transition during Photocatalytic Hydrogen Evolution // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. Vol. 56, № 26. P. 7610–7614.
24. Joensen P., Frindt R.F., Morrison S.R. Single-layer MoS₂ // *Mater. Res. Bull.* 1986. Vol. 21, № 4. P. 457–461.
25. Kan M. et al. Structures and Phase Transition of a MoS₂ Monolayer // *J. Phys. Chem. C.* 2014. Vol. 118, № 3. P. 1515–1522.

26. Li X. et al. Co stabilized metallic 1Td MoS₂ monolayers: Bottom-up synthesis and enhanced capacitance with ultra-long cycling stability // Mater. Today Energy. 2018. Vol. 7. P. 10–17.
27. Golub A.S. et al. Layered compounds assembled from molybdenum disulfide single-layers and alkylammonium cations // Solid State Ionics. 2000. Vol. 128, № 1–4. P. 151–160.
28. Kwon I.S. et al. Intercalation of aromatic amine for the 2H–1T' phase transition of MoS₂ by experiments and calculations // Nanoscale. 2018. Vol. 10, № 24. P. 11349–11356.
29. Coleman J.N. et al. Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials // Science. 2011. Vol. 331, № 6017. P. 568–571.
30. Wu H. et al. Biocompatible Inorganic Fullerene-Like Molybdenum Disulfide Nanoparticles Produced by Pulsed Laser Ablation in Water // ACS Nano. 2011. Vol. 5, № 2. P. 1276–1281.
31. Qi Y. et al. CO₂-Induced Phase Engineering: Protocol for Enhanced Photoelectrocatalytic Performance of 2D MoS₂ Nanosheets // ACS Nano. 2016. Vol. 10, № 2. P. 2903–2909.
32. Tong X. et al. Supercritical CO₂ -Assisted Reverse-Micelle-Induced Solution-Phase Fabrication of Two-Dimensional Metallic 1T-MoS₂ and 1T-WS₂ // ChemNanoMat. 2017. Vol. 3, № 7. P. 466–471.
33. Fang Y. et al. Structure Re-determination and Superconductivity Observation of Bulk 1T MoS₂ // Angew. Chem. 2018. Vol. 130, № 5. P. 1246–1249.
34. Li Q. et al. Polycrystalline Molybdenum Disulfide (2H–MoS₂) Nano- and Microribbons by Electrochemical/Chemical Synthesis // Nano Lett. 2004. Vol. 4, № 2. P. 277–281.
35. Castro-Guerrero C.F. et al. Structure and catalytic properties of hexagonal molybdenum disulfide nanoplates // Catal. Sci. Technol. 2011. Vol. 1, № 6. P. 1024–1031.
36. Tian Y. et al. Synthesis of amorphous MoS₂ nanospheres by hydrothermal reaction // Mater. Lett. 2006. Vol. 60, № 4. P. 527–529.

37. Yu H., Liu Y., Brock S.L. Synthesis of Discrete and Dispersible MoS₂ Nanocrystals // *Inorg. Chem.* 2008. Vol. 47, № 5. P. 1428–1434.
38. Borsella E. et al. MoS₂ nanoparticles produced by laser induced synthesis from gaseous precursors // *J. Mater. Sci. Lett.* 2001. Vol. 20, № 2. P. 187–191.
39. Chikan V., Kelley D.F. Size-Dependent Spectroscopy of MoS₂ Nanoclusters // *J. Phys. Chem. B.* 2002. Vol. 106, № 15. P. 3794–3804.
40. Deepak F.L., Tenne R. Gas-phase synthesis of inorganic fullerene-like structures and inorganic nanotubes // *Cent. Eur. J. Chem.* 2008. Vol. 6, № 3. P. 373–389.
41. Zak A. et al. Growth Mechanism of MoS₂ Fullerene-like Nanoparticles by Gas-Phase Synthesis // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122, № 45. P. 11108–11116.
42. Поляков А.Ю. и др. Наноккомпозиты на основе тубулярных и луковичных наноструктур дисульфидов молибдена и вольфрама: неорганический дизайн, функциональные свойства и применение // *Усп. хим.* 2018. том 87, № 3. 251–271.
43. Cai L. et al. Vacancy-Induced Ferromagnetism of MoS₂ Nanosheets // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137, № 7. P. 2622–2627.
44. Liu L. et al. Phase-selective synthesis of 1T' MoS₂ monolayers and heterophase bilayers // *Nat. Mater.* 2018. Vol. 17, № 12. P. 1108–1114.
45. Terekhin D.V. et al. Synthesis and physicochemical properties of tetraalkylammonium thiomolybdates as precursors of triboactive molybdenum sulfides // *Pet. Chem.* 2009. Vol. 49, № 2. P. 158–161.
46. Wypych F. et al. Electron Diffraction Study of Intercalation Compounds Derived from 1T-MoS₂ // *J. Solid State Chem.* 1999. Vol. 144, № 2. P. 430–436.
47. Somoano R.B., Hadek, V., Rembaum, A. Alkali metal intercalates of molybdenum disulfide // *J. Chem. Phys.* 1973. Vol. 58, № 2. P. 697.
48. Kanatzidis M.G., Marks T.J. Tetrahydroborate intercalation reagents. Convenient, straightforward routes to known and new types of layered intercalation compounds // *Inorg. Chem.* 1987. Vol. 26, № 6. P. 783–784.
49. Dines M.B. Lithium intercalation via n-Butyllithium of the layered transition metal dichalcogenides // *Mater. Res. Bull.* 1975. Vol. 10, № 4. P. 287–291.

50. Alexiev V. et al. Solid-state NMR study of hydrated intercalation compounds of molybdenum disulfide // Chem. Mater. 1999. Vol. 11, № 7. P. 1742–1746.
51. Schöllhorn R., Weiss A. Cation exchange reactions and layer solvate complexes of ternary phases $M_x\text{MoS}_2$ // J. Common Met. 1974. Vol. 36, № 1. P. 229–236.
52. Stepanov A.A. et al. Synthesis of layered metal dichalcogenides with organic cations by electrochemical reduction in suspensions // Russ. J. Electrochem. 2013. Vol. 49, № 1. P. 86–90.
53. Lemaux S. et al. Synthesis and characterization of a mercury-intercalated molybdenum disulfide // J. Solid State Chem. 1998. № 147. P. 336–340.
54. Голубь А.С. и др. Модификация кристаллического дисульфида молибдена (2H-MoS_2) и синтез на его основе интеркалированных соединений // Журн. неорг. хим. Т. 55, № 8. С. 1239–1245.
55. Geng X. et al. Pure and stable metallic phase molybdenum disulfide nanosheets for hydrogen evolution reaction // Nat. Commun. 2016. Vol. 7. P. 10672.
56. Liu Q. et al. Gram-Scale Aqueous Synthesis of Stable Few-Layered 1T- MoS_2 : Applications for Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Evolution // Small. 2015. Vol. 11, № 41. P. 5556–5564.
57. Wu M. et al. Metallic 1T MoS_2 nanosheet arrays vertically grown on activated carbon fiber cloth for enhanced Li-ion storage performance // J. Mater. Chem. A. 2017. Vol. 5, № 27. P. 14061–14069.
58. Kwak I.H. et al. Intercalated complexes of 1T'- MoS_2 nanosheets with alkylated phenylenediamines as excellent catalysts for electrochemical hydrogen evolution // J. Mater. Chem. A. 2019. Vol. 7, № 5. P. 2334–2343.
59. Kwak I.H. et al. Two-dimensional MoS_2 –melamine hybrid nanostructures for enhanced catalytic hydrogen evolution reaction // J. Mater. Chem. A. 2019. Vol. 7, № 39. P. 22571–22578.
60. Acerce M., Voiry D., Chhowalla M. Metallic 1T phase MoS_2 nanosheets as supercapacitor electrode materials // Nat. Nanotechnol. 2015. Vol. 10, № 4. P. 313–318.

61. Zubavichus Ya.V. et al. Distortion of MoS₂ host layers in intercalation compounds with various guest species: correlation with charge transfer // J. Mol. Catal. Chem. 2000. Vol. 158, № 1. P. 231–236.
62. Golub A.S. et al. Phenanthroline Intercalation into Molybdenum-Disulfide // Solid State Ionics. 1996. Vol. 91, № 3–4. P. 307–314.
63. Golub A.S. et al. Synthesis of intercalation compounds of molybdenum disulfide with nitrogen-containing organic molecules and study of their microstructure // Russ. Chem. Bull. 2004. Vol. 53, № 9. P. 1914–1923.
64. Bissessur R., Haines R.I., Brüning R. Intercalation of tetraazamacrocycles into molybdenum disulfide // J Mater Chem. 2003. Vol. 13, № 1. P. 44–49.
65. Bissessur R., Liu P. Direct insertion of polypyrrole into molybdenum disulfide // Solid State Ionics. 2006. Vol. 177, № 1–2. P. 191–196.
66. Tye C.T., Smith K.J. Catalytic Activity of Exfoliated MoS₂ in Hydrodesulfurization, Hydrodenitrogenation and Hydrogenation Reactions // Top. Catal. 2006. Vol. 37, № 2–4. P. 129–135.
67. Castro-Guerrero C.F. et al. Structure and catalytic properties of hexagonal molybdenum disulfide nanoplates // Catal. Sci. Technol. 2011. Vol. 1, № 6. P. 1024.
68. Yang J.-F. et al. Tribological properties of transition metal di-chalcogenide based lubricant coatings // Front. Mater. Sci. 2012. Vol. 6, № 2. P. 116–127.
69. Tannous J. et al. Understanding the Tribochemical Mechanisms of IF-MoS₂ Nanoparticles Under Boundary Lubrication // Tribol. Lett. 2011. Vol. 41, № 1. P. 55–64.
70. Zhang B.M., Sun J.L. Tribological performances of multilayer-MoS₂ nanoparticles in water-based lubricating fluid // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2017. Vol. 182. P. 012023.
71. Lembke D., Kis A. Breakdown of High-Performance Monolayer MoS₂ Transistors // ACS Nano. 2012. Vol. 6, № 11. P. 10070–10075.
72. Zong X. et al. Enhancement of Photocatalytic H₂ Evolution on CdS by Loading MoS₂ as Cocatalyst under Visible Light Irradiation // J. Am. Chem. Soc. 2008. Vol. 130, № 23. P. 7176–7177.

73. Zong X. et al. Photocatalytic H₂ Evolution on MoS₂/CdS Catalysts under Visible Light Irradiation // J. Phys. Chem. C. 2010. Vol. 114, № 4. P. 1963–1968.
74. Yin Z. et al. Single-Layer MoS₂ Phototransistors // ACS Nano. 2012. Vol. 6, № 1. P. 74–80.
75. Radisavljevic B. et al. Single-layer MoS₂ transistors // Nat. Nanotechnol. 2011. Vol. 6, № 3. P. 147–150.
76. Lee Y. et al. Rendering High Charge Density of States in Ionic Liquid-Gated MoS₂ Transistors // J. Phys. Chem. C. 2014. Vol. 118, № 31. P. 18278–18282.
77. Pu J. et al. Highly Flexible MoS₂ Thin-Film Transistors with Ion Gel Dielectrics // Nano Lett. 2012. Vol. 12, № 8. P. 4013–4017.
78. Kappera R. et al. Metallic 1T phase source/drain electrodes for field effect transistors from chemical vapor deposited MoS₂ // APL Mater. 2014. Vol. 2, № 9. P. 092516.
79. Voiry D. et al. Conducting MoS₂ Nanosheets as Catalysts for Hydrogen Evolution Reaction // Nano Lett. 2013. Vol. 13, № 12. P. 6222–6227.
80. Bai S. et al. Chemically exfoliated metallic MoS₂ nanosheets: A promising supporting co-catalyst for enhancing the photocatalytic performance of TiO₂ nanocrystals // Nano Res. 2015. Vol. 8, № 1. P. 175–183.
81. Shi J.-W. et al. Stable 1T-phase MoS₂ as an effective electron mediator promoting photocatalytic hydrogen production // Nanoscale. 2018. Vol. 10, № 19. P. 9292–9303.
82. Liu Y. et al. Sulfur vacancy induced high performance for photocatalytic H₂ production over 1T-2H phase MoS₂ nanolayers // Catal. Sci. Technol. 2017. Vol. 7, № 23. P. 5635–5643.
83. Guardia L. et al. Chemically Exfoliated MoS₂ Nanosheets as an Efficient Catalyst for Reduction Reactions in the Aqueous Phase // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. Vol. 6, № 23. P. 21702–21710.
84. Meng N. et al. Green synthesis of layered 1T-MoS₂/reduced graphene oxide nanocomposite with excellent catalytic performances for 4-nitrophenol reduction // Appl. Surf. Sci. 2017. Vol. 396. P. 310–318.

85. Xiao H. et al. Interlayer expanded molybdenum disulfide nanosheets assembly for electrochemical supercapacitor with enhanced performance // *Mater. Chem. Phys.* 2017. Vol. 192. P. 100–107.
86. Yang C. et al. Rational synthesis of carbon shell coated polyaniline/MoS₂ monolayer composites for high-performance supercapacitors // *Nano Res.* 2016. Vol. 9, № 4. P. 951–962.
87. Li D. et al. Transparent 1T-MoS₂ nanofilm robustly anchored on substrate by layer-by-layer self-assembly and its ultra-high cycling stability as supercapacitors // *Nanotechnology*. 2017. Vol. 28, № 39. P. 395401.
88. Xiao J. et al. Exfoliated MoS₂ Nanocomposite as an Anode Material for Lithium Ion Batteries // *Chem. Mater.* 2010. Vol. 22, № 16. P. 4522–4524.
89. Wang L. et al. Nature of extra capacity in MoS₂ electrodes: Molybdenum atoms accommodate with lithium // *Energy Storage Mater.* 2019. Vol. 16. P. 37–45.
90. Murugan A.V. et al. Exfoliation-induced nanoribbon formation of poly(3,4-ethylene dioxythiophene) PEDOT between MoS₂ layers as cathode material for lithium batteries // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 156, № 2. P. 615–619.
91. Li Y. et al. Enhancing sodium-ion battery performance with interlayer-expanded MoS₂–PEO nanocomposites // *Nano Energy*. 2015. Vol. 15. P. 453–461.
92. Liang Y. et al. Interlayer-Expanded Molybdenum Disulfide Nanocomposites for Electrochemical Magnesium Storage // *Nano Lett.* 2015. Vol. 15, № 3. P. 2194–2202.
93. Huang L. et al. Methyl-functionalized MoS₂ nanosheets with reduced lattice breathing for enhanced pseudocapacitive sodium storage // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19, № 21. P. 13696–13702.
94. Rohaizad N. et al. 1T-Phase Transition Metal Dichalcogenides (MoS₂, MoSe₂, WS₂ and WSe₂) with Fast Heterogeneous Electron Transfer: Application on Second-Generation Enzyme-Based Biosensor // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. Vol. 9, № 46. P. 40697–40706.
95. Nasir M.Z.M. et al. Two-Dimensional 1T-Phase Transition Metal Dichalcogenides as Nanocarriers To Enhance and Stabilize Enzyme Activity for

- Electrochemical Pesticide Detection // ACS Nano. 2017. Vol. 11, № 6. P. 5774–5784.
96. Jaramillo T.F. et al. Identification of Active Edge Sites for Electrochemical H₂ Evolution from MoS₂ Nanocatalysts // Science. 2007. Vol. 317, № 5834. P. 100–102.
97. Hinnemann B. et al. Biomimetic Hydrogen Evolution: MoS₂ Nanoparticles as Catalyst for Hydrogen Evolution // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127, № 15. P. 5308–5309.
98. Fang Y.-H., Liu Z.-P. Tafel Kinetics of Electrocatalytic Reactions: From Experiment to First-Principles // ACS Catal. 2014. Vol. 4, № 12. P. 4364–4376.
99. Vilekar S.A., Fishtik I., Datta R. Kinetics of the Hydrogen Electrode Reaction // J. Electrochem. Soc. 2010. Vol. 157, № 7. P. B1040.
100. Seh Z.W. et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design // Science. 2017. Vol. 355, № 6321. P. eaad4998.
101. Benson J. et al. Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction on Edges of a Few Layer Molybdenum Disulfide Nanodots // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. Vol. 7, № 25. P. 14113–14122.
102. Zheng J., Yan Y., Xu B. Correcting the Hydrogen Diffusion Limitation in Rotating Disk Electrode Measurements of Hydrogen Evolution Reaction Kinetics // J. Electrochem. Soc. 2015. Vol. 162, № 14. P. F1470–F1481.
103. Kumar S., Sahoo P.K., Satpati A.K. Electrochemical and SECM Investigation of MoS₂/GO and MoS₂/rGO Nanocomposite Materials for HER Electrocatalysis // ACS Omega. 2017. Vol. 2, № 11. P. 7532–7545.
104. Bonde J. et al. Hydrogen evolution on nano-particulate transition metal sulfides // Faraday Discuss. 2009. Vol. 140. P. 219.
105. Laursen A.B. et al. Electrochemical Hydrogen Evolution: Sabatier's Principle and the Volcano Plot // J. Chem. Educ. 2012. Vol. 89, № 12. P. 1595–1599.
106. Nørskov J.K. et al. Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution // J. Electrochem. Soc. 2005. Vol. 152, № 3. P. J23.

107. Tsai C., Abild-Pedersen F., Nørskov J.K. Tuning the MoS₂ Edge-Site Activity for Hydrogen Evolution via Support Interactions // Nano Lett. 2014. Vol. 14, № 3. P. 1381–1387.
108. Ambrosi A., Sofer Z., Pumera M. 2H → 1T phase transition and hydrogen evolution activity of MoS₂, MoSe₂, WS₂ and WSe₂ strongly depends on the MX₂ composition // Chem Commun. 2015. Vol. 51, № 40. P. 8450–8453.
109. Lukowski M.A. et al. Enhanced Hydrogen Evolution Catalysis from Chemically Exfoliated Metallic MoS₂ Nanosheets // J. Am. Chem. Soc. 2013. Vol. 135, № 28. P. 10274–10277.
110. Yang L. et al. Two-Dimensional Material Molybdenum Disulfides as Electrocatalysts for Hydrogen Evolution // Catalysts. 2017. Vol. 7, № 10. P. 285.
111. Chen Z., Forman A.J., Jaramillo T.F. Bridging the Gap Between Bulk and Nanostructured Photoelectrodes: The Impact of Surface States on the Electrocatalytic and Photoelectrochemical Properties of MoS₂ // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117, № 19. P. 9713–9722.
112. Ye G. et al. Defects Engineered Monolayer MoS₂ for Improved Hydrogen Evolution Reaction // Nano Lett. 2016. Vol. 16, № 2. P. 1097–1103.
113. Zhang J. et al. Unveiling Active Sites for the Hydrogen Evolution Reaction on Monolayer MoS₂ // Adv. Mater. 2017. Vol. 29, № 42. P. 1701955.
114. Attanayake N.H. et al. Effect of Intercalated Metals on the Electrocatalytic Activity of 1T-MoS₂ for the Hydrogen Evolution Reaction // ACS Energy Lett. 2018. Vol. 3, № 1. P. 7–13.
115. Tiwari A.P. et al. Highly active and stable layered ternary transition metal chalcogenide for hydrogen evolution reaction // Nano Energy. 2016. Vol. 28. P. 366–372.
116. He Z., Que W. Molybdenum disulfide nanomaterials: Structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction // Appl. Mater. Today. 2016. Vol. 3. P. 23–56.
117. Benson E.E. et al. Balancing the Hydrogen Evolution Reaction, Surface Energetics, and Stability of Metallic MoS₂ Nanosheets via Covalent Functionalization // J. Am. Chem. Soc. 2018. Vol. 140, № 1. P. 441–450.

118. Wang F.Z. et al. Ammonia intercalated flower-like MoS₂ nanosheet film as electrocatalyst for high efficient and stable hydrogen evolution // Sci. Rep. 2016. Vol. 6, № 1. P. 31092.
119. Wu Z. et al. Enhanced hydrogen evolution catalysis from osmotically swollen ammoniated MoS₂ // J. Mater. Chem. A. 2015. Vol. 3, № 24. P. 13050–13056.
120. Kwak I.H. et al. Stable methylammonium-intercalated 1T'-MoS₂ for efficient electrocatalytic hydrogen evolution // J. Mater. Chem. A. 2018. Vol. 6, № 14. P. 5613–5617.
121. Yin Y. et al. Contributions of Phase, Sulfur Vacancies, and Edges to the Hydrogen Evolution Reaction Catalytic Activity of Porous Molybdenum Disulfide Nanosheets // J. Am. Chem. Soc. 2016. Vol. 138, № 25. P. 7965–7972.
122. Heising J., Kanatzidis M.G. Exfoliated and Restacked MoS₂ and WS₂: Ionic or Neutral Species? Encapsulation and Ordering of Hard Electropositive Cations // J. Am. Chem. Soc. 1999. Vol. 121, № 50. P. 11720–11732.
123. Wilcoxon J.P., Samara G.A. Strong quantum-size effects in a layered semiconductor: MoS₂ nanoclusters // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 51, № 11. P. 7299–7302.
124. Roxlo C.B. et al. Bulk and surface optical absorption in molybdenum disulfide // J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films. 1987. Vol. 5, № 4. P. 555–557.
125. Neville R.A., Evans B.L. The Band Edge Excitons in 2H-MoS₂ // Phys. Status Solidi B. 1976. Vol. 73, № 2. P. 597–606.
126. Mak K.F. et al. Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor // Phys. Rev. Lett. 2010. Vol. 105, № 13.
127. Eda G. et al. Photoluminescence from Chemically Exfoliated MoS₂ // Nano Lett. 2011. Vol. 11, № 12. P. 5111–5116.
128. Yu Y. et al. High phase-purity 1T'-MoS₂- and 1T'-MoSe₂-layered crystals // Nat. Chem. 2018. Vol. 10, № 6. P. 638–643.
129. Er E. Construction of a sensitive electrochemical sensor based on 1T-MoS₂ nanosheets decorated with shape-controlled gold nanostructures for the voltammetric determination of doxorubicin // Microchim Acta. 2020. P. 9.

130. Sim D.M. et al. Long-Term Stable 2H-MoS₂ Dispersion: Critical Role of Solvent for Simultaneous Phase Restoration and Surface Functionalization of Liquid-Exfoliated MoS₂ // ACS Omega. 2017. Vol. 2, № 8. P. 4678–4687.
131. Xu D. et al. Microwave-assisted 1T to 2H phase reversion of MoS₂ in solution: a fast route to processable dispersions of 2H-MoS₂ nanosheets and nanocomposites // Nanotechnology. 2016. Vol. 27, № 38. P. 385604.
132. Зубавичус Я.В., Словохотов Ю.Л. Рентгеновское синхротронное излучение в физико-химических исследованиях // Усп. хим. 2001. Т. 70, № 5. С. 459–463.
133. Gordon R.A. et al. Structures of exfoliated single layers of WS₂, MoS₂, and MoSe₂ in aqueous suspension // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 65, № 12. P. 125407.
134. Golub A.S. et al. Layered compounds based on molybdenum disulfide and ruthenium arene complexes // J. Mater. Chem. 1997. Vol. 7, № 1. P. 163–167.
135. Petkov V. et al. Application of Atomic Pair Distribution Function Analysis to Materials with Intrinsic Disorder. Three-Dimensional Structure of Exfoliated-Restacked WS₂: Not Just a Random Turbostratic Assembly of Layers // J. Am. Chem. Soc. 2000. Vol. 122, № 47. P. 11571–11576.
136. Hwang S.-J. et al. Structure of Nanocrystalline Materials with Intrinsic Disorder from Atomic Pair Distribution Function Analysis: The Intercalation Compound Ag_xMoS₂ // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 106, № 48. P. 12453–12458.
137. Korsunskiy V.I., Neder R.B. Exact model calculations of the total radial distribution functions for the X-ray diffraction case and systems of complicated chemical composition // J. Appl. Crystallogr. 2005. Vol. 38, № 6. P. 1020–1027.
138. Toby B.H., Egami T. Accuracy of pair distribution function analysis applied to crystalline and non-crystalline materials // Acta Crystallogr. A. 1992. Vol. 48, № 3. P. 336–346.
139. Castellanos M.M., McAuley A., Curtis J.E. Investigating Structure and Dynamics of Proteins in Amorphous Phases Using Neutron Scattering // Comput. Struct. Biotechnol. J. 2017. Vol. 15. P. 117–130.

140. Page K. et al. Treatment of hydrogen background in bulk and nanocrystalline neutron total scattering experiments // J. Appl. Crystallogr. 2011. Vol. 44, № 3. P. 532–539.
141. Petkov V. et al. Structure of nanocrystalline materials using atomic pair distribution function analysis: Study of LiMoS_2 // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 65, № 9. P. 092105.
142. Eda G. et al. Coherent Atomic and Electronic Heterostructures of Single-Layer MoS_2 // ACS Nano. 2012. Vol. 6, № 8. P. 7311–7317.
143. Houben L. et al. Diffraction from Disordered Stacking Sequences in MoS_2 and WS_2 Fullerenes and Nanotubes // J. Phys. Chem. C. 2012. Vol. 116, № 45. P. 24350–24357.
144. Hill R.J., Madsen I.C. The effect of profile step width on the determination of crystal structure parameters and estimated standard deviations by X-ray Rietveld analysis // J. Appl. Crystallogr. 1986. Vol. 19, № 1. P. 10–18.
145. David W.I.F. On the number of independent reflections in a powder diffraction pattern // J. Appl. Crystallogr. 1999. Vol. 32, № 4. P. 654–663.
146. Anzenhofer K., De Boer J.J. Refinement of crystal structure of CoMo_2S_4 // Acta Crystallogr. B. 1969. Vol. 25, № 7. P. 1419–1420.
147. Guillevis J., LeMarouille J.Y., Grandjean D. Etude Structural de Combinaisons Sulfurées et Sélénées du Molybdène. IV. Structures Cristallines de CoMo_2S_4 et de FeMo_2S_4 // Acta Crystallogr. Sect. B. 1974. № B30. P. 111–117.
148. Vaqueiro P., Kosidowski M.L., Powell A.V. Structural Distortions of the Metal Dichalcogenide Units in AMo_2S_4 ($A = \text{V, Cr, Fe, Co}$) and Magnetic and Electrical Properties // Chem. Mater. 2002. Vol. 14, № 3. P. 1201–1209.
149. Balzar D. Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis // Defect and microstructure analysis by diffraction. 1999.
150. Scardi P., Leoni M. Diffraction line profiles from polydisperse crystalline systems // Acta Crystallogr. A. 2001. Vol. 57, № 5. P. 604–613.
151. Mittemeijer E.J., Welzel U. The “state of the art” of the diffraction analysis of crystallite size and lattice strain // Z. Für Krist. 2008. Vol. 223, № 9.
152. Debye P. // Ann. Physik. 1915. Vol. 361, № 6.

153. Scardi P. et al. Celebrating 100 years of the Debye scattering equation // *Acta Crystallogr. Sect. Found. Adv.* 2016. Vol. 72, № 6. P. 589–590.
154. Belyakova O.A. et al. Atomic structure of nanomaterials: combined X-ray diffraction and EXAFS studies // *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 382, № 1–2. P. 46–53.
155. Yang D., Frindt R.F. Powder x-ray diffraction of two-dimensional materials // *J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 79, № 5. P. 2376–2385.
156. Цыбуля С.В., Яценко Д.А. Рентгеноструктурный анализ ультрадисперсных систем: формула Дебая // *Журн. структ. химии.* 2012. Vol. 53. P. 155–171.
157. Kazakov A.V., Shpiro E.S., Voskoboinikov T.V. Application of Debye Function Analysis to Particle Size and Shape Determination in Ir/SiO₂ Catalysts // *J. Phys. Chem.* 1995. Vol. 99, № 20. P. 8323–8327.
158. Kaszukur Z., Mierzwa B., Pielaszek J. *Ab initio* test of the Warren–Averbach analysis on model palladium nanocrystals // *J. Appl. Crystallogr.* 2005. Vol. 38, № 2. P. 266–273.
159. Shi H., Reimers J.N., Dahn J.R. Structure-refinement program for disordered carbons // *J. Appl. Crystallogr.* 1993. Vol. 26, № 6. P. 827–836.
160. Treacy M.M.J., Newsam J.M., Deem M.W. A General Recursion Method for Calculating Diffracted Intensities from Crystals Containing Planar Faults // *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 1991. Vol. 433, № 1889. P. 499–520.
161. Delmas C., Tessier C. Stacking faults in the structure of nickel hydroxide: a rationale of its high electrochemical activity // *J Mater Chem.* 1997. Vol. 7, № 8. P. 1439–1443.
162. Bréger J. et al. High-resolution X-ray diffraction, DIFFaX, NMR and first principles study of disorder in the Li₂MnO₃–Li[Ni_{1/2}Mn_{1/2}]O₂ solid solution // *J. Solid State Chem.* 2005. Vol. 178, № 9. P. 2575–2585.
163. Leoni M., Gualtieri A.F., Roveri N. Simultaneous refinement of structure and microstructure of layered materials // *J. Appl. Crystallogr.* 2004. Vol. 37, № 1. P. 166–173.

164. Coelho A.A., Evans J.S.O., Lewis J.W. Averaging the intensity of many-layered structures for accurate stacking-fault analysis using Rietveld refinement // J. Appl. Crystallogr. 2016. Vol. 49, № 5. P. 1740–1749.
165. Bette S. et al. A routine for the determination of the microstructure of stacking-faulted nickel cobalt aluminium hydroxide precursors for lithium nickel cobalt aluminium oxide battery materials // J. Appl. Crystallogr. 2020. Vol. 53, № 1. P. 76–87.
166. Bette S., Dinnebier R.E., Freyer D. Structure solution and refinement of stacking-faulted NiCl(OH) // J. Appl. Crystallogr. 2015. Vol. 48, № 6. P. 1706–1718.
167. Bette S. et al. Solution of the heavily stacking faulted crystal structure of the honeycomb iridate $\text{H}_3\text{LiIr}_2\text{O}_6$ // Dalton Trans. 2017. Vol. 46, № 44. P. 15216–15227.
168. Ainsworth C.M. et al. 3D Transition Metal Ordering and Rietveld Stacking Fault Quantification in the New Oxychalcogenides $\text{La}_2\text{O}_2\text{Cu}_{2-4x}\text{Cd}_{2x}\text{Se}_2$ // Chem. Mater. 2016. Vol. 28, № 9. P. 3184–3195.
169. Ufer K. et al. Description of X-ray powder pattern of turbostratically disordered layer structures with a Rietveld compatible approach // Z. Kristallogr. J. Struct. Phys. Chem. Asp. Cryst. Mater. 2004. Vol. 219, № 9/2004. P. 519–527.
170. Wang X. et al. Quantitative X-ray diffraction phase analysis of poorly ordered nontronite clay in nickel laterites // J. Appl. Crystallogr. 2011. Vol. 44, № 5. P. 902–910.
171. Kwak I.H. et al. Intercalated complexes of 1T'-MoS₂ nanosheets with alkylated phenylenediamines as excellent catalysts for electrochemical hydrogen evolution // J. Mater. Chem. A. 2019. Vol. 7, № 5. P. 2334–2343.
172. Ferragina C., Massucci M.A. XPS Studies on the Host-Guest Interaction of 2,2'-Bipyridyl, 1,10-Phenanthroline and 2,9-Dimethyl-1,10-Phenanthroline Intercalated in α -Zirconium Phosphate. P. 8.
173. Bruker. TOPAS 4.2 User Manual. Karlsruhe, Germany: Bruker AXS GmbH, 2009.
174. Coelho A.A. Indexing of powder diffraction patterns by iterative use of singular value decomposition // J. Appl. Crystallogr. 2003. Vol. 36, № 1. P. 86–95.

175. Allen F. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising // *Acta Crystallogr. Sect. B*. 2002. Vol. 58, № 3 Part 1. P. 380–388.
176. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium // *Phys. Rev. B*. 1994. Vol. 49, № 20. P. 14251–14269.
177. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals // *Phys. Rev. B*. 1993. Vol. 47, № 1. P. 558–561.
178. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 54, № 16. P. 11169–11186.
179. Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // *Comput. Mater. Sci*. 1996. Vol. 6, № 1. P. 15–50.
180. Van De Streek J., Neumann M.A. Validation of experimental molecular crystal structures with dispersion-corrected density functional theory calculations // *Acta Crystallogr. Sect. B*. 2010. Vol. 66, № 5. P. 544–558.
181. Бейдер Р. Атомы в Молекулах. Квантовая теория. Москва: Мир, 2001.
182. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities // *Chem. Phys. Lett*. 1998. Vol. 285, № 3–4. P. 170–173.
183. Espinosa E., Lecomte C., Molins E. Experimental electron density overlapping in hydrogen bonds: topology vs. energetics // *Chem. Phys. Lett*. 1999. Vol. 300, № 5–6. P. 745–748.
184. Наумов Н.Г. et al. Прецизионные дифракционные данные, экспериментальное и теоретическое исследование 2H-MoS₂ // *Изв. АН. Сер. хим.* 2013. Vol. 8. P. 1852–1857.
185. Biswal H.S., Wategaonkar S. Nature of the N–H···S Hydrogen Bond // *J. Phys. Chem. A*. 2009. Vol. 113, № 46. P. 12763–12773.
186. Tavares S.R., Wypych F., Leitão A.A. DFT study of the intercalation of layered double hydroxides and layered hydroxide salts with dodecylsulfate and

- dodecylbenzene sulfonate: Exfoliation and hydration properties // Appl. Clay Sci. 2017. Vol. 143. P. 107–114.
187. Fritz J.S., Cagle F.Wm., Smith G.Frederick. The Determination of the Decomposition Pressures of Certain 1,10-Phenanthroline Hydrates // J. Am. Chem. Soc. 1949. Vol. 71, № 7. P. 2480–2482.
188. Bruker. TOPAS 5.0 User Manual. Karlsruhe, Germany: Bruker AXS GmbH, 2014.
189. Wang X. et al. Quantitative analysis of turbostratically disordered nontronite with a supercell model calibrated by the PONKCS method // J. Appl. Crystallogr. 2012. Vol. 45, № 6. P. 1295–1302.
190. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction // J. Comput. Chem. 2006. Vol. 27, № 15. P. 1787–1799.
191. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 59, № 3. P. 1758–1775.
192. Gonze X. et al. First-principles computation of material properties: the ABINIT software project // Comput. Mater. Sci. 2002. Vol. 25, № 3. P. 478–492.

7. Приложение

Дифрактограммы полученных соединений и их описание

(моделирование дифрактограммы $(\text{Et}_4\text{N})_{0.16}\text{MoS}_2$ приведено в разделе 3.2).

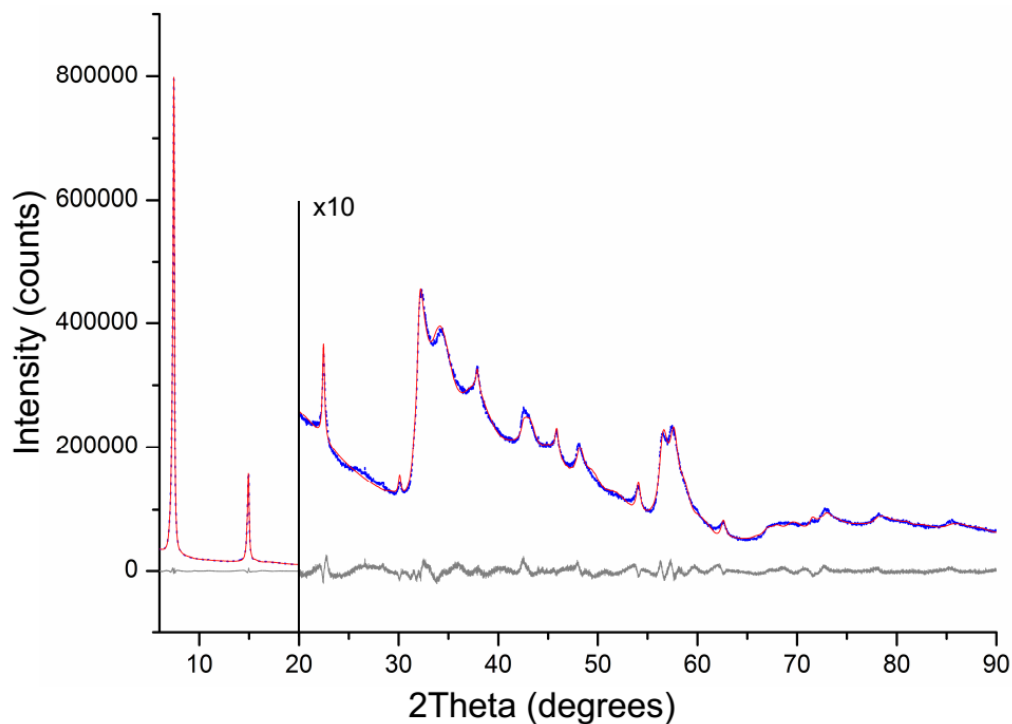


Рисунок П1. Экспериментальная (синяя линия) и расчетная (красная линия) дифрактограммы $(\text{Me}_3\text{PhN})_{0.16}\text{MoS}_2$ и их разность (серая линия). $R_{\text{wp}} = 2.521\%$.

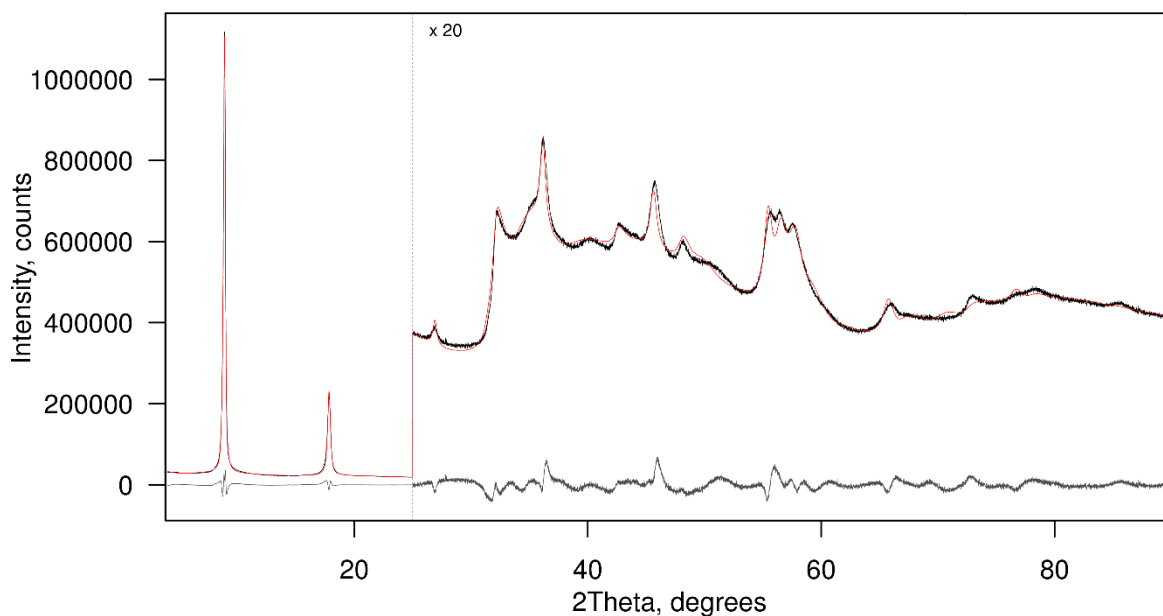


Рисунок П2. Экспериментальная (черная линия) и расчетная (красная линия) дифрактограммы $(\text{BuMeIm})_{0.13}\text{MoS}_2$ и их разность (серая линия). $R_{\text{wp}} = 3.432\%$.

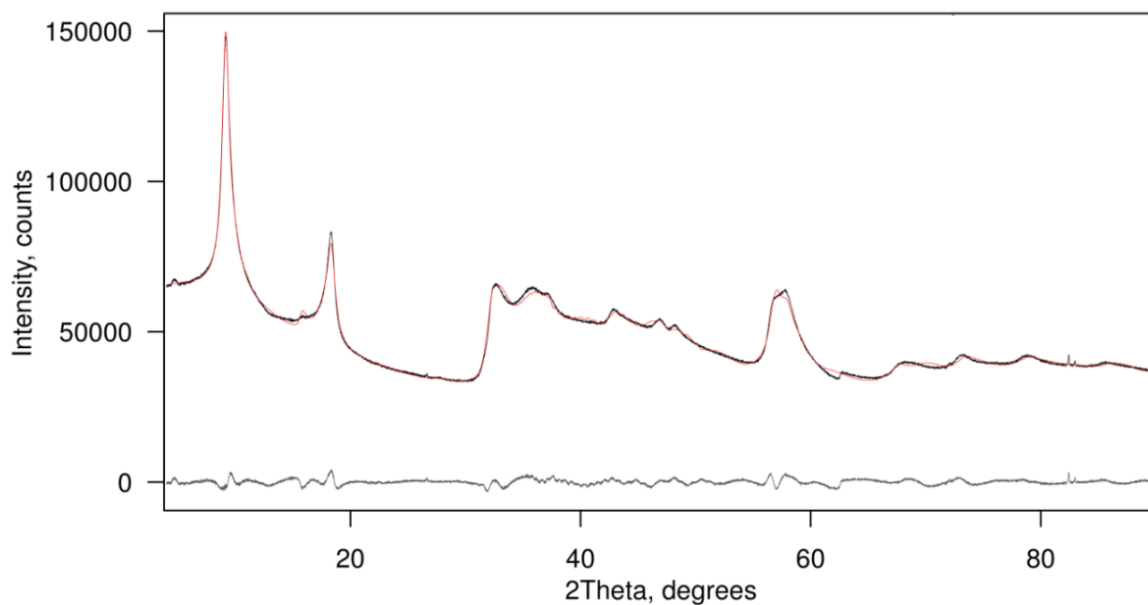


Рисунок П3. Экспериментальная (черная линия) и расчетная (красная линия) дифрактограммы $(\text{PhenH-H}_2\text{O})_{0.10}\text{MoS}_2$ и их разность (серая линия). $R_{wp} = 1.692\%$.

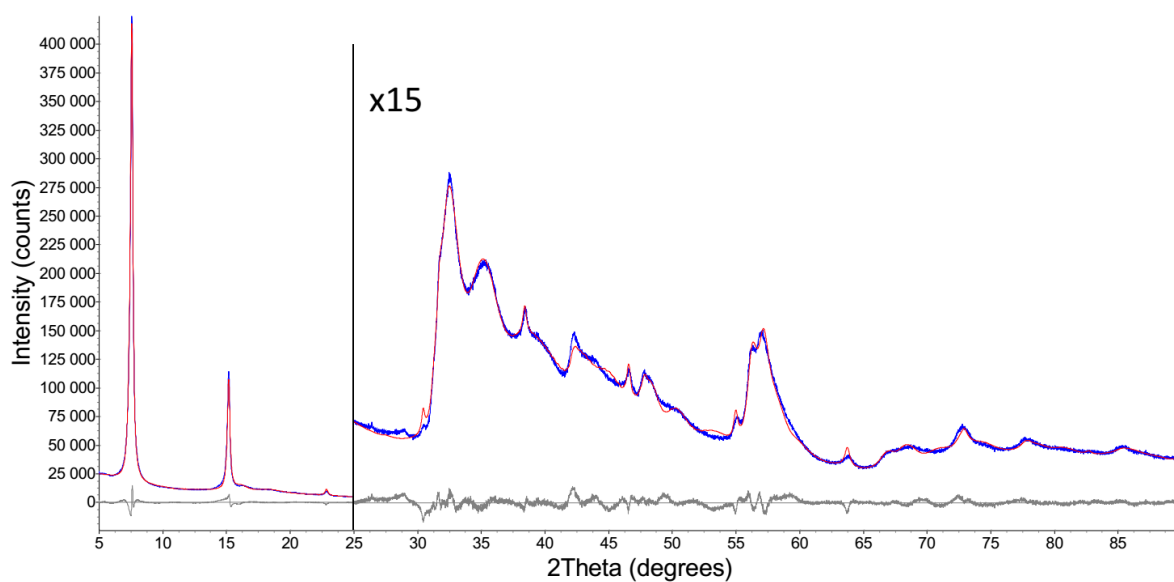


Рисунок П4. Экспериментальная (синяя линия) и расчетная (красная линия) дифрактограммы $(\text{HMTA})_{0.24}\text{MoS}_2$ и их разность (серая линия). $R_{wp} = 4.161\%$.

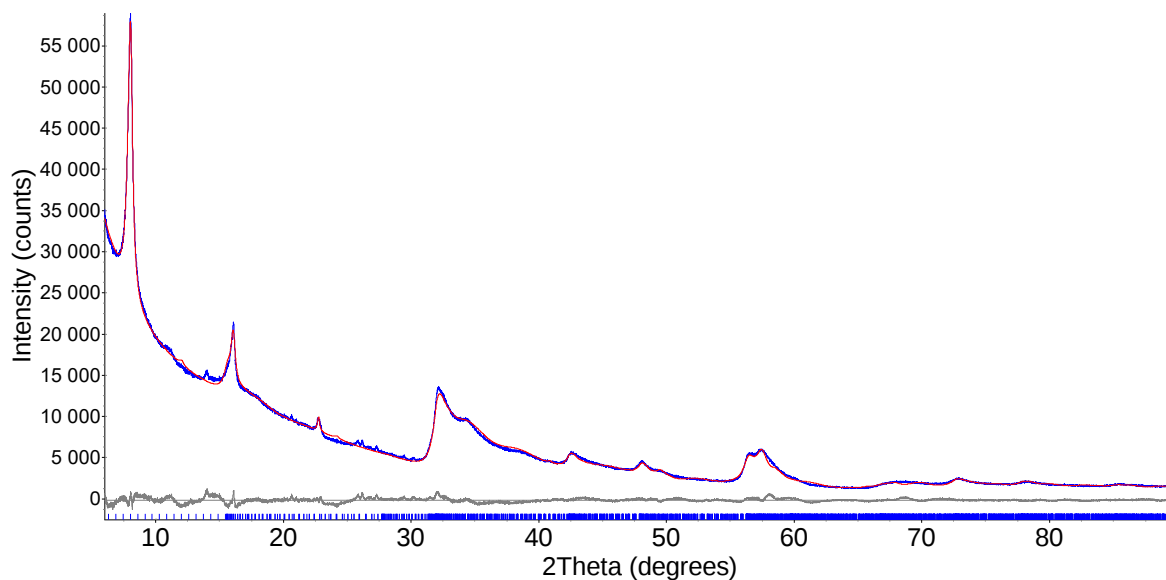


Рисунок П5. Экспериментальная (синяя линия) и расчетная (красная линия) дифрактограммы $(\text{Me}_4\text{N})_{0.25}\text{MoS}_2$ и их разность (серая линия). $R_{\text{wp}} = 3.626\%$.

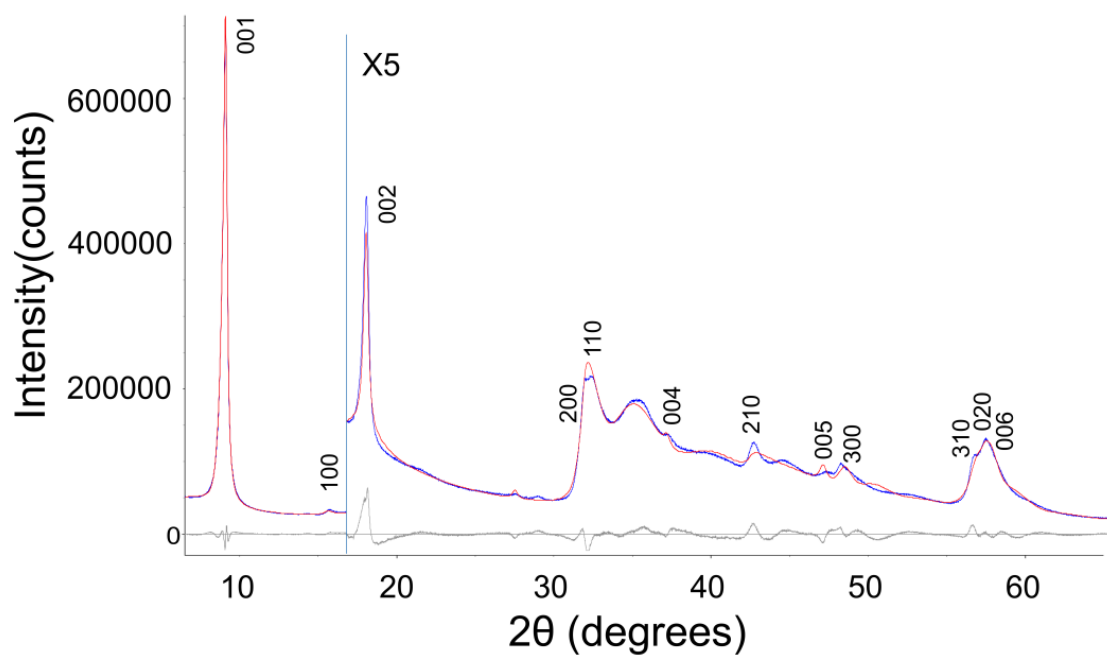


Рисунок П6. Экспериментальная (синяя линия) и расчетная (красная линия) дифрактограммы $(\text{EDA})_{0.17}\text{MoS}_2$ и их разность (серая линия). $R_{\text{wp}} = 4.210\%$.

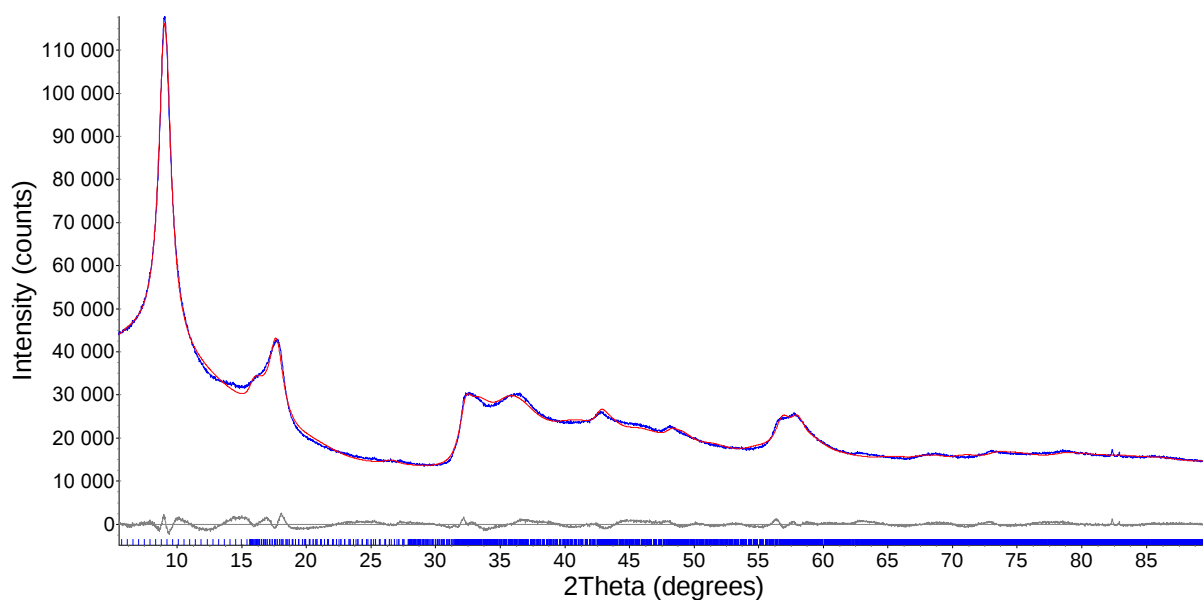


Рисунок П7. Экспериментальная (синяя линия) и расчетная (красная линия) дифрактограммы $(\text{AN})_{0.10}\text{MoS}_2$ и их разность (серая линия). $R_{\text{wp}} = 2.521\%$.

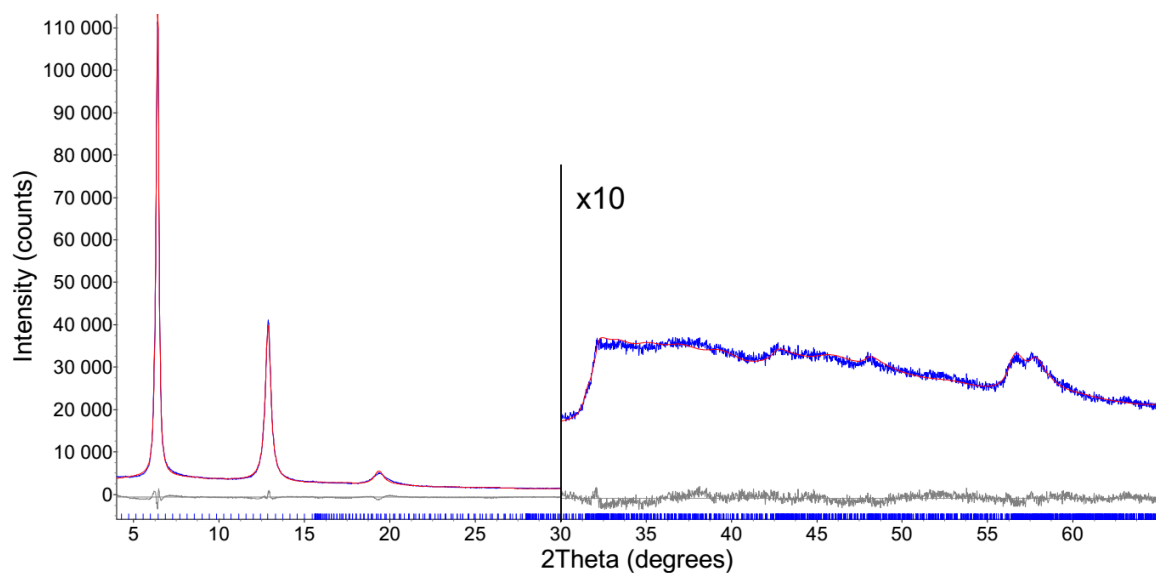


Рисунок П8. Экспериментальная (синяя линия) и расчетная (красная линия) дифрактограммы $(\text{AN})_{0.20}\text{MoS}_2$ и их разность (серая линия). $R_{\text{wp}} = 3.547\%$.

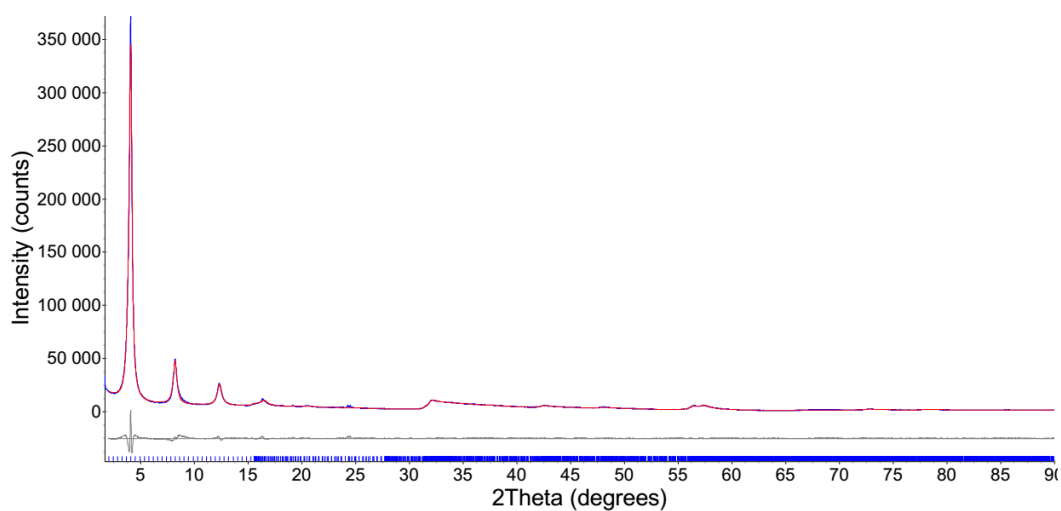


Рисунок П9. Экспериментальная (синяя линия) и расчетная (красная линия) дифрактограммы $(AN)_{0.40}MoS_2$ и их разность (серая линия). $R_{wp} = 4.993\%$.

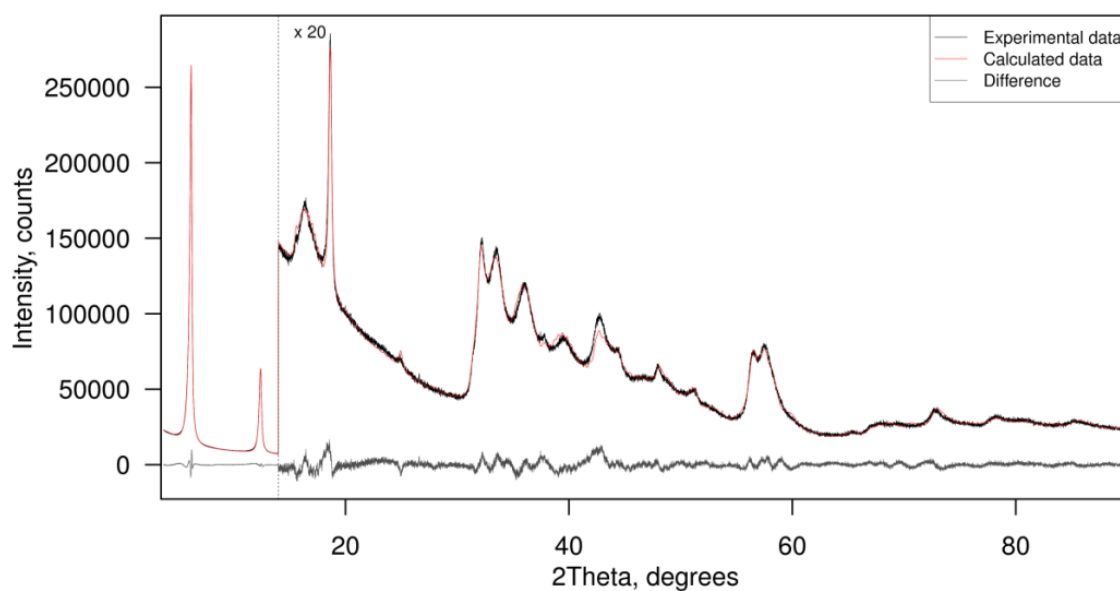


Рисунок П10. Экспериментальная (черная линия) и расчетная (красная линия) дифрактограммы $(BDMAN)_{0.20}MoS_2$ и их разность (серая линия). $R_{wp} = 3.128\%$.

Строение и основные структурные характеристики полученных соединений

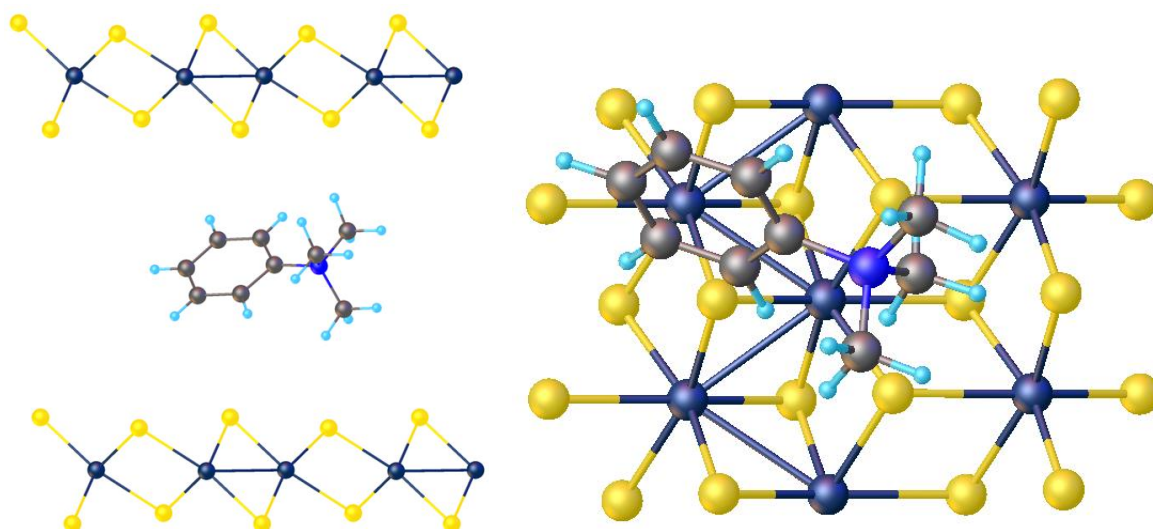


Рисунок П11. Структура $(\text{Me}_3\text{PhN})_{0.16}\text{MoS}_2$, вид вдоль осей b (слева) и c (справа).

Таблица П1. Основные структурные параметры $(\text{Me}_3\text{PhN})_{0.16}\text{MoS}_2$.

Структура	Уточнение дифрактограммы	Квантово-химический расчет
Параметры ячейки a , Å b , Å c , Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	5.723(4) 3.229(2) 11.903(3) $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$8.628\text{Å} \quad (\bar{a}_0 - 2*\bar{b}_0)$ $9.686\text{ Å} \quad (3\bar{b}_0)$ $12.176\text{ Å} \quad (\bar{c} = \bar{c}_0 + \bar{S})$ $\alpha = 78.26 \quad \beta = 96.68 \quad \gamma = 138.45$
Кратчайшие расстояния Mo-Mo, Å	2.81(1); 3.229(4); 3.75(2)	2.799-2.815; 3.219-2.239; 3.775-3.796
Угол Mo-Mo-Mo в зигзагах, град.	67.8(2)	70.0-70.8
Глубина нанорельефа сульфидного слоя, Å	0.32(1)	0.375
Сдвиг слоев MoS_2 , Å	по оси a : 0.638(3) по оси b : 2.477(3)	0*

* Здесь и далее сдвиг слоев, отвечающий наблюдаемому в эксперименте, задан трансляцией вдоль оси c расчетной ячейки.

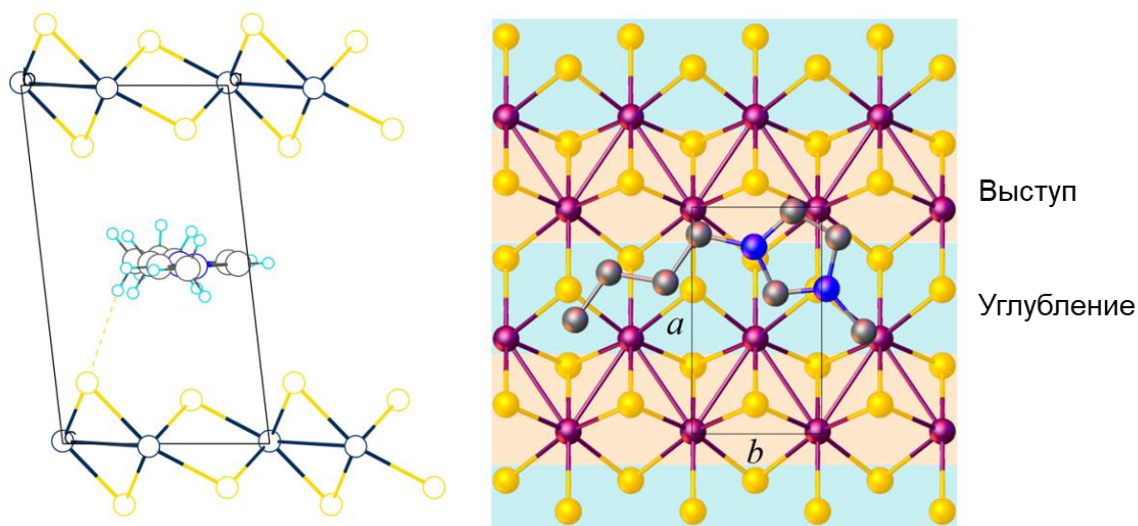


Рисунок П12. Структура $(\text{BuMeIm})_{0.13}\text{MoS}_2$, вид вдоль осей b (слева) и c (справа)

Таблица П2. Основные структурные параметры $(\text{BuMeIm})_{0.13}\text{MoS}_2$.

Структура	Уточнение дифрактограммы	Квантово-химический расчет
Параметры ячейки $a, \text{\AA}$ $b, \text{\AA}$ $c, \text{\AA}$	$5.700(6)$ $3.209(6)$ $9.970(7)$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$6.541 \text{\AA} \quad (\bar{a}_0 - \bar{b}_0)$ $12.834 \text{\AA} \quad (4\bar{b}_0)$ $10.007 \text{\AA} \quad (\bar{c} = \bar{c}_0 + \bar{S})$ $\alpha = 85.51 \quad \beta = 86.30 \quad \gamma = 119.37$
Кратчайшие расстояния Мо-Мо, $\text{\AA}$	$2.834(4); 3.209(6); 3.727(6)$	$2.804; 3.209; 3.762$
Угол Мо-Мо-Мо в зигзагах, град.	$68.96(14)$	69.73
Глубина нанорельефа сульфидного слоя, $\text{\AA}$	$0.455(3)$	0.364
Сдвиг слоев MoS_2 , $\text{\AA}$	по оси a : $0.68(1)$ по оси b : $0.744(6)$	0

Таблица ПЗ. Основные структурные параметры (PhenH-H₂O)_{0.10}MoS₂.

Структура	Уточнение дифрактограммы	Квантово-химический расчет
Параметры ячейки $a, \text{\AA}$ $b, \text{\AA}$ $c, \text{\AA}$	$5.6831(15)$ $3.2116(12)$ $9.710(5)$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$11.187 \text{\AA} \quad (\bar{a}_0 - 3\bar{b}_0)$ $16.0528 \text{\AA} \quad (5\bar{b}_0)$ $9.918 \text{\AA} \quad (\bar{c} = \bar{c}_0 + \bar{S})$ $\alpha = 96.52 \quad \beta = 79.44 \quad \gamma = 149.46$
Кратчайшие расстояния Мо-Мо, $\text{\AA}$	$2.807(10);$ $3.2116(9);$ $3.745(10)$	$2.769-2.778; 3.203-3.218;$ $3.790-3.811$
Угол Мо-Мо-Мо в зигзагах, град.	$69.8(2)$	$70.6-71.0$
Глубина “канавки”, $\text{\AA}$	$0.57(3)$	0.393
Сдвиг слоев MoS ₂ , $\text{\AA}$	по оси a : $1.664(5)$ по оси b : $1.126(6)$	0

Таблица П4. Основные структурные параметры (HMTA)_{0.24}MoS₂.

Структура	Уточнение дифрактограммы	Квантово-химический расчет
Параметры ячейки $a, \text{\AA}$ $b, \text{\AA}$ $c, \text{\AA}$	$5.6962(6)$ $3.2206(4)$ $11.6713(6)$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$6.529 \text{\AA} \quad (\bar{a}_0 - \bar{b}_0)$ $6.441 \text{\AA} \quad (2\bar{b}_0)$ $12.096 \text{\AA} \quad (\bar{c} = \bar{c}_0 + \bar{S})$ $\alpha = 79.69 \quad \beta = 86.97 \quad \gamma = 119.51$
Кратчайшие расстояния Мо-Мо, $\text{\AA}$	$2.838(3); 3.2246(4);$ $3.730(9)$	$2.748-2.777; 3.192-3.248;$ $3.790-3.811$
Угол Мо-Мо-Мо в зигзагах, град.	$69.24(9)$	$70.9-71.7$
Глубина нанорельефа сульфидного слоя, $\text{\AA}$	$0.481(11)$	0.416
Сдвиг слоев MoS ₂ , $\text{\AA}$	по оси a : $1.924(6)$ по оси b : $2.170(5)$	0

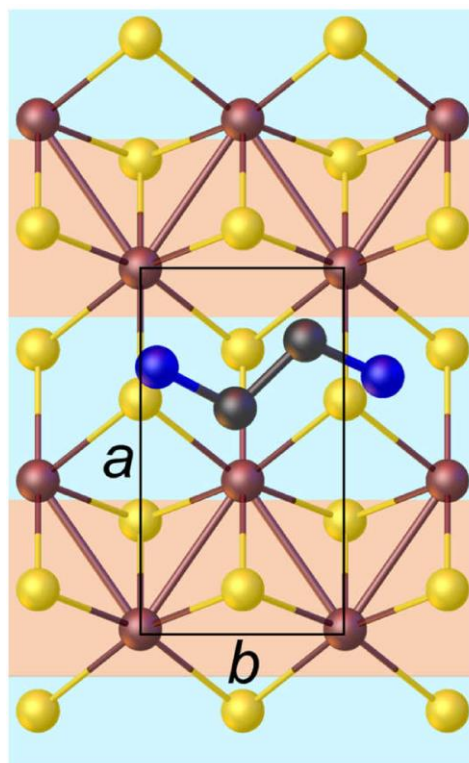


Рисунок П13. Структура $(\text{EDA})_{0.17}\text{MoS}_2$, вид вдоль оси c

Таблица П5. Основные структурные параметры $(\text{EDA})_{0.17}\text{MoS}_2$.

Структура	Уточнение дифрактограммы	Квантово-химический расчет
Параметры ячейки $a, \text{\AA}$ $b, \text{\AA}$ $c, \text{\AA}$	$5.7002(10)$ $3.2253(6)$ $9.7073(1)$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$11.400 \text{\AA} \quad (2\bar{a}_0)$ $9.676 \text{\AA} \quad (3\bar{b}_0)$ $9.772 \text{\AA} \quad (\bar{c} = \bar{c}_0 + \bar{S})$ $\alpha = 85.32 \quad \beta = 85.39 \quad \gamma = 90$
Кратчайшие расстояния Mo-Mo, $\text{\AA}$	$2.8584(5); 3.2253(6);$ $3.7093(5)$	$2.779\text{-}2.808; 3.193\text{-}3.223;$ $3.790\text{-}3.825$
Угол Mo-Mo-Mo в зигзагах, град.	$68.7(2)$	$69.9\text{-}70.8$
Глубина нанорельефа сульфидного слоя, $\text{\AA}$	$0.40(2)$	0.425
Сдвиг слоев MoS_2 , $\text{\AA}$	по оси a : $0.775(6)$ по оси b : $0.787(4)$	0

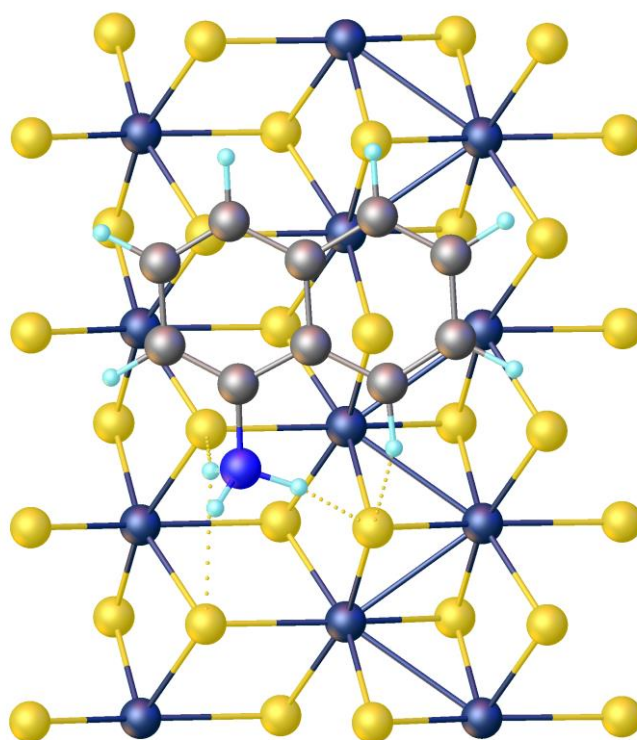


Рисунок П14. Структура $(\text{AN})_{0.10}\text{MoS}_2$, вид вдоль оси c

Таблица П6. Основные структурные параметры $(\text{AN})_{0.10}\text{MoS}_2$.

Структура	Уточнение дифрактограммы	Квантово-химический расчет
Параметры ячейки $a, \text{\AA}$ $b, \text{\AA}$ $c, \text{\AA}$	$5.711(3)$ $3.220(4)$ $9.913(1)$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$8.605 \text{\AA} \quad (\bar{a}_0 - 2\bar{b}_0)$ $16.100 \text{\AA} \quad (5\bar{b}_0)$ $10.051 \text{\AA} \quad (\bar{c} = \bar{c}_0 + \bar{S})$ $\alpha = 80.81 \quad \beta = 94.98 \quad \gamma = 138.45$
Кратчайшие расстояния Mo-Mo, $\text{\AA}$	$2.811(7); 3.220(3);$ $3.782(7)$	$2.752-2.796; 3.194-3.235;$ $3.791-3.856$
Угол Mo-Mo-Mo в зигзагах, град.	$68.97(9)$	$70.1-70.8$
Глубина нанорельефа сульфидного слоя, $\text{\AA}$	$0.421(5)$	0.404
Сдвиг слоев MoS_2 , $\text{\AA}$	по оси a : $0.880(3)$ по оси b : $0.426(4)$	0

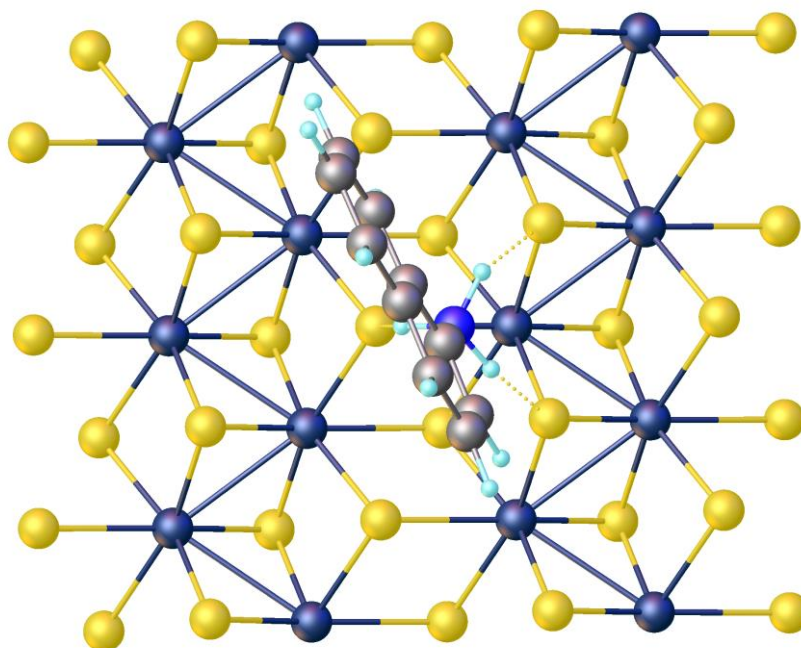


Рисунок П15. Структура $(\text{AN})_{0.20}\text{MoS}_2$, вид вдоль оси c

Таблица П7. Основные структурные параметры $(\text{AN})_{0.20}\text{MoS}_2$.

Структура	Уточнение дифрактограммы	Квантово-химический расчет
Параметры ячейки a , Å b , Å c , Å	5.713(4) 3.221(6) 13.494(2) $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	8.608 Å ($\bar{a}_0 - 2\bar{b}_0$) 16.105 Å ($5\bar{b}_0$) 13.901 Å ($\bar{c} = \bar{c}_0 + \bar{S}$) $\alpha = 80.76$ $\beta = 95.01$ $\gamma = 138.45$
Кратчайшие расстояния Мо-Мо, Å	2.814(7); 3.221(6); 3.715(8)	2.761-2.883; 3.189-3.228; 3.780-3.843
Угол Мо-Мо-Мо в зигзагах, град.	68.6(3)	70.3-71.9
Глубина нанорельефа сульфидного слоя, Å	0.411(7)	0.398
Сдвиг слоев MoS_2 , Å	по оси a : 1.213(5) по оси b : 0.652(6)	0

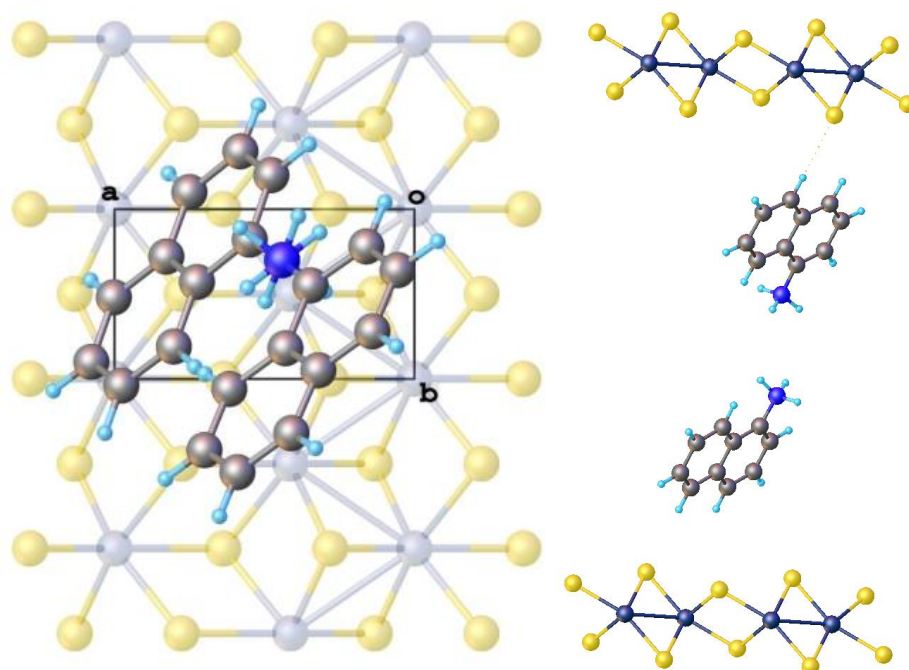


Рисунок П16. Структура $(\text{AN})_{0.40}\text{MoS}_2$, вид вдоль осей b (слева) и c (справа)

Таблица П8. Основные структурные параметры $(\text{AN})_{0.40}\text{MoS}_2$.

Структура	Уточнение дифрактограммы
Параметры ячейки $a, \text{\AA}$ $b, \text{\AA}$ $c, \text{\AA}$	$5.6886(6)$ $3.2125(4)$ $21.442(3)$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Кратчайшие расстояния Mo-Mo, $\text{\AA}$	$2.848(3); 3.213(1); 3.7416(8)$
Угол Mo-Mo-Mo в зигзагах, град.	$69.13(20)$
Глубина нанорельефа сульфидного слоя, $\text{\AA}$	$0.415(7)$
Сдвиг слоев MoS_2 , $\text{\AA}$	по оси a : 0^* по оси b : 0^*

*Корреляции в положениях слоев MoS_2 отсутствуют

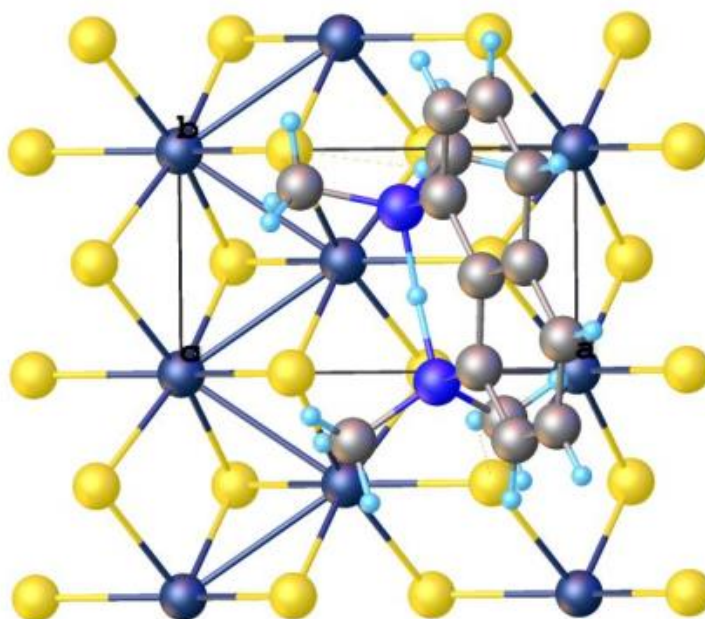


Рисунок П17. Структура $(\text{BDMAN})_{0.20}\text{MoS}_2$, вид вдоль оси c

Таблица П9. Основные структурные параметры $(\text{BDMAN})_{0.20}\text{MoS}_2$.

Структура	Уточнение дифрактограммы	Квантово-химический расчет
Параметры ячейки a , Å b , Å c , Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	5.686(2) 3.209(2) 14.264(1) $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	8.605 Å ($\bar{a}_0 - 2\bar{b}_0$) 16.045 Å ($5\bar{b}_0$) 9.918 Å ($\bar{c} = \bar{c}_0 + \bar{S}$) $\alpha = 80.76$ $\beta = 95.01$ $\gamma = 138.45$
Кратчайшие расстояния Мо-Мо, Å	2.841(7); 3.220(3); 3.7416(8)	2.76-2.78; 3.19-3.23; 3.79-3.82
Угол Мо-Мо-Мо в зигзагах, град.	68.77(15)	71.0-71.1
Глубина нанорельефа сульфидного слоя, Å	0.495(6)	0.415
Сдвиг слоев MoS_2 , Å	по оси a : 0.717(4) по оси b : 2.311(3)	0*

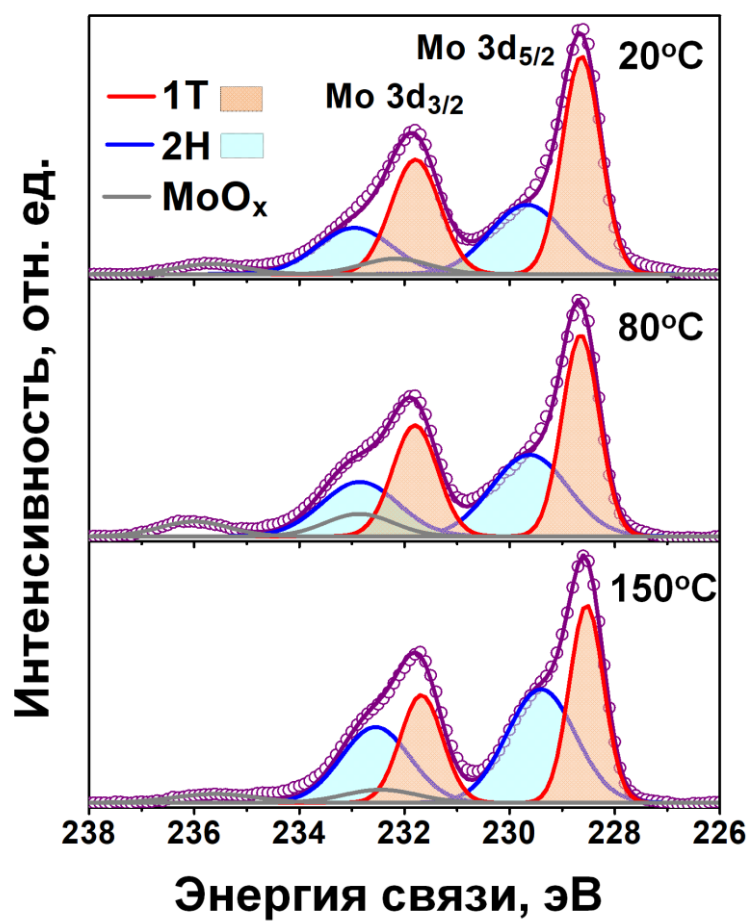


Рисунок П18. Спектр РФЭС Mo 3d слоистого соединения $(\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{Me}_3\text{N})_{0.22}\text{MoS}_2$ до и после прогрева при 80 и 150°C в течение 2ч в Ar.