

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва, 2021

Работа выполнена в лаборатории рентгеноструктурных исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Научный руководитель: Голубь Александр Семёнович

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

Официальные оппоненты:

Приходченко Пётр Валерьевич

Доктор химических наук, заведующий лабораторией пероксидных соединений и материалов на их основе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Губайдуллин Айдар Тимергалиевич

Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории дифракционных методов исследований Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова — обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Защита диссертации состоится 03 июня 2021 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 002.250.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИНЭОС РАН: ineos.ac.ru

Автореферат диссертации разослан

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.250.01

кандидат химических наук

Ольшевская В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. 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 связаны ковалентно, тогда как связь между слоями 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 моно- и малослойных частиц дисульфида молибдена, в том числе заряд-транспортные и каталитические, что делает подобные материалы перспективными для создания различных наноэлектронных устройств, высокоэффективных фото- и электрокатализаторов. 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.

Известно, что 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). Эта модификация является одним из лучших неплатиновых катализаторов процесса электрохимического получения водорода из воды. Однако в отсутствие отрицательного заряда на слоях 1T-MoS_2 переходит в значительно менее активный 2H-MoS_2 при нагревании или длительном хранении. 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. Это обусловлено отсутствием достоверных атомных моделей подобных систем, малая структурная упорядоченность которых делает невозможным выращивание монокристаллов, и, соответственно, определение их структуры методом рентгеноструктурного анализа. Упорядоченность данных соединений недостаточна и для уточнения моделей их строения по данным порошковой дифракции с использованием традиционных подходов, применяемых для

высококristаллических материалов. Это затрудняет использование расчетных методов для анализа соответствующих слоистых соединений MoS₂. 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 и изучение возможности и эффективности стабилизации в данных соединениях каталитически активной модификации MoS₂ 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 MoS₂ с органическими азотсодержащими катионами, имеющими в составе фрагменты различной химической природы;
- разработку и применение подхода к структурному анализу разупорядоченных соединений MoS₂ 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.

Научная новизна и практическая значимость работы. В работе получен ряд слоистых соединений дисульфида молибдена с органическими катионами, в том числе 6 неизвестных ранее соединений. Установлено, что все полученные соединения имеют турбостратное строение, исходя из этого, предложен новый подход к моделированию их порошковых дифрактограмм. Применение данного подхода позволило впервые установить атомную структуру 10 гетерослоистых соединений MoS₂. Разработанный подход может быть полезен при изучении других слоистых соединений.

С помощью квантовохимических расчетов впервые изучена структурообразующая роль невалентных взаимодействий MoS₂ с органическими молекулами и оценены энергии этих взаимодействий. Предложен и апробирован способ расчета энергии когезии слоев гетерослоистого соединения MoS₂. Сопоставление соответствующих величин позволило объяснить закономерности сборки соединений, для которых возможно образование фаз различного строения. Этот способ может быть использован также для прогнозирования устойчивости соединений, планируемых к получению.

Выявлена высокая электрокаталитическая активность полученных соединений в реакции выделения водорода из воды. Установлено, что ряд катализаторов на основе гетерослоистых соединений MoS₂ обладают повышенной устойчивостью к термовоздействию, значительно превосходя в этом чистый 1T-MoS₂. Эти данные представляют интерес для разработки на основе таких соединений новых катализаторов с улучшенными характеристиками.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: постановке задач, анализе литературных данных, подготовке и проведении экспериментов, проведении квантово-химических расчетов, интерпретации и обсуждении полученных данных, их обобщении, формулировке выводов работы и подготовке научных публикаций и докладов по теме исследования.

Апробация работы. Отдельные разделы диссертации были представлены на российских и международных конференциях: 14-ой Европейской конференции по порошковой рентгеновской дифракции (EPDIC-14, Орхус, Дания, 2014), 29-ом и 30-м Европейском кристаллохимическом конгрессе (ЕСМ-29, Ровинь, Хорватия, 2015 и ЕСМ-30, Базель, Швейцария, 2016), 6-ой Международной школе для молодых ученых «Интеллектуальные наноматериалы» (IWSN-2017, Ростов-на-Дону), Международной летней школе RACIRI-2019 (Светлогорск), VII, VIII и IX Национальных кристаллохимических конференциях (Суздаль, 2013, 2016, 2018), IV и VI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2014, 2016).

Публикации. По результатам работы опубликованы 8 статей в отечественных и международных журналах, рекомендованных ВАК, и 10 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 173 страницах; включает введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы, список литературы (192 источника) и приложение, содержит 90 рисунков и 24 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

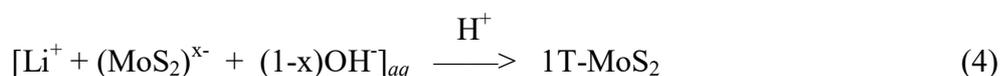
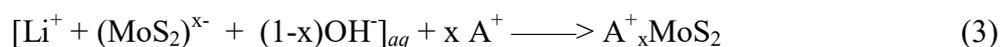
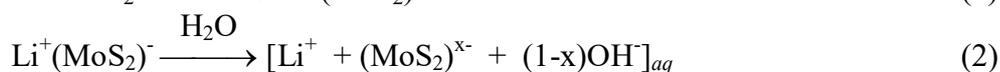
Во **введении** обоснована актуальность научного исследования и определены цели диссертационной работы.

В **литературном обзоре** рассмотрены методы синтеза и характеристики наночастиц MoS₂ и гетерослоистых соединений на его основе, проведен анализ методов моделирования порошковых дифрактограмм разупорядоченных слоистых систем, приведены области применения наносистем на основе MoS₂, особое внимание уделено использованию дисульфида молибдена в качестве катализатора электрохимического получения водорода из воды.

Глава **Обсуждение результатов** состоит из 5 разделов:

1. Получение и первичная характеристика гетерослоистых соединений MoS₂ с органическими молекулами

Для получения слоистых соединений MoS₂ с органическими катионами использовали подход, основанный на сборке частиц материала в монослоевых дисперсиях дисульфида молибдена, полученных в результате расслаивания кристаллов 2H-модификации MoS₂ в жидкой среде. Для этого синтезировали интеркаляционное соединение дисульфида молибдена с литием состава LiMoS₂ (уравнение 1). Затем подвергали его гидратации при ультразвуковой обработке и полученные дисперсии MoS₂ (уравнение 2) использовали для сборки соединений, добавляя раствор соли соответствующего органического катиона A⁺ (уравнение 3). В результате кислотного осаждения монослоевых дисперсий в отсутствие органических добавок получали наночастицы 1T-модификации MoS₂ (уравнение 4).



С помощью данного подхода были получены соединения с органическими молекулами различного строения (Рис. 1), которые различались геометрией и природой фрагментов, потенциально способных вступать в невалентные взаимодействия со слоями сульфида металла.

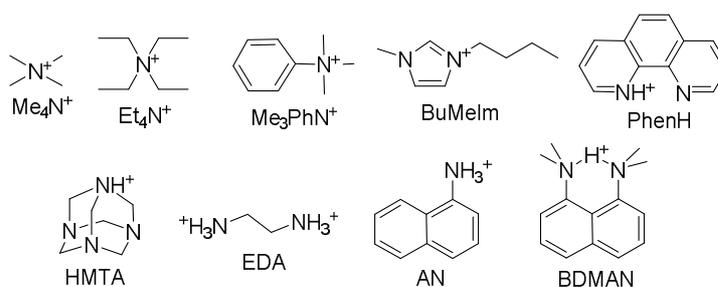


Рис. 1. Органические катионы, использованные для синтеза слоистых соединений MoS₂.

Составы полученных соединений (Таблица 1) устанавливали по данным элементного анализа, предварительно подтверждая однофазность полученных порошкообразных материалов методом порошковой рентгеновской дифракции. С молекулами AN, в зависимости от условий сборки частиц, нами наблюдалось формирование трех фаз, отличающихся содержанием гостевых молекул и межслоевым расстоянием.

Данные термогравиметрического анализа показали, что соединения устойчивы до ~150-200°C, при большей температуре начинается разложение с выходом органических молекул из межслоевого пространства.

Исследование полученных соединений методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) подтверждает регулярное чередование органических и неорганических слоев в структуре соединений (Рис. 2). Межслоевые расстояния, определенные по периодичности контраста и по Фурье-образам микроснимков, согласуются с расстояниями, полученным по данным порошковой рентгеновской дифракции. Данные ПЭМ также указывают на наличие сверхструктурных упорядочений в сульфидных слоях соединений в отличие от исходного 2H-MoS₂.

Для установления структурного типа слоев MoS₂ в соединениях были применены спектроскопия поглощения и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Спектральные данные обоих методов указывают на трансформацию структуры слоев исходного MoS₂ от 2H к 1T типу в процессе получения соединений. Кроме того, данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) свидетельствуют о протекании при нагреве слоистых соединений необратимого фазового перехода, который характерен для обратного перехода 1T-2H,

Таблица 1. Экспериментальные A_xMoS₂ и расчетные A_zMoS₂ составы соединений и межслоевые расстояния (c₀) в них

| Катион | x | z | c ₀ , Å |
|----------------------------------|------|------|--------------------|
| Me ₄ N ⁺ | 0.25 | 1/4 | 11.06 |
| Et ₄ N ⁺ | 0.16 | 1/6 | 11.17 |
| Me ₃ PhN ⁺ | 0.16 | 1/6 | 11.90 |
| BuMelm | 0.13 | 1/8 | 9.97 |
| PhenH | 0.10 | 1/10 | 9.71 |
| EDA | 0.17 | 1/6 | 9.71 |
| HMTA | 0.20 | 1/5 | 11.67 |
| BDMAN | 0.20 | 1/5 | 14.13 |
| AN (α) | 0.10 | 1/10 | 9.91 |
| AN (β) | 0.20 | 1/5 | 13.49 |
| AN(γ) | 0.40 | 2/5 | 21.45 |

причем температура этого перехода, который в чистом 1T-MoS₂ происходит при ~100°С, повышается в случае слоистых соединений на 50-70°С.

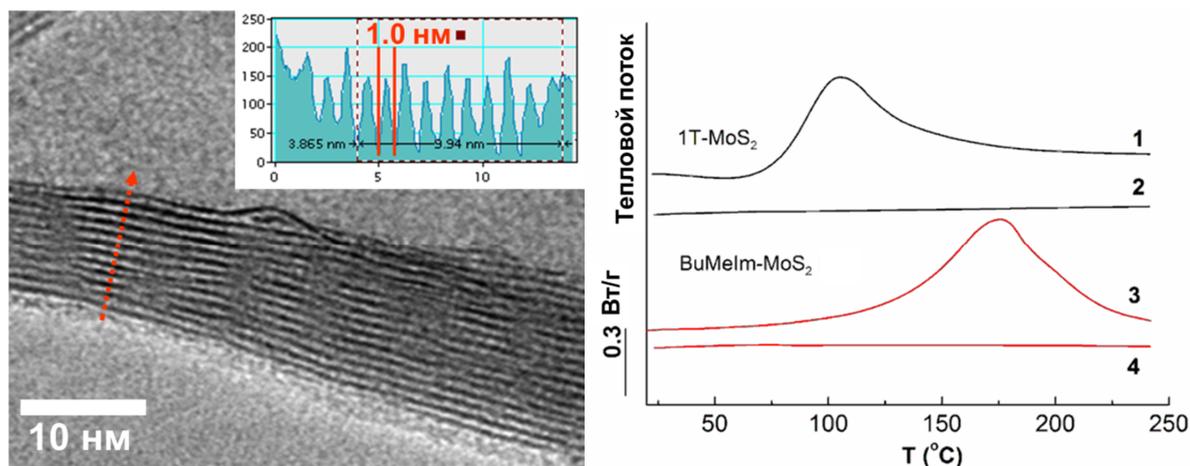


Рис. 2. Снимок ПЭМ боковой проекции частицы BuMeIm-MoS₂ (слева), на врезке показан профиль контраста по линии, пересекающей слои. Кривые ДСК (справа) для 1T-MoS₂ и BuMeIm-MoS₂, 1,3 – первичный нагрев, 2,4 – повторный нагрев.

2. Разработка метода определения атомной структуры турбостратно-разупорядоченных слоистых соединений MoS₂ по данным порошковой рентгеновской дифракции

Интерпретация дифрактограмм и выбор способа их моделирования

Дифрактограммы слоистых соединений дисульфида молибдена с органическими катионами имеют ряд схожих характерных особенностей. Наличие интенсивных отражений *00l* свидетельствует о регулярной периодичности чередования слоев MoS₂ и органических катионов, а присутствие сильно уширенных рефлексов *hk0*-зоны типично для турбостратных систем, где наложение слоев происходит с поворотами и смещениями (Рис. 3).

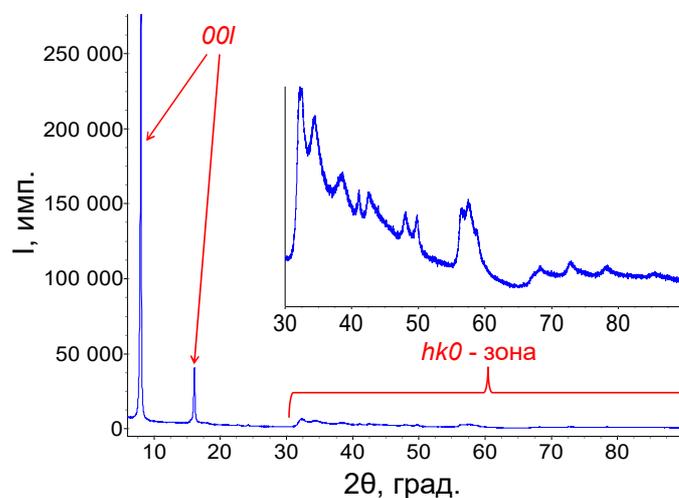


Рис. 3. Дифрактограмма (Et₄N)_{0.16}MoS₂.

Для моделирования дифрактограмм исследуемых соединений мы применили подход, использованный ранее К. Уфером с коллегами для фазового анализа дифрактограмм турбостратно-разупорядоченных глин [К. Ufer et al. // Z. Kristallogr. 2004. Vol. 219. №9. P. 519–527]. Данный подход позволяет производить ритвельдовское уточнение дифракционных картин с использованием сверхъячейки с увеличенным в

целое число раз параметром ячейки вдоль оси, перпендикулярной слоям (ось c). Для моделирования использовали сверхъячейку Уфера (пр. группа P1) с периодом $c = 15 \cdot c_0$ (где c_0 – наблюдаемое межслоевое расстояние). Периоды вдоль других осей выбирали равными параметрам периодичности структуры слоя MoS_2 , определенным при первичном индцировании в программе TOPAS ($a_0 = 5.69 \text{ \AA}$, $b_0 = 3.2 \text{ \AA}$).

Моделирование структуры слоев дисульфида молибдена

В отношении слоев MoS_2 принципиальным вопросом для построения модели является тип координации атомов Mo с серой, поскольку для MoS_2 возможна как тригонально-призматическая координация (структурный тип 2H), так и октаэдрическая (тип 1T). Сравнительное моделирование, проведенное на примере соединений с Et_4N^+ , Me_4N^+ , показало, что в модели с призматическим полиэдром Mo присутствовали существенные проблемы, в первую очередь, неправдоподобно короткие расстояния $\text{S} \cdots \text{S}$ между сближенными атомами серы.

В моделях тех же соединений с октаэдрической координацией Mo такие короткие расстояния отсутствуют, более того, с такой геометрией достигается лучшее соответствие расчетных порошковых экспериментальным. Важной особенностью уточненных моделей является образование атомами молибдена зигзагообразных цепей и гофрированность поверхности слоев, образованной атомами серы (Рис. 4). Глубина наноглубления составляет $\sim 0.5 \text{ \AA}$.

Таким образом, результаты моделирования дифрактограмм подтверждают, что в исследуемых соединениях стабилизирована именно проводящая модификация 1T- MoS_2 .

Определение положения органических катионов в межслоевом пространстве

Поиск оптимального положения катиона при решении структур осуществлялся методом симуляции отжига с использованием ограничений на расстояния $\text{S} \cdots \text{C}$;

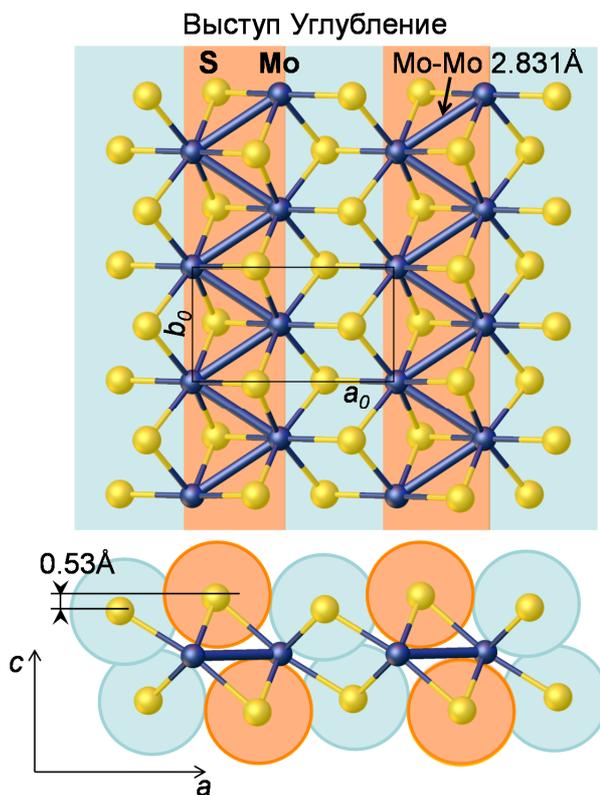


Рис. 4. Строение слоя MoS_2 в $(\text{Et}_4\text{N})_{0.16}\text{MoS}_2$ в модели с искаженной октаэдрической координацией, вид по оси c (сверху) и оси b (снизу).

полученное решение далее уточнялось методом Ритвельда. Положение органических катионов уточнялось в приближении жесткого тела за исключением соединений с катионами Me_3PhN^+ и BuMeIm , для которых была дополнительно оптимизирована конформация.

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.

Мы предположили, что возникновение дополнительных

отражений, отсутствующих в полностью турбостратной системе, может быть вызвано наличием предпочтительного положения слоев MoS_2 относительно друг друга. Такие корреляции вполне могут возникать, в частности, из-за гофрированности поверхности сульфидных слоев, которая влияет на расположение катионов относительно каждого из них, создавая тем самым условия для предпочтительной ориентации слоев в частице.

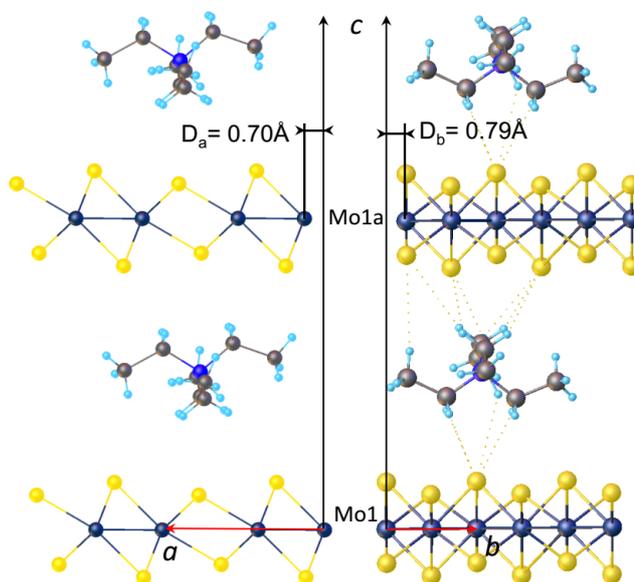


Рис. 5. Вид двухслойной модели $(\text{Et}_4\text{N})_{0.16}\text{MoS}_2$ вдоль оси b (слева) и оси a (справа).

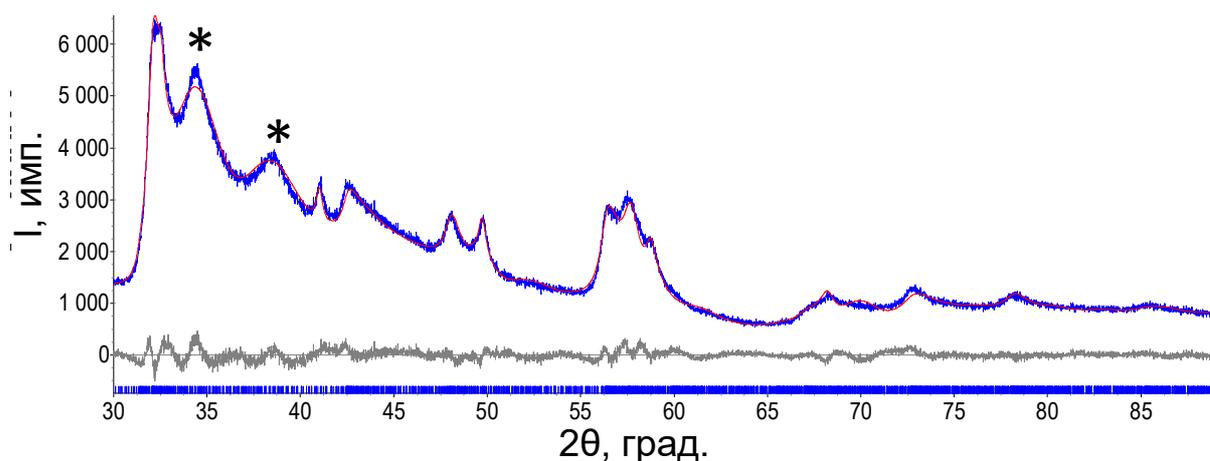


Рис. 6. Описание (красная линия) $hk0$ -зоны дифрактограммы $(\text{Et}_4\text{N})_{0.16}\text{MoS}_2$ (синяя кривая), звездочками обозначены пики, отвечающие корреляциям в положениях слоев.

Для учета корреляций была применена модель, содержащая в ячейке Уфера два слоя слоистого соединения со свободно уточняемыми параметрами их относительного сдвига (Рис. 5). Как было показано на примере $(\text{Et}_4\text{N})_{0.16}\text{MoS}_2$, использование такой

модели позволяет достоверно описать пики, которые не описываются в однослойном варианте (Рис. 6). Аналогичный подход был далее успешно использован для установления структуры соединений с другими органическими гостями.

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.

Первым этапом такого построения является размножение ячейки Уфера в направлениях a и b . Состав полученной ячейки должен отвечать формуле $A_m(\text{MoS}_2)_{2k}$ (где m и k – натуральные числа), что дает возможность подобрать значение $z = m/2k$ максимально близким к экспериментальному содержанию (x) (Таблица 1).

В соответствии с мотивом расположения катионов, оси a и b ячейки упорядоченного кристалла представляют собой линейную комбинацию векторов a_0 и b_0 исходной (экспериментальной)

ячейки. Так, например, в случае $(\text{Me}_3\text{PhN})_{0.16}\text{MoS}_2$

$\bar{a} = \bar{a}_0 - 2\bar{b}_0$, $\bar{b} = 3\bar{b}_0$ (Рис. 7). Задание систематических сдвигов слоев задавалось трансляцией вдоль оси c , построенной следующим образом: $\bar{c} = \bar{c}_0 + \bar{S}$, где \bar{S} – вектор относительного сдвига слоев.

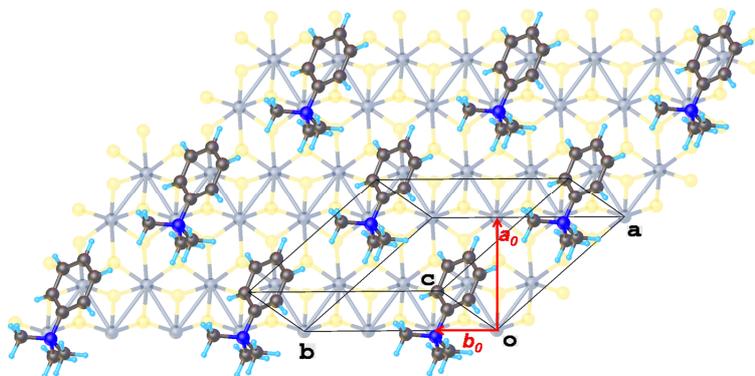


Рис. 7. Модель упорядоченного кристалла $(\text{Me}_3\text{PhN})_{0.16}\text{MoS}_2$, вид вдоль оси c_0 (перпендикулярно плоскости слоя MoS_2). Красным цветом отображены оси a_0 и b_0 .

Квантовохимические расчеты с использованием моделей упорядоченных кристаллов

Для оптимизации геометрии полученных структурных моделей были проведены квантовохимические расчеты методом теории функционала плотности (DFT) в программе VASP. В расчетных структурах сохранилась октаэдрическая координация атомов Mo и геометрия 1T-модификации MoS_2 , а положения катионов остались близкими к найденным по моделированию дифрактограмм.

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

взаимодействиям в кристалле, и оценивали их энергии в рамках корреляции Эспинозы-Молинса-Лекомта [E. Espinosa et al. // Chem. Phys. Letts. 1998. Vol. 285. P. 170].

Во всех изученных соединениях были обнаружены КТ для связей, формирующих цепочки атомов Мо. Оценка энергии связи Мо-Мо в этих цепочках, дает величину 16-19 ккал/моль. Следует отметить, что в исходном 2H-MoS₂ такие взаимодействия отсутствуют, это 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.

3. Структура полученных соединений, невалентные взаимодействия органических молекул со слоями MoS₂

При анализе пространственного строения соединений особое внимание было 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 и оценить энергии этих взаимодействий.

Соединения с катионами алкил(арил)аммония

Полученные структурные данные указывают, что катионы Me₄N⁺ и Et₄N⁺ располагаются над областями поверхности сульфидного слоя, находящимися между зигзагами атомов молибдена, то есть в углублениях нанорельефа, образуемого атомами серы (Рис. 8). Для соединения с катионами Et₄N⁺ было установлено, что органические молекулы участвуют во взаимодействиях двух типов: водородных связях CH^{δ+}⋯S^{δ-} с сульфидными слоями и H^{δ+}⋯N^{δ-} контактах друг с другом. Типичное значение энергий CH^{δ+}⋯S^{δ-} взаимодействий составляет 1-2 ккал/моль, а суммарная энергия этих взаимодействий равна 18.0 ккал/моль Et₄N⁺.

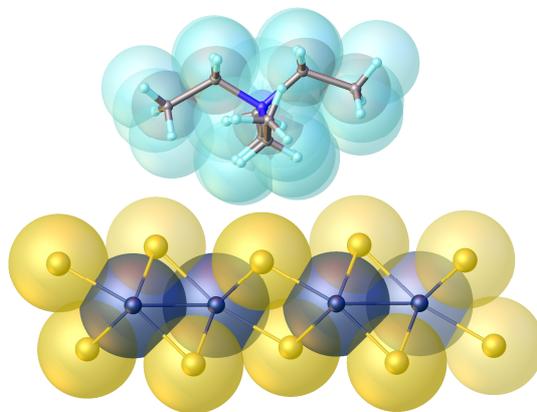


Рис. 8. Положение катионов Et₄N⁺ на поверхности слоя MoS₂.

Описанная выше тенденция к локализации алкильных заместителей в наноглублениях наблюдается и в случае аммонийных катионов, имеющих, наряду с алкильными, заместители иной природы. В уточненной модели соединения с катионами Me₃PhN⁺ фенильный заместитель расположен перпендикулярно наноглублениям, проходящими 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 рельефу сульфидных слоев.

Анализ результатов квантовохимических расчетов показал, что между катионом Me_3PhN^+ и сульфидными слоями реализуется 14 невалентных взаимодействий с суммарной энергией 11.6 ккал/моль. Среди связывающих взаимодействий органических катионов со слоями MoS_2 преобладают взаимодействия $\text{CH}\cdots\text{S}$, в которых участвует в том числе и фенильный заместитель. На него приходится почти половина суммарной энергии взаимодействия между органическим и неорганическим компонентами (4.7 ккал/моль). Учитывая возможность свободного вращения фенильного заместителя вокруг связи $\text{C}-\text{N}$, можно заключить, что образование им $\text{CH}\cdots\text{S}$ контактов более выгодно с энергетической точки зрения, чем контактов $\pi\cdots\text{S}$ ($\text{C}\cdots\text{S}$), что и определяет его расположение в межслоевом пространстве.

Соединения с катионами, содержащими гетероциклический фрагмент

BuMeIm-MoS₂. В данном катионе, как и в описанном выше Me_3PhN^+ , алкильные фрагменты сочетаются с ароматическим, однако их взаимоположение существенно отличается от предыдущего случая, поскольку атомы азота имеют другую электронную конфигурацию (sp^2 вместо sp^3) и входят в состав ароматического цикла.

Установлено, что молекула BuMeIm в слоистом соединении уплощена по сравнению с типичной конформацией BuMeIm в структурах, представленных в Кембриджской базе структурных данных. На сульфидной поверхности молекула вытянута вдоль углублений, а алкильные заместители в имидазольном цикле (Me и Bu) встраиваются в эти углубления, как видно из рис. 9.

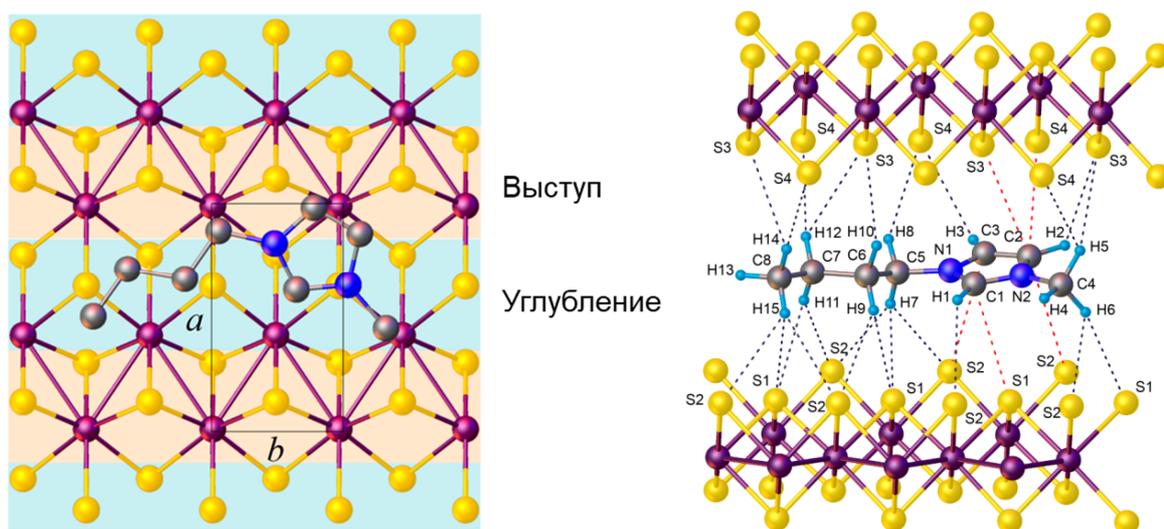


Рис. 9. Структура BuMeIm-MoS₂, вид вдоль оси *c* (слева) и взаимодействия BuMeIm со слоями MoS₂ (справа). Красным цветом обозначены контакты $\pi\cdots\text{S}$, синим — $\text{CH}\cdots\text{S}$.

Анализ РЭП показал, что молекула BuMeIm образует 32 невалентных взаимодействия со слоями MoS₂, суммарная энергия которых составляет 22.4 ккал/моль. При этом 7 контактов обусловлены участием в связывании π-системы имидазола (Рис. 9), их суммарная энергия равна 4.3 ккал/моль. Остальные контакты отвечают CH...S взаимодействиям.

PhenH-MoS₂. В слоистом соединении дисульфида молибдена 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. Стабилизация PhenH

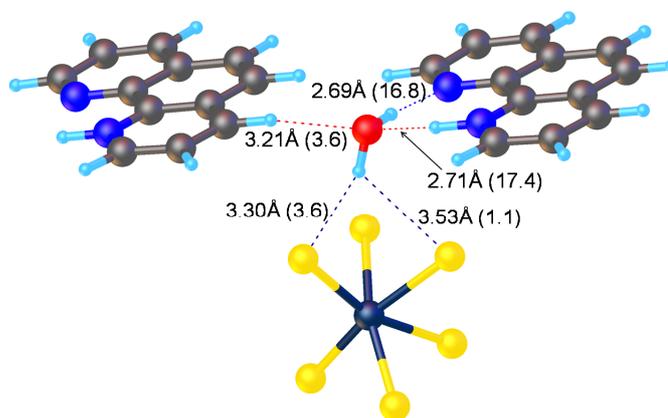


Рис. 10. Связывающие взаимодействия молекулы H₂O в PhenH·H₂O-MoS₂. В скобках приведены энергии взаимодействий в ккал/моль.

может осуществляться за счет образования водородных связей с молекулой воды, что является распространенной ситуацией в молекулярных кристаллах с участием PhenH.

В результате моделирования дифрактограммы и квантовохимического расчета была получена структура, в которой Phen практически полностью лежит над/под выступами из атомов серы соседних слоев MoS₂, а угол между плоскостями фенантролина и сульфидного слоя составляет 9°. Надо отметить, что именно такое положение молекул обеспечивает наилучшие возможности для образования π...S взаимодействий ароматической системы Phen с сульфидными слоями.

Вода образует водородные связи с обоими атомами азота PhenH, предоставляя в одном случае неподеленную электронную пару кислорода, а в другом атом водорода (Рис. 10). Эти связи (NH...O и OH...N) особенно

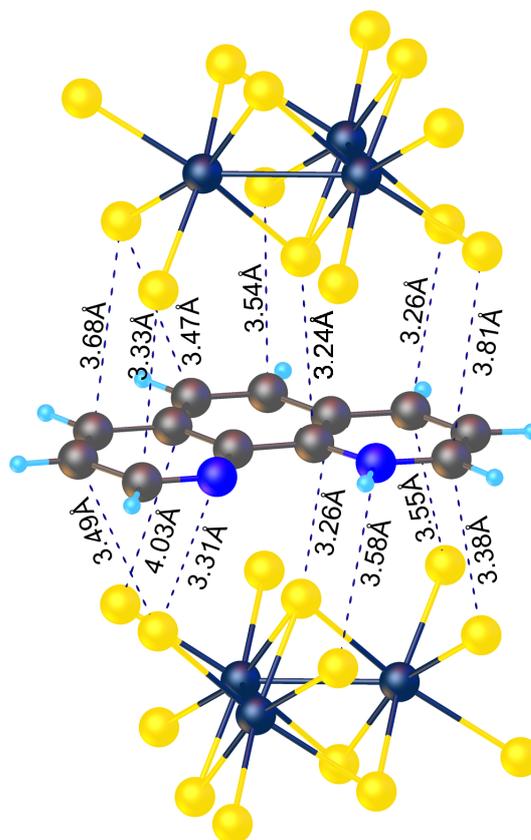


Рис. 11. π...S взаимодействия в PhenH·H₂O-MoS₂.

прочны, их суммарная энергия составила ~34 ккал/моль.

Группа связывающих $\pi \cdots S$ взаимодействий ароматической системы PhenH с сульфидными слоями (Рис. 11) характеризуется меньшей суммарной энергией (~14 ккал/моль), однако они вносят основной вклад в связывание катионов со слоями MoS_2 и, по-видимому, обуславливают параллельное расположение молекул относительно плоскости слоев сульфида и их расположение над выступами нанорельефа.

Соединения с алифатическими протонированными аминами

НМТА- MoS_2 . В соединении с протонированными по одному атому азота молекулами гексаметилентетрамина возможно образование водородных связей как между соседними молекулами ($NH \cdots N$), так и между молекулой и слоем ($NH \cdots S$), что невозможно различить по дифракционным данным.

Квантовохимический расчет показал, что модель со связью $NH \cdots S$ (Рис. 12) более выгодна, разница в энергии с альтернативной моделью значительна и составляет 10.4 ккал в расчете на 1 катион. В этой модели катионы локализуются в наноглублениях, взаимодействуя с атомами серы как посредством связи $NH \cdots S$, так и формируя $CH \cdots S$ контакты (Рис. 12). Энергия водородной связи $NH \cdots S$ составляет

11.4 ккал/моль, а суммарная энергия $CH \cdots S$ взаимодействий достигает 10.8 ккал/моль, то есть их энергетические вклады в стабилизацию данной структуры сопоставимы.

EDA- MoS_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 .

Наибольший вклад во взаимодействие органических катионов с сульфидными слоями ожидаемо вносят водородные связи между катионными аммонийными группами молекул и отрицательно заряженными сульфидными слоями. Для каждого катиона выявлено 6 КТ, отвечающих взаимодействиям $NH \cdots S$, их суммарная энергия достигает ~26 ккал/моль EDA, а средняя энергия составляет 4.3 ккал/моль, что

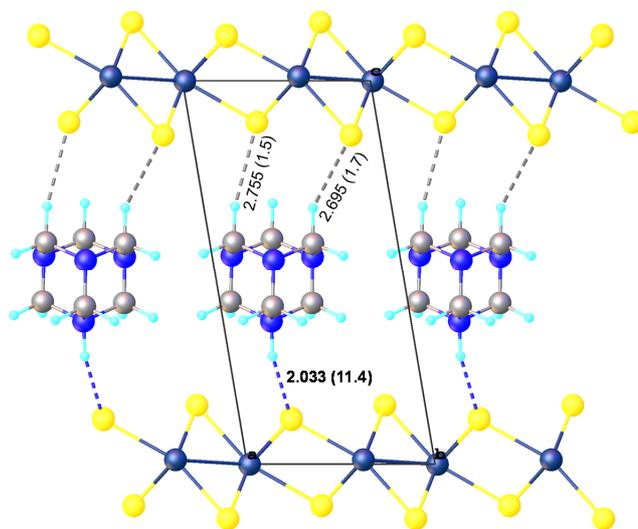


Рис. 12. Наиболее прочные невалентные взаимодействия в НМТА- MoS_2 . Приведены расстояния $H \cdots S$ в Å и энергии взаимодействий (в скобках, ккал/моль).

сопоставимо с энергией взаимодействия органических аминов с сероводородом [H.S. Biswal, S. Wategaonkar // J. Phys. Chem. A. 2009. Vol. 113. №46. P. 12763–12773.]. Помимо водородных связей, в структуре также наблюдается формирование $\text{CH}\cdots\text{S}$ взаимодействий с суммарной энергией 6.7 ккал/моль EDA.

Таким образом, в изученных нами соединениях MoS_2 с алкиламмонийными 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.

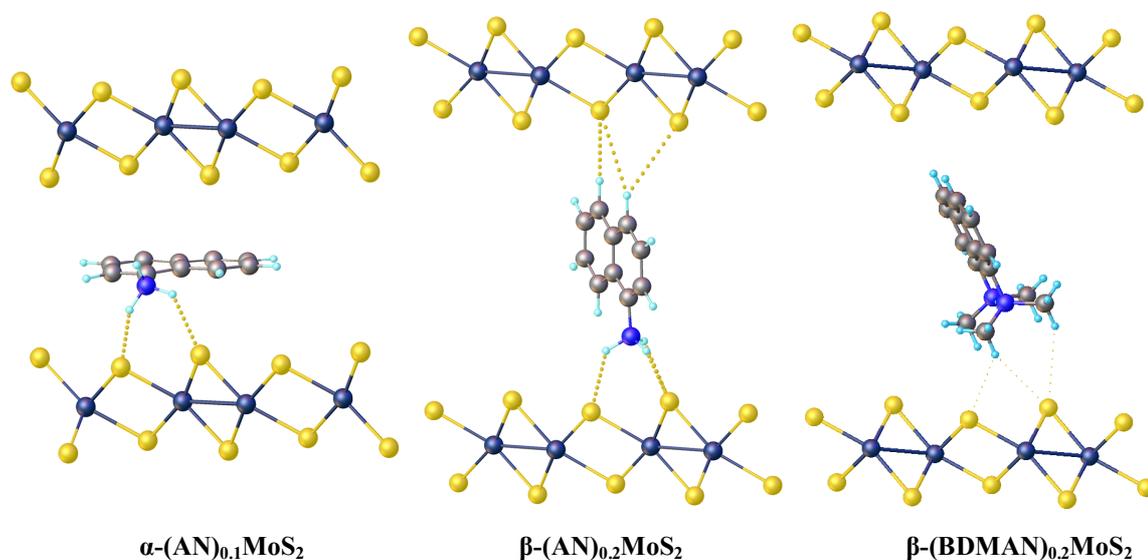
Соединения с ароматическими протонированными аминами

В данном разделе обсуждаются особенности структуры соединений MoS_2 с протонированными ароматическими аминами: BDMAN и AN. В зависимости от условий синтеза (pH и концентрации амина), для AN наблюдалось образование трех структур (α , β , γ) с различным содержанием органического гостя и межслоевым расстоянием. В случае же BDMAN, независимо от концентрации и в широком интервале pH образуется только β -фаза, причем это соединение отличается относительно высокой упорядоченностью.

В α -(AN)_{0.1}MoS₂ ароматический нафталиновый фрагмент расположен перпендикулярно выступам на поверхности слоев MoS₂, что не благоприятствует образованию $\pi\cdots\text{S}$ взаимодействий. Небольшой наклон молекулы AN в межслоевом пространстве (Рис. 13) позволяет NH₃-группе образовывать две достаточно прочные водородные связи с атомами серы с расстоянием N \cdots S, равным 3.135 и 3.328 Å. В β -фазе, где NH₃-группы катионов расположены над центром треугольника из атомов серы, также наблюдается образование водородных связей NH \cdots S с расстоянием N \cdots S в диапазоне 3.127-3.280 Å (Рис. 13). В γ -(AN)_{0.4}MoS₂ органические молекулы образуют двухслойную упаковку с небольшим наклоном катионов AN, однако установить точный мотив их связывания с сульфидными слоями не удалось.

Несмотря на наличие протонированного атома азота, молекула BDMAN не образует водородных связей NH \cdots S, так как NH-группа участвует в прочной внутримолекулярной NH \cdots N связи. Как и в соединениях с четвертичными аммонийными катионами, в BDMAN-MoS₂ наблюдается образование множества CH \cdots S контактов метильными фрагментами, кроме того, такие взаимодействия также формируют атомы водорода при 4 и 5 атоме углерода ароматического фрагмента. Именно CH \cdots 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 СН-групп нафталинового фрагмента в образовании невалентных взаимодействий с серой.



α -(AN)_{0.1}MoS₂ β -(AN)_{0.2}MoS₂ β -(BDMAN)_{0.2}MoS₂
Рис. 13. Строение соединений AN-MoS₂ и BDMAN-MoS₂, определенное по моделированию профиля соответствующих порошковых дифрактограмм.

Закономерности структурообразования слоистых соединений MoS₂ с органическими катионами

Сопоставление данных о строении изученных соединений показывает, что наноразмерная гофрировка поверхности сульфидных слоев, характерная для 1Т-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 СН \cdots S взаимодействий. 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 NH \cdots S имеют схожий мотив связывания, более того, расположение катионного центра над углублениями способствует сближению фрагментов катионов и отрицательно заряженных 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 СН \cdots 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 Et_4N^+ средняя энергия взаимодействий меньше, она равна 1 ккал, и это наибольшая величина для катионов с зарядом +1. Наличие ароматических фрагментов (соединения с Me_3PhN^+ 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 слой MoS_2 , 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 $\pi\cdots\text{S}$. Стоит отметить, что и в молекулярных кристаллах этот тип взаимодействий также встречается достаточно редко. Образование коротких контактов $\pi\cdots\text{S}$ 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 $\pi\cdots\text{S}$ взаимодействий более выгодным.

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.

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 (Рис. 14).

Величина E_c принималась равной минимальной энергии, необходимой для разделения слоев в гетероструктуре на расстояние 40\AA :

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

где E_0 и $E_{40,i}$ – энергии периодической архитектуры и ее i -ой разделенной 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 α -(AN) $_{0.1}$ MoS $_2$. Кроме того, нами была задана гипотетическая структура β -(AN) $_{0.2}$ MoS $_2$, в которой половина молекул AN не протонирована ((AN) $_{0.1}$ (AN $_d$) $_{0.1}$ MoS $_2$), а также структура β -(AN) $_{0.1}$ MoS $_2$, в которой содержание молекул AN в два раза меньше экспериментального.

Таблица 2. Значения E_c соединений различного состава (ккал/10 моль MoS $_2$).

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

* символом “d” обозначены непротонированные молекулы

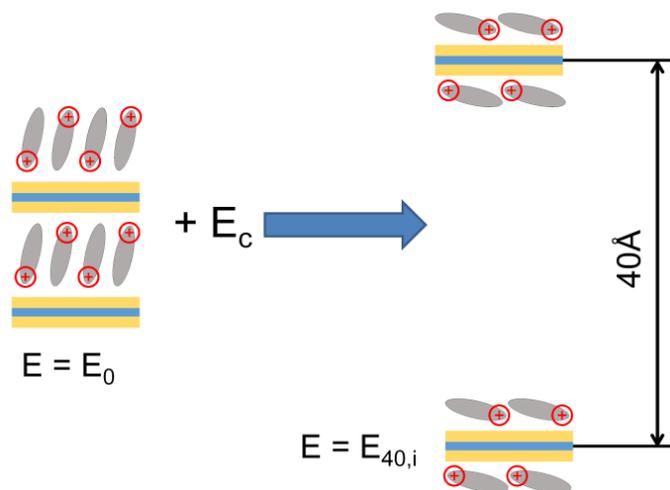
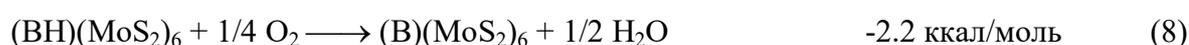
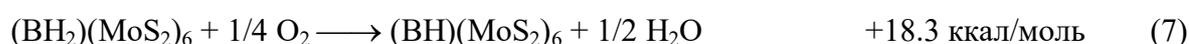
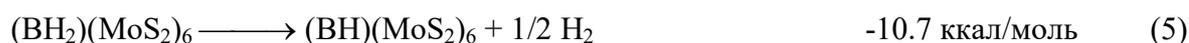


Рис. 14. Способ расчета энергии когезии.

Таблица 2), можно заключить, что Исходя из полученных результатов расчетов (наибольшая E_c в этой серии достигается в случае слоистого соединения с BDMAN (β -фаза). В соединениях MoS_2 с AN энергия когезии заметно ниже, причем в α -(AN) $_{0.1}$ MoS $_2$ она немного выше, чем в β -(AN) $_{0.2}$ 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 β -(AN) $_{0.2}$ MoS $_2$, тогда как α -(AN) $_{0.1}$ MoS $_2$ формируется только при уменьшении содержания AN в реакционной смеси.

Дегидрирование EDA-MoS₂

Данный процесс может влиять на стабильность соединений с протонированными формами гостевых молекул, вызывая уменьшение заряда катионного органического слоя и одновременное уменьшение отрицательного заряда на слоях MoS₂. Процесс моделировали на примере соединения с катионами EDA, находящимися в дипротонированной форме (BH₂²⁺). 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.



Как видно из расчетных величин тепловых эффектов реакций, обе стадии самопроизвольного депротонирования в отсутствие кислорода энергетически невыгодны. В случае участия кислорода, частичное депротонирование (реакция 7) может протекать, но полная разрядка слоев также остается невыгодной.

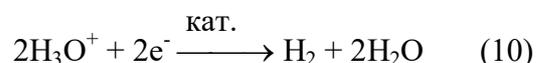
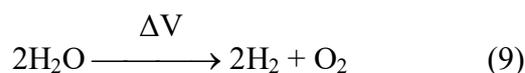
Оценка энергии дегидратации в PhenH·H₂O-MoS₂

Для прояснения роли воды в стабилизации архитектуры с PhenH мы провели оценку энтальпии дегидратации (ΔH) катиона PhenH·H₂O в этой системе, а также в молекулярных кристаллах Phen·H₂O и (PhenH·H₂O)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 (в газообразном виде).

Установлено, что дегидратация слоистого соединения PhenH·H₂O-MoS₂ энергетически невыгодна ($\Delta H = 16.0$ ккал/моль H₂O), близкие значения ΔH получены и для молекулярных кристаллов, которые известны способностью образования устойчивых гидратов в водных средах, что подтверждает устойчивость гетерослоистой архитектуры с гидратированным PhenH.

5. Изучение электрокаталитических свойств

Для изучения электрокаталитической активности материалов в реакции выделения водорода (уравнение 9) использовали трехэлектродную электрохимическую



ячейку, содержащую 0.5M H₂SO₄ в качестве электролита. Изучаемый катодный процесс

описывается уравнением 10. Катализаторы наносили на катод, который представлял собой пластину из “графитовой бумаги”, содержащей газодиффузионные слои из углеродных волокон на подложке из политетрафторэтилена.

Для определения фазовой стабильности соединений MoS_2 в сернокислотном электролите контрольные образцы соединений выдерживались в $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, при этом периодически отбирали пробы для определения фазового состава рентгенодифракционным методом. Дифракционные данные, иллюстрирующие фазовую стабильность соединений, приведены на рис. 15. 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 1T-MoS_2 (например, Et_4N^+). Среди использованных соединений, этот процесс особенно быстро идет в случае EDA, который полностью покидает межслоевое пространство менее чем за 1 ч.

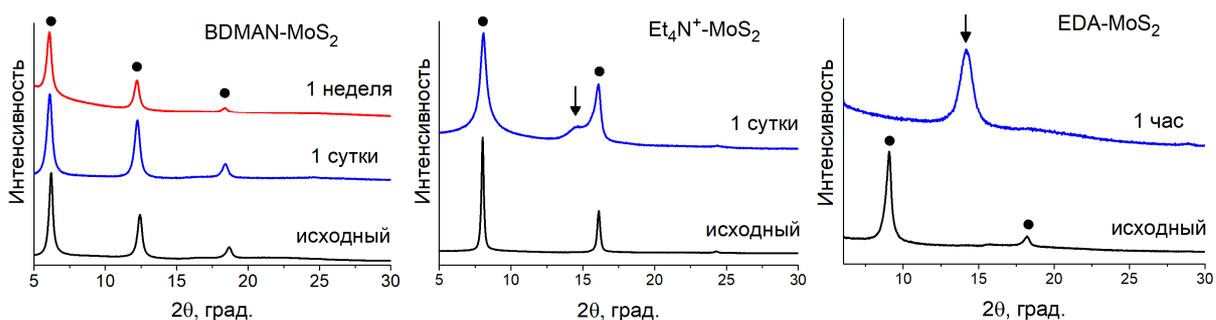


Рис. 15. Дифрактограммы слоистых соединений MoS_2 после выдержки в $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$. Кружками отмечены рефлексы слоистого соединения, стрелками - рефлексы неинтеркалированного MoS_2 .

Активность катализаторов 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 значения коэффициентов A (мВ/декаду), а также значения перенапряжений, необходимых для получения плотности тока силой 10 mA/cm^2 (V_{10}).

Для испытаний была использована серия гетерослоистых соединений 1T-MoS_2 , перечисленных в табл. 3. Для сравнения были измерены также каталитические свойства кристаллического дисульфида молибдена (2H-MoS_2) и наночастиц 1T-MoS_2 двух типов: полученных действием кислоты на монослоевую дисперсию LiMoS_2 *ex situ* и затем нанесенных на электрод, и полученных разложением слоистого сольвата MoS_2 с катионами лития $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$ (данная фаза образуется при высушивании монослоевой дисперсии) непосредственно в электрохимической ячейке.

Измерения показали, что активность 2H-MoS₂ невелика, тогда как 1T-модификация MoS₂, проявляет высокую активность, для обоих катализаторов этого типа наклон кривых Тафеля (А) составляет 72-76 мВ/декаду. 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). Наибольшую активность проявили соединения с небольшими алкиламмонийными катионами (EDA, Et₄N⁺ и BuMeIm).

| Таблица 3. Электрокаталитическая активность MoS ₂ и 2D-архитектур на его основе. | | | |
|---|---|--------------|----------------------|
| Катализатор | Стаб. в H ₂ SO ₄ ^a | А, мВ/декаду | V ₁₀ , мВ |
| 2H-MoS ₂ | I | 165 | 745 |
| 1T-MoS ₂ (in situ) | I | 72 | 352 |
| 1T-MoS ₂ (ex situ) | I | 76 | 371 |
| (EDA) _{0.16} MoS ₂ | II | 73 | 354 |
| (Et ₄ N) _{0.17} MoS ₂ | II | 70 | 355 |
| (BuMeIm) _{0.13} MoS ₂ | II | 62 | 362 |
| (PhenH) _{0.1} MoS ₂ | I | 64 | 383 |
| (BDMAN) _{0.2} MoS ₂ | I | 69 | 388 |
| (C ₁₆ H ₃₇ Me ₃ N) _{0.22} MoS ₂ ^b | I | 75 | 385 |

^a I – фазовый состав в электролите (0.5M H₂SO₄) не меняется,

II – в электролите гость постепенно выходит из межслоевого пространства.

^b Соединение с катионом цетилтриметиламмония получено методом монослоевого диспергирования [A.S. Golub et al. // Solid State Ionics. 2000. Vol. 128. № 1–4. P. 151–160].

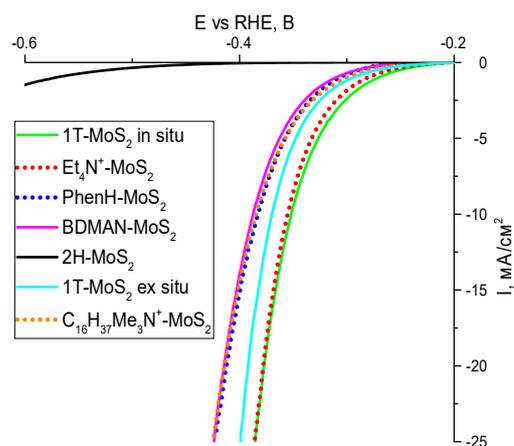


Рис. 16. Поляризационные кривые для 2D-архитектур и наночастиц MoS₂.

Различия в каталитической активности изученных соединений можно объяснить разной долей активных центров 1T-MoS₂, которая может уменьшаться (i) за счет частичной деактивации прочно связанными 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. Как было упомянуто ранее, данные ДСК указывают на повышение температурной стабильности 1T-модификации в слоистых соединениях по сравнению с чистым 1T-MoS₂. 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 рис. 17, нестабилизированный 1Т-MoS₂ (*in situ*), имеющий наибольшую исходную активность, после 2 часов прогрева становится наименее активным в сравнении с остальными катализаторами. 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 ч значительно превышает активность 1Т-MoS₂

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.

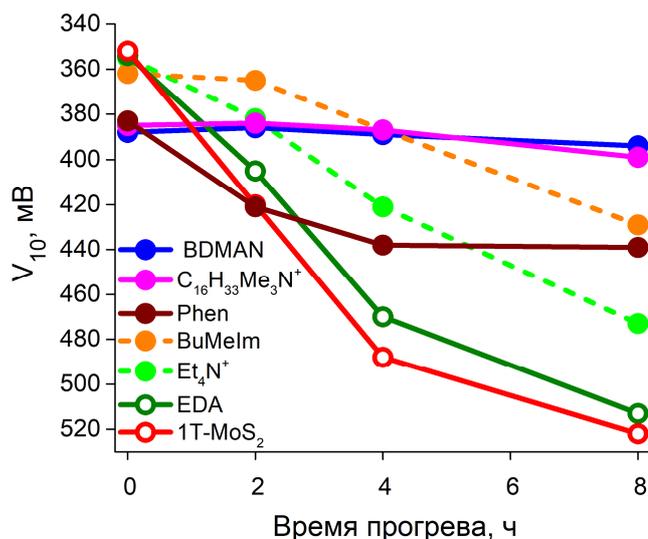


Рис. 17. Зависимость V₁₀ от времени прогрева.

Об увеличении термической устойчивости 1Т-модификации в слоистых соединениях по сравнению с чистым 1Т-MoS₂ явно свидетельствует изменение спектров РФЭС Mo 3d (Рис. 18): прогрев чистого 1Т-MoS₂ при 80°С в течение 2 ч понижает долю 1Т-формы в его поверхностных слоях в 10 раз (с 75% до 8%), тогда как аналогичная обработка соединения с PhenH оставляет в слоях ~2/3 (35%) от начального содержания этой формы (55%). Еще более устойчивы соединения с BuMeIm и C₁₆H₃₇Me₃N⁺, их прогрев при 80°С 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% ($C_{16}H_{37}Me_3N^+$).

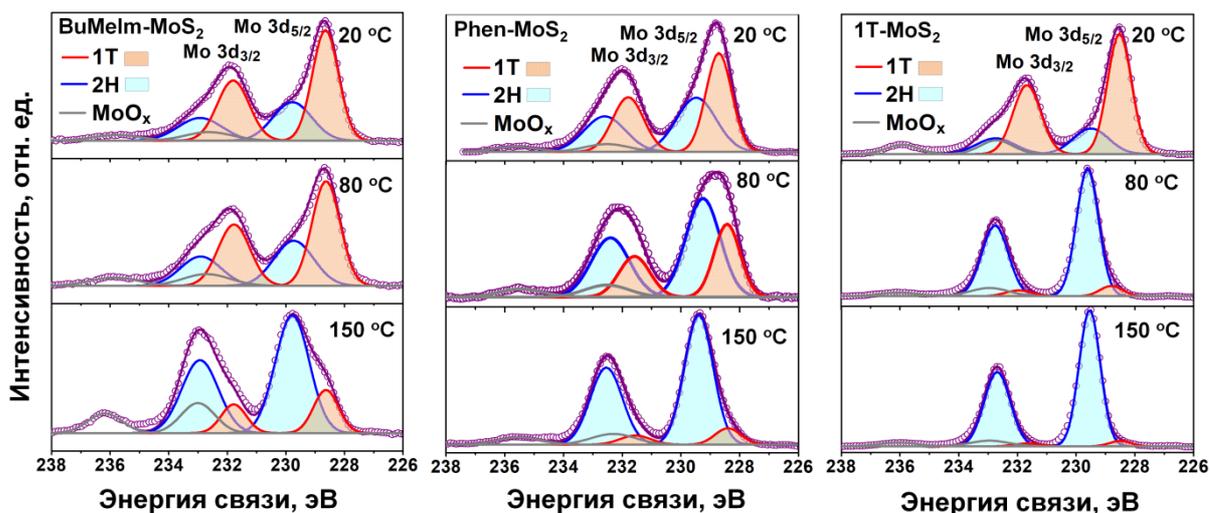


Рис. 18. Спектры РФЭС Mo 3d слоистых соединений с BuMeIm и PhenH и неинтеркалированных наночастиц MoS₂ до и после прогрева при 80 и 150°C в течение 2ч в Ar.

В экспериментальной части диссертации приведены использованные в работе реактивы и оборудование, условия синтеза слоистых соединений, метод моделирования их дифрактограмм, методики квантовохимических расчетов и электрохимических измерений.

В приложении диссертации приведены дифрактограммы, основные структурные характеристики и иллюстрации строения полученных соединений.

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 MoS₂.

3. Установлено, что в слоях MoS₂ 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 MoS₂.

4. С помощью квантовохимических расчетов и анализа расчетного распределения электронной плотности в рамках теории Бейдера впервые выявлены и охарактеризованы невалентные взаимодействия слоев 1T-MoS₂ с органическими молекулами различной природы и на основании оценки энергии этих взаимодействий (CH \cdots S, $\pi\cdots$ S, NH \cdots S) установлена их иерархия в изученных слоистых соединениях.

5. Разработан расчетный подход к оценке энергии когезии органо-неорганических слоев в слоистом соединении MoS₂, позволяющий судить об энергетической выгоды 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 MoS₂ с органическими катионами и нанодисперсного 1T-MoS₂ в реакции выделения водорода из воды показало, что слоистые системы проявляют в этой реакции высокую активность, сопоставимую с активностью чистого 1T-MoS₂, при этом они демонстрируют значительно более высокую устойчивость характеристик к термовоздействию, что подтверждает стабилизацию в соединениях 1T-модификации дисульфида молибдена.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. A.S. Goloveshkin, I.S. Bushmarinov, N.D. Lenenko, M.I. Buzin, A.S. Golub, M.Yu. Antipin. Structural Properties and Phase Transition of Exfoliated-Restacked Molybdenum Disulfide // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – Vol. 117. – P. 8509–8515.
2. A.S. Goloveshkin, N.D. Lenenko, V.I. Zaikovskii, A.S. Golub, A.A. Korlyukov, I.S. Bushmarinov. Ridges and valleys on charged 1T-MoS₂ sheets guiding the packing of organic cations // *RSC Adv.* – 2015. – Vol. 5. – P. 19206–19212.
3. A.S. Goloveshkin, I.S. Bushmarinov, A.A. Korlyukov, M.I. Buzin, V.I. Zaikovskii, N.D. Lenenko, A.S. Golub. Stabilization of 1T-MoS₂ sheets by imidazolium molecules in self-assembling hetero-layered nanocrystals // *Langmuir.* – 2015. – Vol. 31. P. – 8953–8960.
4. I.S. Bushmarinov, A.S. Goloveshkin, N.D. Lenenko, V.I. Zaikovskii, A.A. Korlyukov, A.S. Golub, I.L. Eremenko. The electrostatic origin of stabilization in MoS₂-organic nanocrystals // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2016. – Vol. 7. – P. 5162–5167.
5. А.С. Головешкин, И.С. Бушмаринов, А.А. Корлюков, Н.Д. Лененко, А.С. Голубь, И.Л. Еременко. Атомное строение и связывающие взаимодействия в слоистом соединении дисульфида молибдена с катионами триметилфениламмония // *Журн. неорг. химии.* – 2017. – Т. 62. – №6. – С. 743-750.
6. I.E. Ushakov, A.S. Goloveshkin, N.D. Lenenko, M.G. Ezernitskaya, A.A. Korlyukov, V.I. Zaikovskii, A.S. Golub. Hydrogen Bond-Driven Self-Assembly between Single-Layer MoS₂ and Alkyldiamine Molecules // *Cryst. Growth Des.* – 2018. – Vol. 18. – P. 5116-5123.

7. A.S. Goloveshkin, N.D. Lenenko, A.A. Korlyukov, A.S. Golub. Probing Hydrogen Bonding Properties of Negatively Charged MoS₂ Monolayer by PXRD and DFT Calculations // ACS Omega. – 2020. – Vol. 5. – №9. – P. 4603–4610.
8. A.S. Goloveshkin, N.D. Lenenko, A.V. Naumkin, A. Yu. Pereyaslavtsev, A.V. Grigorieva, A.V. Shapovalov, V.N. Talanova, A.V. Polezhaev, V.I. Zaikovskii, V.V. Novikov, A.A. Korlyukov, A.S. Golub. Enhancement of 1T-MoS₂ Superambient Temperature Stability and Hydrogen Evolution Performance by Intercalating a Phenanthroline Monolayer // ChemNanoMat. – 2021. – doi: 10.1002/cnma.202000586.

Тезисы докладов

1. А.С. Головешкин, И.С. Бушмаринов, Н.Д. Лененко, А.С. Голубь. Процессы структурирования в нанодисперсном дисульфиде молибдена, полученном методом монослоевого диспергирования // VII Национальная кристаллохимическая конференция. – 17–21 июня 2013 г. – Россия, Суздаль. – Сборник тезисов. – С. 87.
2. А.С. Головешкин, А.А. Корлюков, И.С. Бушмаринов, А.С. Голубь. Синтез и структура интеркаляционных соединений дисульфида молибдена // IV конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. – 15-18 апреля 2014. – Россия, Москва. – Сборник тезисов. – С. 41-42.
3. A.S. Goloveshkin, A.S. Golub, I.S. Bushmarinov. Structural studies of MoS₂-based intercalates with organic cations // 14 European powder diffraction conference. – 15-18 June 2014. – Aarhus, Denmark. – Book of Abstracts. – P. 133.
4. A.S. Goloveshkin, A.A. Korlyukov, N.D. Lenenko, A.S. Golub, I.S. Bushmarinov. Structural studies of MoS₂ intercalation compounds with aromatic molecules // 29th European Crystallographic Meeting. – 23-28 August 2015. – Rovinj, Croatia. – Book of Abstracts. – P. MS23-P12.
5. А.С. Головешкин, А.А. Корлюков, Н.Д. Лененко, А.С. Голубь, И.С. Бушмаринов. Определение атомной структуры разупорядоченных слоистых соединений на основе дисульфида молибдена методом порошковой рентгеновской дифракции // VI конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. – 12-15 апреля 2016. – Россия, Москва. – Сборник тезисов. – С. 55-56.
6. А.С. Головешкин, И.С. Бушмаринов, А.А. Корлюков, Н.Д. Лененко, А.С. Голубь. Новый подход к определению атомной структуры слоистых соединений дисульфида молибдена с органическими молекулами методом порошковой рентгеновской дифракции // VIII Национальная кристаллохимическая конференция. – 29 мая - 3 июня 2016. – Россия, Суздаль. – Сборник тезисов. – С. 42.
7. A.S. Goloveshkin, A.A. Korlyukov, N.D. Lenenko, A.S. Golub, I.S. Bushmarinov. Structure determination and charge density analysis of nanostructured, disordered MoS₂-based layered compounds with organic cations // 30th European Crystallographic Meeting. – 28 August - 1 September 2016. – Basel, Switzerland. – Book of abstracts. – P. s402.
8. A.S. Goloveshkin, A.A. Korlyukov, N.D. Lenenko, A.S. Golub. Structural characterization of turbostratically disordered MoS₂-based heterolayered architectures with aromatic molecules // The 6th international school for young researchers “Smart materials”. – 11-15 September 2017. – Rostov-on-Don, Russia. – Book of abstracts. – P. 23.
9. А.С. Головешкин, А.А. Корлюков, Н.Д. Лененко, А.С. Голубь. Роль водородных связей в формировании гетерослоистого соединения дисульфида молибдена с катионами фенантролина // IX Национальная кристаллохимическая конференция. – 4-8 июня 2018. – Россия, Суздаль. – Сборник тезисов. – С. 131.
10. A.S. Goloveshkin. Structural studies of nanosized turbostratically disordered MoS₂-based heterolayered compounds with organic cations // RACIRI summer school “Structure, Real-time Dynamics and Processes in Complex Systems”. – 4-11 August 2019. – Svetlogorsk, Russia. – Book of Abstracts. – P. 26.