

# Теоретическая и Экспериментальная Химия

Научный журнал ♦ Основан в апреле 1965 г. ♦ Выходит 1 раз в 2 месяца

ТОМ 51, № 3, 2015

УДК 546:541.182

## Наноккомпозиты двумерных дихалькогенидов молибдена и вольфрама с частицами металлов: получение, свойства и перспективы применения

Я. Д. Лампека, Л. В. Цымбал

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: lampeka@adamant.net

*Проанализированы имеющиеся в литературе данные о способах получения, строении, электронных характеристиках и функциональных свойствах композитов, образованных наночастицами металлов. Показана перспективность использования материалов данного типа в катализе, сенсорике, а также для создания новых электронных устройств различных типов.*

**Ключевые слова:** композитные материалы, слоистые вещества, дихалькогениды молибдена(IV) и вольфрама(IV), наночастицы металлов.

### Введение

Двумерные (2D) материалы представляют собой один из наиболее активно исследуемых объектов современной химии, физики и материаловедения. К данному классу объектов относятся материалы, в которых расположение атомов и прочности химических связей вдоль двух направлений сравнимы между собой и существенно превышают таковые вдоль третьего [1]. Такие особенности строения приводят к проявлению в данных материалах широкого разнообразия необычных физических явлений, связанных с пространственным ограничением в двух направлениях транспорта зарядов и тепла. Трехмерными прародителями 2D-структур являются массивные материалы слоистого строения — так называемые ван-дер-ваальсовы твердые тела. К ним относятся

вещества, кристаллическая структура которых образована нейтральными слоями атомов или полиэдров, объединенными ковалентными или ионными связями вдоль двух направлений и ван-дер-ваальсовыми силами вдоль третьего [1], классическим представителем которых является графит. Открытие нольразмерных (0D, фуллерены) и одномерных (1D, нанотрубки) объектов на основе  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода послужило мощным толчком к получению и исследованию аналогичных структур, образованных неорганическими аналогами графита — гексагональным нитридом бора ( $h$ -BN) и дихалькогенидами переходных металлов (ДХПМ), в частности  $MoS_2$  и  $WS_2$ , обозначаемыми как неорганические фуллерены (НФ) и неорганические нанотрубки (ННТ) [2—5]. В дальнейшем на примере

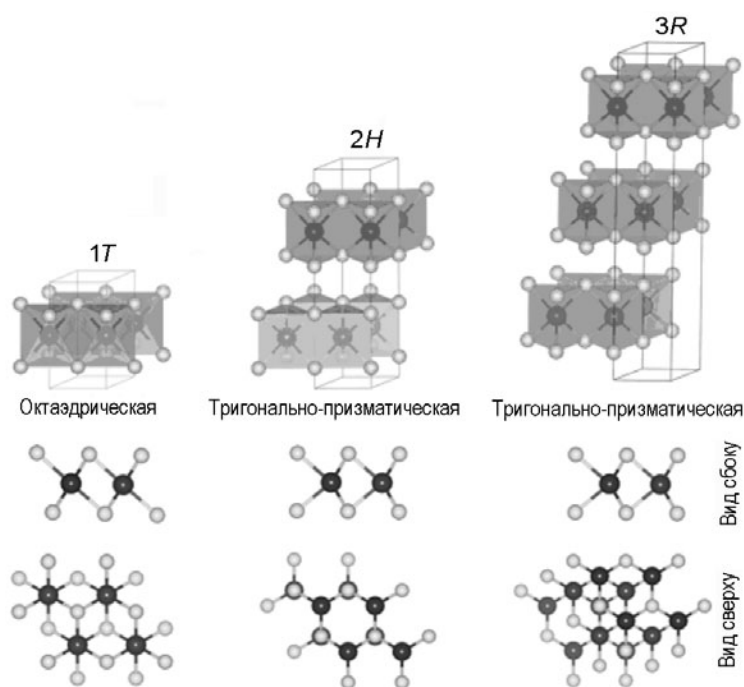


Рис. 1. Схематическое представление структурных политипов ДХПМ: 1T (тетрагональная симметрия, один слой в элементарной ячейке, псевдооктаэдрическая координация, точечная группа  $D_{3d}$ ), 2H (гексагональная симметрия, два слоя в элементарной ячейке, тригонально-призматическая координация, точечная группа  $D_{3h}$ ) и 3R (ромбоэдрическая симметрия, три слоя в элементарной ячейке, тригонально-призматическая координация, точечная группа  $D_{3h}$ ). Атомы халькогена показаны серым цветом, а атомы металла — черным. Перепечатано с разрешения [13]. Copyright © 2015, American Chemical Society.

получения графена из графита [6] было показано, что эксфолиация ван-дер-ваальсовых твердых тел представляет собой удобный путь получения 2D-объектов, а именно наноллистов слоистых материалов. Как и в случаях 0D- и 1D-систем, к числу наиболее исследованных 2D-структур неуглеродной природы относятся *h*-BN и ДХПМ. Интерес к этому классу объектов подтверждается появлением ряда обзорных публикаций, составивших специальные тематические выпуски журналов *Accounts Chem. Res.*, 2015, **48**, N 1 («2D-наноматериалы, отличные от графена») и *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, N 9 («Наноллисты 2D-дихалькогенидов переходных металлов»).

Первый из упомянутых выше материалов, 2D *h*-BN («белый графен»), представляет собой моноатомный слой, состоящий из чередующихся  $sp^2$ -гибридизованных атомов бора и азота, связанных ковалентными связями, и является изоструктурным и изоэлектронным аналогом графена. Несмотря на столь близкие структурные характеристики, данные вещества принципиально отличаются по своим физическим характеристикам. В частности, графен является хорошим проводником, тогда как 2D *h*-BN представляет собой изолятор, при этом данные свойства этих материалов остаются неизменными при переходе от массивного к расслоенному со-

стоянию. Обобщение полученных на сегодня результатов, касающихся методов получения 2D *h*-BN, изучения его физико-химических и физических свойств, и рассмотрение путей практического применения в современной электронике можно найти в обзорных статьях, опубликованных в последнее время [7—11].

ДХПМ, имеющие стехиометрический состав  $MX_2$  (где  $M^{4+}$  — ион металла,  $X^{2-}$  — халькогенид-анион), образуют вторую группу неорганических аналогов графена. Этот класс объектов включает около 40 соединений, образованных ионами металлов 4—10-й групп, причем слоистое строение характерно, как правило, для халькогенидов металлов 4—7-й групп, тогда как в случае соединений металлов 8—10-й групп такого рода структуры являются скорее исключением [9, 12, 13]. В отличие от моноатомных листов графена и 2D *h*-BN, листы ДХПМ представляют собой трехслойные образования толщиной 6—7 Å, в которых положительно заряженные гексагональные слои атомов металла М находятся между двумя отрицательно заряженными слоями атомов халькогена Х (рис. 1). Внутрислоевые связи М—Х являются ионно-ковалентными, тогда как между внешними слоями атомов халькогена раз-

личных листов имеют место только слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия.

Для слоистых ДХПМ характерны два типа координационного окружения иона металла — псевдооктаэдрическое (тригонально-антипризматическое ( $D_{3d}$ )) или тригонально-призматическое ( $D_{3h}$ ) (рис. 1, *a* и *б*). Вследствие этого для массивных ДХПМ характерен полиморфизм, при этом наиболее распространенными полиморфными модификациями являются  $1T$ ,  $2H$  и  $3R$  (рис. 1), где буквы обозначают тригональную, гексагональную и ромбоэдрическую сингонию соответственно, а цифры указывают на количество единиц  $X-M-X$  (т. е. количество 2D-слоев) в элементарной ячейке. Поскольку  $2H$ - и  $3R$ -полиморфные модификации отличаются только способом упаковки листов дихалькогенида в кристаллической решетке, то их эксфолиация приводит к монослою, образованному тригонально-призматическими координационными полиэдрами  $MX_6$ , который можно обозначить как  $1H$ .

Для конкретного соединения  $MX_2$  относительная термодинамическая стабильность каждой из кристаллических решеток, основанных на том или другом координационном полиэдре, определяется природой образующих его элементов, в первую очередь количеством  $d$ -электронов иона металла. В частности,  $1T$ -модификация является наиболее стабильной для дихалькогенидов металлов 4-й (электронная конфигурация  $d^0$ ), 7-й ( $d^3$ ) и 10-й ( $d^6$ ) групп, тогда как  $2H$ -модификация является преобладающей у дихалькогенидов металлов 6-й группы ( $d^2$ ). Дихалькогениды металлов 5-й группы ( $d^1$ ) могут находиться как в  $1T$ -, так и  $2H$ -модификации [12].

Основным фактором, определяющим электронное строение и тем самым физические свойства массивных ДХПМ, наряду с типом полиморфной модификации, является количество  $d$ -электронов иона металла  $M$ . Как для  $1T$ -, так и для  $1H$ -фаз несвязывающие  $d$ -орбитали иона металла расположены между связывающими и антисвязывающими молекулярными орбиталями фрагмента  $M-X$ . Отличающиеся электронные свойства ДХПМ определяются прогрессирующим заполнением несвязывающих  $d$ -орбиталей при переходе от металлов 4-й к металлам 10-й группы. В случае, когда эти орбитали частично заполнены (как в  $2H-NbSe_2$  и  $1T-ReS_2$ ), дихалькогенид характеризуется металлической проводимостью. При полном заполнении данных орбиталей (как в  $1T-HfS_2$ ,  $2H-MoS_2$  и  $1T-PtS_2$ ) ДХПМ являются полупроводниками. Влияние природы атома халькогена менее существенно, тем не менее можно отметить тенденцию к уменьшению ширины запрещенной зоны, вызванную пространственным расширением  $d$ -орбиталей с ростом атомного номера

халькогена (например, ширина запрещенной зоны  $E_g$  для массивных  $2H-MoX_2$  ступенчато уменьшается от 1,3 до 1,0 эВ в последовательности  $X = S, Se$  и  $Te$  [14]).

Многие ДХПМ, в частности  $MoS_2$  и  $WS_2$  как наиболее детально изученные их представители, характеризуются рядом специфических свойств, отличающих их от других 2D-материалов. К числу наиболее важных, по нашему мнению, необходимо отнести следующие: 1) превращение данных соединений из массивного в монослойное состояние приводит к их трансформации из полупроводников с непрямыми электронными переходами ( $E_g = 1,29$  и  $1,35$  эВ для  $MoS_2$  и  $WS_2$  соответственно) в полупроводники с прямыми переходами (1,90 и  $\sim 2,1$  эВ соответственно), результатом чего является очень существенное (больше  $10^4$  раз) усиление фотолюминесценции [8]; 2) полиморфные модификации данных 2D-материалов характеризуются различными физическими свойствами ( $1H$ -фаза представляет собой полупроводник, тогда как  $1T$ -фаза присущи металлические свойства); 3) электронные и оптические свойства  $MoS_2$  и  $WS_2$  очень чувствительны к количеству слоев дихалькогенида в 2D-структуре; 4) физические и химические свойства существенно зависят от дефектности кристаллического строения дихалькогенидов, которая, в свою очередь, определяется способом получения их листов. Такие особенности открывают очень широкие возможности целенаправленного изменения характеристик данных материалов для выяснения как фундаментальных вопросов взаимосвязи между строением и свойствами вещества, так и для решения ряда прикладных задач. Эти факторы являются причиной экспоненциального роста публикаций, посвященных исследованию 2D ДХПМ, что послужило основой появления ряда обзорных статей, опубликованных в последние годы. В целом практически во всех этих работах рассматриваются как минимум несколько аспектов химии и физики 2D ДХПМ, однако их анализ позволяет, в определенной мере условно, выделить публикации, акцентирующие внимание на более локальных вопросах. К их числу можно отнести результаты теоретических расчетов электронного строения данных объектов [13, 15–17], данные экспериментальных исследований их электрических и оптических характеристик [1, 7, 10, 15, 16, 18–26], методы идентификации и контроля толщины 2D-наноструктур [1, 26–28], особенности кристаллического и электронного строения полиморфных модификаций  $1T-1H$  и следствия перехода между ними [10, 12, 23, 29–32], а также роль структурных дефектов в 2D-объектах [12, 29, 33–36].

Во многих обзорных публикациях, основываясь на большом массиве экспериментального материала, обобщены как общие аспекты практического использования 2D ДХПМ [1, 8, 9, 13, 19—23, 37—39], так и возможности их применения в более узких областях, в частности для создания электронных, оптоэлектронных и спинтронных устройств (полевые транзисторы, фототранзисторы, фотозатворы, светоизлучающие диоды, резистивные устройства памяти) [15, 40—43], для использования в энергетике и ресурсосохраняющих технологиях (электроды в литиевых и натриевых источниках тока, суперконденсаторы, солнечные ячейки, топливные элементы) [5, 10, 11, 24, 32, 43—46], сенсорике [11, 15, 47], а также как катализаторы, электро- и фотокатализаторы ряда химических процессов, в том числе реакций выделения водорода [11, 24, 35, 45, 46, 48, 49].

Понятно, что повышенный интерес к 2D ДХПМ сопровождался интенсивной разработкой препаративных подходов к их получению, систематизированных в обзорах [1, 4, 5, 7—10, 12, 15, 18—23, 43]. Предложенные на сегодня методы можно классифицировать следующим образом: механическая эксфолиация (scotch-метод, шаровая мельница) [50], химическое нанесение из паров (chemical vapor deposition, CVD) [33, 51, 52], гидротермальный химический синтез, химическая эксфолиация интеркалированных литием ДХПМ и жидкофазная эксфолиация под действием ультразвука. Последний метод является одним из наиболее удобных с точки зрения аппаратного оформления в лабораторных условиях, особенно в варианте его комбинации с предварительной механохимической обработкой массивного дихалькогенида [53, 54]. Данные методы отличаются возможностями технологичной реализации, выходами целевых продуктов с различной дефектностью их строения [7], а также соотношением  $IH$ - и  $IT$ -модификаций. Более подробный анализ влияния препаративных методик на свойства 2D ДХПМ можно найти в цитируемых выше обзорах.

Одним из наиболее популярных в настоящее время путей улучшения функциональных свойств материалов является получение их композитов с другими веществами, обладающими отличающимися или похожими характеристиками. Такой подход позволяет не только преодолеть те или иные недостатки индивидуальных компонентов, но во многих случаях и получить композиты с новым функциональным поведением. В аспекте 2D-структур на основе ДХПМ на сегодня получено и исследовано значительное количество таких нанокompозитов, которые в большей или меньшей степени систематизированы в обзорах. В первую очередь это относится к

материалам, включающим графен [10, 11, 15, 20, 23, 24, 31, 42, 43, 46, 48], оксид графена или его восстановленные формы [5, 10—12, 21, 23, 24, 31, 41, 42, 44, 47, 48], углеродные нанотрубки [5, 31, 43], полупроводниковые оксиды и халькогениды [5, 40, 46]. Рассмотрению данного вопроса посвящена также тематическая обзорная статья [57]. Большой интерес вызывают также гетероструктуры ван-дер-ваальсовой природы, образованные 2D ДХПМ с другими слоистыми соединениями [1, 5, 17, 28, 30, 40, 55, 56]. В то же время нанокompозиты 2D-дихалькогенидов с наночастицами (НЧ) металлов изучены значительно меньше [5, 20, 23, 57]. Учитывая тот факт, что подобные НЧ сами по себе проявляют перспективные функциональные свойства (см., например [58—60]), получение и исследование их композитов с 2D ДХПМ представляет несомненный интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

Таким образом, целью настоящей работы были анализ и систематизация опубликованных в литературе данных относительно методов получения, строения, свойств и перспектив практического использования композитов, образованных наноструктурами металлов различной морфологии и 2D ДХПМ (главным образом  $MoS_2$  и  $WS_2$  как наиболее изученными представителями этого класса соединений). Основными методами, используемыми в настоящее время для получения таких материалов, являются вакуумное термическое напыление, нанесение предварительно полученных НЧ металлов на листы дихалькогенидов и химическое восстановление солей металлов *in situ* в присутствии коллоидов 2D ДХПМ. В зависимости от способа получения и препаративных условий образующиеся материалы можно разделить на несколько типов, которые и будут рассмотрены ниже.

#### Допирование 2D $MoS_2$ атомами металлов

Как уже отмечалось, 2D ДХПМ привлекают интерес в первую очередь как перспективные полупроводниковые материалы для электроники. Однако для каждого конкретного ДХПМ стабильным является только один тип проводимости, хотя для практического применения в большинстве случаев необходимо, чтобы один и тот же полупроводник проявлял проводимость как  $p$ -, так и  $n$ -типа. В частности,  $MoS_2$  изначально является  $n$ -полупроводником из-за наличия электронодонорных вакансий серы, и стабильное  $p$ -состояние для него все еще не реализовано [61]. Обычно  $p$ -модифицирование дисульфида молибдена достигается поверхностной адсорбцией или интеркаляцией электроноакцепторных молекул, однако перспективное с

практической точки зрения допирование может быть реализовано только при ковалентном связывании, т. е. в том случае, когда атом-допант замещает атом металла решетки. В дальнейшем в данном разделе будут рассмотрены результаты опубликованных в последнее время работ, посвященных 2D MoS<sub>2</sub>, модифицированному различными атомами металлов. Ссылки на более ранние работы можно найти в цитируемых ниже работах и в обзоре [36].

Так, в работе [62] с использованием теории функционала плотности (density functional theory, DFT) изучено влияние поверхностной адсорбции атомов различной природы (от щелочных металлов до галогенов) на электронные свойства монослоев MoS<sub>2</sub> и рассчитаны зонные структуры систем адатом — MoS<sub>2</sub> для энергетически наиболее стабильной локализации адсорбированного атома-допанта. Показано, что атомы щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Mg, Ca) металлов являются наиболее эффективными с точки зрения повышения плотности мобильных носителей *n*-типа, поскольку уменьшают энергетический зазор между уровнем Ферми и зоной проводимости полупроводника. Наблюдаемый эффект экспериментально подтвержден в случае атомов калия как допанта [63].

Аналогичным методом изучены также структурная стабильность, электронные и магнитные свойства 2D MoS<sub>2</sub>, допированных Fe [64]. Показано, что окружение и электронные характеристики атомов-допантов существенно зависят от количества слоев в нанолите. В частности, замещение атома Mo атомом Fe энергетически выгодно в монослойном MoS<sub>2</sub>, тогда как в би- и многослойных листах предпочтительным является образование интеркалированных соединений. Интересно, что обменные взаимодействия между атомами железа зависят от места их локализации — в первом случае наблюдается ферромагнитное, тогда как во втором — антиферромагнитное взаимодействие (рис. 2). Подобный эффект возникает из-за конкуренции между механизмами двойного обмена и сверхобменных взаимодействий и открывает возможности для создания принципиально новых магнитных полупроводников и спинтронных устройств.

В работе [65] экспериментально установлено появление устойчивой проводимости *p*-типа в MoS<sub>2</sub>, допированном атомами Nb. В данном случае атомы допанта замещают атомы Mo в кристаллической решетке, образуя ковалентные связи с серой. Такое замещение приводит к высокой вырожденной плотности дырок (около  $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) и открывает возможности для создания устройств с регулируемым затвором для ректификации токов.

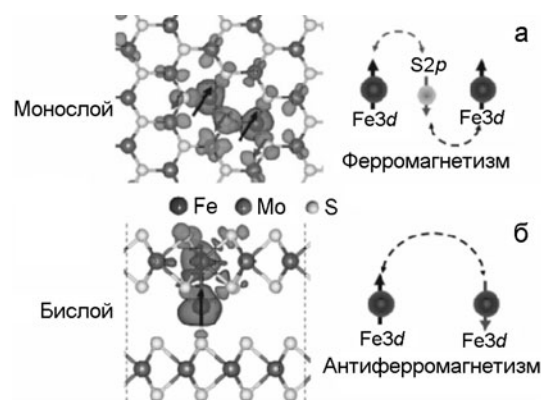


Рис. 2. Схематическое представление моделей механизма двойного обмена (а) и сверхобменного механизма (б) в нанолитах MoS<sub>2</sub>, допированных железом. Перепечатано с разрешения [64]. Copyright © 2015, American Chemical Society.

Изучению мест локализации и подвижности атомов металлов Au и Re в монослойном MoS<sub>2</sub> посвящена работа [66]. Показано, что адатомы оказывают возмущающее влияние на энергетические состояния соседних атомов матрицы и характеризуются повышенной реакционной способностью, т. е. могут потенциально выступать в качестве каталитически активных центров. При этом атомы Re не склонны к кластеризации, равномерно диспергированы в слое дисульфида и занимают положения атомов молибдена. В то же время атомы Au локализованы над атомами серы или молибдена и имеют тенденцию к агрегации на поверхности нанолитов. Композитные материалы такого строения можно рассматривать как идеальные подложки для фиксации отдельных молекул (молекулярное изображение) или в биосенсорике.

В работе [67] систематически изучались процесс получения методом CVD 2D-структур состава Co<sub>0,16</sub>Mo<sub>0,84</sub>S<sub>2</sub>, а также эволюция их морфологии в зависимости от экспериментальных условий. Найдено, что атомы Co распределяются преимущественно на краях нанолитов и при повышении температуры до 750 °C на поверхности Co<sub>x</sub>Mo<sub>1-x</sub>S<sub>2</sub> постепенно образуются высококачественные кристаллы CoS<sub>2</sub>. Нанолиты Co<sub>x</sub>Mo<sub>1-x</sub>S<sub>2</sub> и пленки CoS<sub>2</sub> проявляют полупроводниковые свойства *n*-типа и полуметаллические свойства соответственно, что было подтверждено теоретическими расчетами зонной структуры данных материалов.

Как было показано в работе [68], интеркаляция Li в межслоевое пространство нанолитов MoS<sub>2</sub> приводит к появлению у материала нескольких пиков плазмонных резонансов в видимой и ближней ИК-областях спектра, положение которых опре-

деляется степенью допирования. Полученный материал был использован как чувствительный слой для определения альбумина бычьей сыворотки в биологических объектах.

Оригинальный способ получения многослойных пленок  $\text{MoS}_2$ , допированных Cr, предложен в работе [69]. В отличие от традиционного метода термического напыления, в данной работе целевой допированный продукт образовывался в условиях CVD-процесса из двух прекурсоров — тетраакис- и трис(диэтилдитиокарбаматов) молибдена(IV) и хрома(III) соответственно. Установлено, что присутствие хрома в пленках  $\text{MoS}_2$  приводит к ряду существенных морфологических, кристаллографических и механических изменений. Изучение строения нанолayers данного композита, полученных ультразвуковой эксфолиацией, показало, что атомы хрома равномерно распределены в массиве полупроводника.

#### Металлические покрытия на 2D ДХПМ

Строго говоря, системы, состоящие из 2D ДХПМ и пленок металлов, не относятся к нанокompозитам, а представляют собой, скорее, гетероструктуры, не являющиеся предметом настоящего обзора. Тем не менее понимание природы раздела между составляющими, а также процессов переноса носителей заряда через контакт является критическим фактором для разработки устройства и технологий изготовления электронных приборов, основанных на данном классе двумерных полупроводников. В частности, очень важным для реализации потенциала возможного применения слоистых ДХПМ является создание высококачественных омических контактов с металлом, необходимых для максимизации инжектирования электронов, повышения рассеяния теплоты и улучшения механических свойств устройств. В свою очередь, нанесение металлических контактов может существенно влиять на структуру и электронные свойства ДХПМ вследствие того, что реакционноспособные атомы металла в процессе нанесения могут сильно возмущать фононы и электроны в монослойном дисульфиде [70, 71]. Анализ особенностей электронного строения контактов и процессов транспорта носителей в них можно найти в обзоре [37], а также в цитируемых ниже работах.

Основным методом изготовления металлических покрытий на листах ДХПМ является вакуумное термическое напыление металла, позволяющее получать покрытия желаемого строения и морфологии (изолированные металлические nanoобразования либо сплошной металлический слой).

В работе [72] показано, что физические свойства металла (в частности, работа выхода) оказывают значительное влияние на свойства контакта, а контроль высоты барьера является критическим для оптимизации фотоотклика и фоточувствительности. Установлено, что для фототранзистора *p*-типа на основе  $\text{WSe}_2$ , в котором в качестве контакта использован Pd с высокой работой выхода, подвижность носителей превышает  $7,3 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ . Внешнее фотоусиление данного устройства составляет  $3,5 \cdot 10^5$ , а специфическая обнаружительная способность равна  $10^{14}$  Джон и превышает аналогичный параметр для коммерческих фотодетекторов на основе Si и In-Ga-As. Однако его недостатком является большое время насыщения фототока, превышающее 5 с при комнатной температуре. В противоположность этому, фототранзистор с высоким барьером Шоттки, созданный с использованием Ti в качестве контакта, характеризующегося низкой работой выхода, демонстрирует значительно более быстрый отклик ( $< 23 \text{ мс}$ ) и лучшую линейность фототока в зависимости от интенсивности облучения. Более того, высокая скорость отклика данного устройства сохраняется на протяжении нескольких месяцев при комнатных условиях. Однако фотоусиление и специфическая обнаружительная способность в данном устройстве уменьшается на несколько порядков.

Критическое влияние морфологии поверхности раздела металл/полупроводник на функционирование электронного устройства было обнаружено и для полевого транзистора на основе  $\text{MoS}_2$  с контактами из Ag и Ti [73]. В частности, ток транзистора с Ag более чем в 60 раз превышает таковой для транзистора с Ti. Причина этого состоит в различной морфологии покрытий — в последнем случае в пленке металла присутствуют пустоты, тогда как пленки серебра являются более гладкими и плотными. Такая особенность приводит к более высокой эффективности транспорта носителей во втором случае, что и является главной причиной наблюдаемых улучшений свойств. Преимуществом контакта из Ag является также более высокая термическая проводимость, способствующая рассеиванию теплоты во время работы устройства.

В работе [74] предложен подход, позволяющий понизить омическое сопротивление контакта Ni- $\text{MoS}_2$  путем внедрения между ними промежуточного слоя графена. Такая конструкционная особенность понижает сопротивление контакта до 200 Ом·мкм, что на два порядка ниже, чем для чистого Ni. Этот эффект объясняется существенно меньшей работой выхода такого композитного электрода, а также тем, что наличие зигзагообразных

краю листов графена повышает эффективность туннелирования электронов между ним и Ni.

Исследовано также влияние локальной трансформации фазы монослойного MoS<sub>2</sub> под металлическим электродом на генерирование фототока [75]. Превращение полупроводниковой 1H-фазы в металлическую 1T-фазу на краях пластинки приводит к существенному понижению барьера Шоттки (с 200 мэВ до нескольких мэВ), что повышает фотоотклик более чем на порядок. Это открывает путь к фундаментальному пониманию внутренних оптоэлектронных свойств 2D ДХПМ, в которых омические контакты необходимы для конструирования высокоэффективных устройств с низкой потерей мощности.

Для использования в современной электронике и спинтронике необходимо получение 2D ДХПМ с полуметаллическими свойствами. В работе [76] высказано предположение, сделанное на основании теоретических расчетов (DFT), что гетероструктура, представляющая собой монослой атомов Co, нанесенный на монослойный MoS<sub>2</sub>, должна характеризоваться сильными ферромагнитными и полуметаллическими свойствами и проявлять 100 % эффективность в качестве спинового фильтра. Полученные данные свидетельствуют, что такие структуры можно рассматривать как привлекательные реальные кандидаты для создания высокоэффективных информационных устройств памяти высокой плотности.

Как отмечалось выше, метод вакуумного напыления позволяет не только наносить сплошные металлические покрытия на поверхность ДХМП, но и получать истинные композиты последних с НЧ металлов.

В частности, для улучшения контроля размера НЧ Au при его вакуумном напылении было предложено использовать MoS<sub>2</sub>, покрытый монослоем диангирида 3,4,5,10-перилентетракарбоновой кислоты, молекулы которого выступают в качестве ПАВ, стабилизирующих НЧ металла [77]. Установлено, что в отсутствие стабилизатора образовавшиеся плоские кластеры Au треугольной формы имеют высоту  $4,8 \pm 0,5$  нм и линейные размеры  $21 \pm 2$  нм и покрывают поверхность подложки с плотностью  $\sim 5 \cdot 10^9$  см<sup>-2</sup>. Высота и размеры треугольных НЧ металла, образующихся в присутствии стабилизатора, составляют  $1,3 \pm 0,1$  и  $3,5 \pm 0,2$  нм соответственно, при этом плотность покрытия ими поверхности значительно выше ( $\sim 4 \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup>). Дальнейшее увеличение количества нанесенного Au приводит к возрастанию плотности покрытия НЧ (до  $\sim 7,5 \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup>), а также к увеличению их высоты (до 3 нм) и линейных размеров (до 8 нм) и сопровождается увеличением

дисперсности размеров НЧ. При этом их форма изменяется с тригональной на гексагональную.

В работе [78] показано, что одновременное вакуумное напыление Au и MoS<sub>2</sub> на подложку из Si приводит к образованию композитных материалов принципиально другого строения. Гибридные пленки, нанесенные при комнатной температуре, представляют собой матрицу MoS<sub>2</sub>, в которую включены НЧ Au размером 2—4 нм. При повышении температуры напыления морфология нанокomпозита претерпевает принципиальные изменения: НЧ золота укрупняются до размеров 5—10 нм, при этом базальные плоскости кристаллов дисульфида обволакивают их, образуя тем самым твердые структуры типа ядро (Au) — оболочка (MoS<sub>2</sub>). В то же время при нагревании полученного при комнатной температуре материала наблюдается возрастание кристалличности и укрупнение НЧ золота (до 10 нм при 600 °C), однако высокоупорядоченные базальные плоскости MoS<sub>2</sub> не инкапсулируют НЧ металла, что свидетельствует о различных диффузионных характеристиках дисульфида в процессе роста пленок и в массивном образце.

При напылении металла на поверхность ДХПМ может наблюдаться различная степень кластеризации металла, которая будет определяться соотношением сил взаимодействия металл — дихалькогенид и металл — металл. Можно ожидать, что различные металлы (например, Pd как *d*- и Au и Ag как *s*-элементы) будут по-разному взаимодействовать с поверхностью подложки. Выяснению особенностей начального роста нанометровых пленок этих металлов в условиях физического напыления на монослойный MoS<sub>2</sub> посвящена работа [79]. Показано, что морфология металлического покрытия действительно определяется природой металла. Так, Pd образует сплошное гладкое покрытие с шероховатостью 0,18 нм, Au кластеризуется в близкие к монодисперсным НЧ (шероховатость 0,36 нм), тогда как Ag формирует наиболее шероховатое покрытие (0,78 нм) со случайным распределением островков/кластеров различного размера (рис. 3). На основании анализа полученных результатов и расчетов методов DFT высказано предположение, что рост покрытия из Pd происходит по механизму Франка — ван дер Мерве (слой за слоем), тогда как рост покрытия из Au и Ag подчиняется механизму Фольмера — Вебера (образование островков). Вследствие различной степени несовпадений между кристаллическими параметрами ячейки MoS<sub>2</sub> и решетками металлов в полупроводниковом слое наблюдаются различные степени механического напряжения. Установлено, что введение слоя графена между металлом и MoS<sub>2</sub>

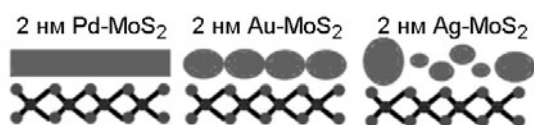


Рис. 3. Схематическое представление нанобразований металла, полученных в результате вакуумного напыления на листы MoS<sub>2</sub>. Перепечатано с разрешения [79]. Copyright © 2013, American Chemical Society.

экранирует полупроводник от напряжений, поддерживая в то же время эффективное электронное взаимодействие между компонентами.

С целью углубления понимания процессов нуклеации и эпитаксиального роста на монослойных пленках MoS<sub>2</sub> с использованием метода DFT изучена эволюция морфологии и атомное строение кластеров (Pt)<sub>n</sub> на грани MoS<sub>2</sub> [001] для  $n \leq 12$  [80]. Найдено, что переход роста НЧ Pt из 2D- в 3D-состояние происходит при  $n = 5$ . Вследствие топографии [001]-грани MoS<sub>2</sub> 2D НЧ присоединяются к поверхности главным образом через образование прямой связи с атомом молибдена, находящимся во впадинах поверхности, тогда как 3D НЧ взаимодействуют с атомами серы. Показано, что атомы Pt достаточно мобильны на поверхности MoS<sub>2</sub> (частота прыжков в секунду  $10^3$  вдоль направления [101] и  $10$  вдоль [110]), что может свидетельствовать об анизотропной морфологии образующихся НЧ.

Для получения ряда композитов, состоящих из монослойных листов MoS<sub>2</sub> и НЧ металлов различной формы, использован также метод электронно-лучевой литографии. Вследствие сильных электронных взаимодействий между компонентами полученные с помощью данного метода композиты с треугольными [81] или дискообразными НЧ Ag [82] либо нанопластинками Au [83, 84] проявили улучшенные фотолуминесцентные [81, 82, 84] и фотоэлектрические [83] характеристики, перспективные для практического применения. Метод электронно-лучевой литографии был использован также для исследования допирующего эффекта НЧ благородных металлов (Ag, Pd, Pt) и металлов с низкой работой выхода (Sc, Y) на монослойные MoS<sub>2</sub> и WSe<sub>2</sub> при их использовании в полевых транзисторах [85]. Показано влияние количеств НЧ металлов и числа слоев MoS<sub>2</sub> на степень допирования полупроводника и продемонстрирована возможность использования таких нанокompозитов для детектирования газов, в частности водорода.

## 2D ДХПМ на металлических пленках

Контролируемый синтез 2D ДХПМ на металлических подложках является одним из наиболее важных условий реализации потенциала практиче-

ского применения этих полупроводников. Перспективным с технологической точки зрения путем получения массивов монослойного MoS<sub>2</sub> высокого качества является использование метода CVD [33, 51, 52]. До последнего времени такая методика использовалась только для нанесения данного полупроводника на непроводящие покрытия (SiO<sub>2</sub> [86], слюда [87], сапфир [88] или SrTiO<sub>3</sub> [89]). В то же время нанесение нанослоев MoS<sub>2</sub> на металлические подложки вызывает дополнительный интерес с точки зрения возможности их прямого использования в электронных устройствах, а также в качестве электрокатализаторов различных процессов.

В работе [90] показано, что метод CVD с использованием в качестве исходных реагентов MoO<sub>3</sub> и элементарной серы и аргона как газа-носителя является удобным масштабируемым способом получения строго монослойных листов MoS<sub>2</sub> преимущественно треугольной формы на золотой фольге. Данная методика позволяет контролировать размеры этих листов (длина грани от 200 нм до 50 мкм), степень покрытия поверхности или даже получать сплошные монослойные пленки MoS<sub>2</sub> на поверхности Au. Предложен способ, позволяющий переносить полученные образцы дисульфида на другие субстраты типа SiO<sub>2</sub>/Si или кварц путем химического удаления золота с сохранением высокой кристалличности MoS<sub>2</sub>, что расширяет возможности использования данных материалов. Вследствие эффективного электронного взаимодействия между MoS<sub>2</sub> и Au данные материалы проявляют перспективные электрокаталитические свойства в реакции выделения водорода и характеризуются относительно малыми тафелевскими наклонами (61 мВ на декаду) и высокой плотностью обменного тока (38,1 мкА/см<sup>2</sup>). В то же время использование смеси аргона и водорода в качестве газа-носителя приводит к образованию аналогичных по качеству и форме, но меньших по размерам (до 80 нм) монослойных листов MoS<sub>2</sub> [91]. Предполагается, что роль водорода в данном случае является двоякой и состоит в том, что он является восстановительным промотором процесса сульфуризации и агентом, обрезающим формирующиеся листы MoS<sub>2</sub>.

Можно ожидать, что в силу поликристалличности золотой фольги рост на ней пленок MoS<sub>2</sub> будет зависеть от ориентации граней микрокристаллов Au. Такое предположение было подтверждено экспериментально в работе [92]. В частности, показано, что кристаллографические параметры подложки оказывают значительное влияние на рост монослойного MoS<sub>2</sub> при относительно высокой температуре осаждения (выше 600 °C), где большие домены монокристаллических треугольников MoS<sub>2</sub> растут



преимущественно на гранях Au[100] (линейные размеры  $5,6 \pm 1,5$  мкм) и Au[110] ( $5,8 \pm 1,3$  мкм), но не на Au[111] ( $2,8 \pm 0,5$  мкм), при этом все они являются монослойными независимо от кристаллографической ориентации граней Au. Данный эффект нивелируется при более низкой температуре (линейные размеры  $0,47 \pm 0,03$ ;  $0,50 \pm 0,05$  и  $0,36 \pm 0,01$  мкм для граней Au[100], Au[110] и Au[111] соответственно), что отражается в одинаковом распределении размеров доменов и плотности нуклеации на различных гранях. Обнаруженные в данной работе особенности нуклеации и роста листов MoS<sub>2</sub> объяснены на основании расчетов DFT отличающимися энергиями связывания дисульфида с различными кристаллическими гранями Au.

Метод CVD с использованием MoO<sub>3</sub> и S как исходных реагентов был применен для получения монослойного MoS<sub>2</sub> не только на плоских, но и на искривленных субстратах, в частности на внутренних поверхностях трехмерных пор нанопористого золота [93]. Полученный таким образом материал проявляет высокую электрокаталитическую активность в реакции выделения водорода (тафелевский наклон 46 мВ на декаду). Как известно, данный каталитический процесс протекает на ребрах листов ДХПМ, поэтому в последнее время много внимания уделяется разработке способов получения различных наноструктур с максимально возможным количеством доступных ребер полупроводника [12, 29, 33—36]. Высказано предположение [94], что искусственное создание внеплоскостных напряжений в решетках 1Н ДХПМ может также приводить к повышению их каталитической активности. Полученный материал, в котором листы MoS<sub>2</sub> в порах золота имеют искривленную форму и проявляют высокую каталитическую активность, является подтверждением плодотворности такого подхода, и данная работа открывает новый путь разработки высокоактивных 2D-катализаторов путем инженерии напряжений решеток.

В работе [95] предложен другой, отличный от CVD, простой метод получения тонких пленок MoS<sub>2</sub> из раствора, который был использован для изготовления тонкопленочных транзисторов. Показано, что при реакции тиомолибдата аммония с гидразином при 90 °C происходит рост пленок дисульфида толщиной около 11 нм как на золотых электродах, так и в межэлектродном пространстве. При этом металлические электроды являются не только контактами, но и каталитическими поверхностями для протекания редокс-реакции. Предложенный одностадийный процесс позволяет изготовить тонкопленочный транзистор с подвижностью носителей около  $0,4 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

## НЧ металлов на 2D-листах ДХПМ

В настоящее время разработано несколько подходов к получению композитных материалов, представляющих собой листки ДХПМ, декорированные НЧ металлов (НЧ@MX<sub>2</sub>). Один из них (вакуумное напыление металлов) рассматривался выше. В настоящем разделе будут проанализированы особенности получения данных композитов двумя другими методами. Первый из них состоит в осаждении предварительно полученных НЧ металлов (главным образом, Au) на листах ДХПМ (адсорбционный метод). Второй способ (так называемый влажный химический метод) использует окислительные способности катионов металлов, которые образуют НЧ *in situ* при действии восстановителей. В качестве последних выступают либо дополнительные легко окисляющиеся соединения, либо сам ДХПМ.

### Адсорбционный метод

Достоинствами данного метода получения композитов НЧ@MX<sub>2</sub> являются возможность целенаправленного подбора желаемых размеров и дисперсности НЧ металла, основанного на хорошо разработанных в настоящее время методах их получения, а также возможность тонкого контроля за количеством нанесенных НЧ металла и равномерностью их распределения по поверхности полупроводника. К недостатку можно отнести то, что НЧ, как правило, стабилизированы молекулами ПАВ, препятствующих их коагуляции. Наличие таких изолирующих покрытий на НЧ затрудняет непосредственный электрический контакт между ними и поверхностью дихалькогенида, что может быть критическим фактором для использования композитов данного типа в электронных устройствах и требует дополнительной обработки с целью устранения данного препятствия.

Впервые плодотворность адсорбционного подхода была продемонстрирована на примере получения композитов НЧ Au с наноструктурами дисульфида вольфрама, имеющими неплоское строение — НФ-WS<sub>2</sub> и ННТ-WS<sub>2</sub>. В частности, в работе [96] на примере взаимодействия монодисперсных НЧ золота (12 нм) с этими подложками показано, что их поверхности являются негомогенными с точки зрения электронного строения и имеющиеся на них дефекты (кромки слоев, трещины на гранях) выступают как центры преимущественного связывания НЧ металла, которые выполняют тем самым роль проб на реакционные центры дихалькогенида. Установлено, что в случае НФ-WS<sub>2</sub> НЧ Au действительно локализованы преимущественно на ребрах и изломах структуры, что объясняется

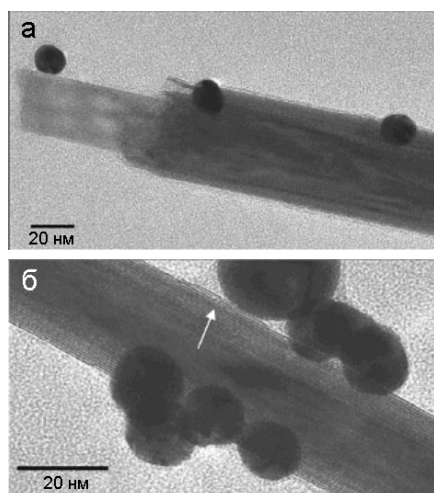


Рис. 4. Изображение НЧ золота на ННТ-WS<sub>2</sub> вблизи края трубки (а) и около дефекта слоя (белая стрелка) (б). Перепечатано с разрешения [96]. Copyright © 2010, American Chemical Society.

большей реакционной способностью таких центров по сравнению с плоскими поверхностями. В то же время ННТ-WS<sub>2</sub> характеризуются более низкой плотностью реакционных центров в целом и дефектов в частности, что является следствием их трубчатой структуры, в противоположность сферической структуре Ф-WS<sub>2</sub>. В этом случае НЧ Au осаждаются в виде больших агрегатов, хотя значительное количество индивидуальных НЧ находится также в различных местах вдоль ННТ-WS<sub>2</sub> (рис. 4). Кроме того, в нескольких случаях наблюдались НЧ золота, расположенные внутри трубок WS<sub>2</sub>, внутренняя поверхность которых характеризуется более высокой концентрацией напряжений и, соответственно, более реактивной природой, чем внешняя. На основании различной подвижности НЧ металла относительно дихалькогенида и дихалькогенида относительно подложки (Si) в электрических полях высокого напряжения был сделан вывод о том, что взаимодействие НЧ Au с ННТ-WS<sub>2</sub> приблизительно на 2 порядка сильнее, чем силы ван-дер-Ваальса, т. е. может рассматриваться как химическое связывание.

Элегантной иллюстрацией важной роли химических взаимодействий между ДХПМ и НЧ металла являются результаты исследования нанокompозитов, образованных ННТ-WS<sub>2</sub> и НЧ Pt@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [97]. Последние (наночастицы Януса) состоят из двух неорганических доменов, отличающихся по своей жесткости согласно теории жестких и мягких кислот и оснований Пирсона, — «мягкий» блок платины (жесткость по Пирсону 3,5 эВ) и «жесткий» (Fe<sup>3+</sup>, 13,1 эВ) либо «промежуточный» (Fe<sup>2+</sup>, 7,2 эВ) блок

магнетита. В работе предложена синтетическая стратегия, позволяющая реализовать ориентированную фиксацию данных металлосодержащих НЧ на поверхности ННТ-WS<sub>2</sub> либо через их платиновые, либо магнетитовые домены. Поскольку «мягкий» поверхностный слой атомов серы дихалькогенида имеет тенденцию взаимодействовать с «мягкими» кислотами Льюиса (в данном случае атомы платины), то наблюдаемое соотношение НЧ Януса, ориентированных к поверхности дихалькогенида металлической стороной, составляет 65 %. Эта ориентация может быть уменьшена до 10 % путем маскирования платинового домена тиосодержащим органическим лигандом. При этом связывание платинового домена с поверхностью нанотрубок является необратимым, тогда как магнетитовые домены частиц Януса могут быть обратимо удалены с поверхности ННТ-WS<sub>2</sub> добавлением конкурирующего лиганда, содержащего катехольные группы.

Далее будет показано, что морфология композитов НЧ@MX<sub>2</sub> существенным образом зависит как от способа получения листов дихалькогенида, так и от их толщины. Однако композиты, полученные механическим смешением составляющих, не проявляют такой особенности. Так, полученные в работах [98, 99] результаты свидетельствуют, что взаимодействие небольших количеств НЧ Au (15 или 20 нм соответственно) с 4—5-слойным MoS<sub>2</sub>, полученным механической эксфолиацией, либо монослойным MoS<sub>2</sub>, эксфолиированным химическим способом, приводит к неравномерному расположению НЧ металла на поверхности листов полупроводника. Увеличение количества НЧ Au и улучшение гомогенности покрытия достигается путем повышения соотношения Au/MoS<sub>2</sub> в реакционной смеси, при этом необходимо отметить, что даже при высоких значениях этого параметра не происходит агломерация НЧ и все они сорбируются на поверхности полупроводника. Существенно, что высокая стабильность коллоидных растворов таких нанокompозитов позволяет использовать простые методы для получения тонких пленок Au@MoS<sub>2</sub> на различных подложках для практического применения [99].

Аналогичная зависимость между количеством введенных в реакцию НЧ Au и равномерностью и плотностью покрытия ими поверхности 2D MoS<sub>2</sub> описана в работе [100]. Авторы показали, что использование стабилизаторов (ПАВ) обоих видов наночастиц может играть существенную роль при образовании композитов. В работе предложен координационно-химический подход для создания иерархических 0D/2D-гибридных наноструктур путем использования ионов переходных металлов, в

Таблица 1

Композиты НЧ металлов с 2D ДХПМ, полученные методом химического восстановления

Характеристики ДХПМ и способ его получения	Металл и средний размер его НЧ	Реагенты и реакционные условия (растворитель, источник металла, восстановитель, температура, длительность реакции)	Лит.
MoS <sub>2</sub> (3—5 слоев); А	Au (14 нм)	Этиленгликоль*, H <sub>3</sub> AuCl <sub>6</sub> , автоклав, МВ-облучение, 30 мин	[103]
	Ag (6 нм)	Этиленгликоль*, AgNO <sub>3</sub> , автоклав, МВ-облучение, 30 мин	
	Pt (4 нм)	Этиленгликоль*, H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> , автоклав, МВ-облучение, 30 мин	
MoSe <sub>2</sub> (3—5 слоев); А	Ag (13 нм)	Этиленгликоль*, AgNO <sub>3</sub> , автоклав, МВ-облучение, 30 мин	[103]
	Pt (5 нм)	Этиленгликоль*, H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> , автоклав, МВ-облучение, 30 мин	
MoS <sub>2</sub> (монослойный); Б	Pd (5 нм)	Вода, K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> , аскорбиновая кислота, к.т., 1 ч	[104]
	Pt (1—3 нм)	Вода, K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> , УФ-облучение, к.т., 2 ч	
	Ag (н.у.)	Вода, AgNO <sub>3</sub> , аскорбиновая кислота, к.т., 10 мин	
	Ag (треугольные пластинки с ребром 30–60 нм)	Вода, AgNO <sub>3</sub> , борогидрид натрия, к.т., 40 мин	
MoS <sub>2</sub> (монослойный); В	Ag (20—80 нм) и пирамидальные агломераты НЧ (нескольких сотен нм)	N-метилпирролидон, AgNO <sub>3</sub> , гидразин, к.т., 5 ч	[105]
MoS <sub>2</sub> (несколько слоев); В, Г	Au (н.у.) и дендриты в зависимости от способа получения MoS <sub>2</sub>	N-метилпирролидон, HAuCl <sub>4</sub> , гидроксилламин, к.т., 10 мин	[106]
	Ag (н.у.)	N-метилпирролидон, AgNO <sub>3</sub> , гидроксилламин, к.т., 10 мин. Вода, AgNO <sub>3</sub> , МВ-облучение, 2—15 с	
MoS <sub>2</sub> (несколько слоев); Б	Pt (н.у.)	Вода, K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> , УФ-облучение, к.т., 2 ч	[107]
MoS <sub>2</sub> (многослойный); Д	Cr (10—100 нм)	Вода, Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , аскорбиновая кислота, к.т., 1 ч	[108]
	Ag (н.у.)	Вода, AgNO <sub>3</sub> , аскорбиновая кислота, борогидрид натрия, к.т., 10 мин	
MoS <sub>2</sub> (монослойный); Б	Au (н.у.)	Вода, HAuCl <sub>4</sub> , аскорбиновая кислота, к.т., 3 ч	[109]
MoS <sub>2</sub> (один или несколько слоев); Б	Pt (2—4 нм)	Бензиловый спирт*, H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> , 140 °С, 5 мин	[110]
	PtAg (3—5 нм)	Бензиловый спирт*, H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> , AgNO <sub>3</sub> , 140 °С, 6 ч	
MoS <sub>2</sub> (несколько слоев); Б	Au (н.у.)	Вода, HAuCl <sub>4</sub> , аскорбиновая кислота, 60 °С, МВ-облучение, 5 мин	[111]
	Ag (9 нм)	Вода, AgNO <sub>3</sub> , аскорбиновая кислота, 60 °С, МВ-облучение, 5 мин	
	Pt (н.у.)	Вода, H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> , аскорбиновая кислота, 60 °С, МВ-облучение, 5 мин	
	Pd (15 нм)	Вода, PdCl <sub>2</sub> , аскорбиновая кислота, 60 °С, МВ-облучение, 5 мин	
MoS <sub>2</sub> -COOH (1–2 слоя); Б	Ag (5 нм)	Вода, AgNO <sub>3</sub> , борогидрид натрия, к.т., 30 мин	[112]
MoS <sub>2</sub> -COOH (1–2 слоя); Б	Au (5 нм)	Диэтиленгликоль, HAuCl <sub>4</sub> , борогидрид натрия, 200 °С, 1 ч	[113]
	Pt (9 нм)	Диэтиленгликоль, K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> , борогидрид натрия, 200 °С, 1 ч	

Примечания. А — химический синтез при высокой температуре, Б — химическая эксфолиация, В — эксфолиация при действии ультразвука, Г — механическая эксфолиация, Д — гидротермальный синтез; н.у. — размеры НЧ в работе не указаны; к.т. — комнатная температура; \* растворитель выступает в качестве восстановителя.

частности меди(II). Карбоксилатсодержащие ПАВ, обволакивая НЧ Au и листы MoS<sub>2</sub> в водных средах, могут образовывать с ионами Cu(II) разнолигандные комплексы, координационное окружение иона металла в которых сформировано за счет карбоксильных групп обоих стабилизаторов. Как следствие этого, ион металла выступает как «якорный» центр, привязывающий НЧ металла к поверхности листка дисульфида. По существу, эта координационная стратегия, позволяющая регулировать плотность загрузки НЧ, применима для образования 0D/2D-гибридных наноструктур с участием любых 2D-материалов, однако представляется очень перспективной именно для инертных дихалькогенидов, поверхность которых трудно функционализировать химическим путем.

### Образование НЧ металлов при действии восстановителей

Впервые возможность образования НЧ металлов в присутствии ДХПМ была продемонстрирована на примере массивного MoS<sub>2</sub>. В частности, химическое восстановление ионов Ag(I) в диметилформамиде (ДМФА) позволило получить композит с НЧ Ag диаметром около 4 нм, относительно равномерно расположенными на поверхности, и зарегистрировать их плазмонный резонанс [101]. В работе [102] установлено, что восстановление Ni(II) в водных растворах в присутствии массивного MoS<sub>2</sub> приводит к композиту, содержащему НЧ Ni средним размером около 50 нм. В то же время использование в аналогичной реакции ННТ-MoS<sub>2</sub> привело к продукту, в котором НЧ Ni с диаметром от 5 до 10 нм равномерно распределены на внешней поверхности нанотрубок. Такое различие в размерах НЧ объясняется, вероятно, различными кинетическими характеристиками их образования в зависимости от строения подложки.

Работы, посвященные получению композитов НЧ@MX<sub>2</sub> с участием восстановителей, перечислены в табл. 1. Тот факт, что образцы дихалькогенидов, исследованные в цитируемых работах, были получены по различным методикам и характеризуются различным строением, затрудняет сравнительный анализ полученных результатов, поскольку строение подложки существенно влияет на морфологию образующихся нанокompозитов. Тем не менее имеющиеся данные позволяют сделать несколько обобщений.

Как видно, практически все работы выполнены с использованием в качестве подложки 2D MoS<sub>2</sub>. Тем не менее данные методики с высокой вероятностью применимы и к другим слоистым ДХПМ, как это показано на примере TaS<sub>2</sub>, TiS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub> и TaSe<sub>2</sub> [110]. В большинстве случаев в качестве восстановителей катионов металлов использованы легко окисляю-

щиеся соединения (гидразин, гидроксилламин, аскорбиновая кислота, борогидрид натрия), что способствует быстрому протеканию редокс-реакций в мягких условиях. В некоторых случаях в качестве восстановителя выступал растворитель, например бензиловый спирт [110] или этиленгликоль [103]. Однако в силу менее выраженных восстановительных свойств в последнем случае использовался нагрев в автоклаве при микроволновом облучении (МВ). Вероятно, при образовании НЧ Pt в условиях УФ-облучения роль восстановителя выполняет и наиболее часто использовавшийся в данных работах растворитель — вода [104, 107].

В большинстве полученных композитов образовавшиеся НЧ металлов характеризуются небольшой дисперсией по размерам и относительно равномерным распределением преимущественно по поверхности [108, 111], по поверхности и на краях [103] или преимущественно на краях [109] полупроводника. Исключением из этой закономерности является продукт реакции в неводном растворителе (N-метилпирролидоне) с участием многослойных листов MoS<sub>2</sub>, где кристаллические НЧ Ag круглой или овальной формы характеризуются высокой дисперсией по размерам (20—80 нм) и частично агломерированы в пирамидальные образования размерами в несколько сотен нанометров [105].

В некоторых из цитируемых работ более детально рассматриваются вопросы влияния строения подложки и реакционных условий на морфологию продуктов, образующихся в результате химического восстановления солей металлов.

Так, в работе [104] показано, что рост НЧ металлов на поверхности [001] листов MoS<sub>2</sub> является эпитаксиальным и образующиеся металлические наноструктуры имеют преимущественно [111] и [101] ориентацию граней. Подобный эффект объясняется минимальными из возможных различиями между кристаллографическими параметрами соответствующих решеток металлов и подложки, а также возможным вкладом 1T-полиморфной модификации MoS<sub>2</sub>, образующейся наряду с 2H-формой при химической эксфолиации массивного полупроводника. Такой темплатированный нанолитами MoS<sub>2</sub> эпитаксиальный рост НЧ металлов представляет собой многообещающую стратегию для удобного получения с высоким выходом новых функциональных материалов, в частности катализаторов, с целенаправленно ориентированными кристаллическими гранями металла.

Показано также, что морфология нанокompозитов существенно зависит от способа получения листов полупроводника и реакционных условий. В частности, установлено [106], что при одинаковых

реакционных условиях золото на листах  $\text{MoS}_2$ , полученных методом ультразвуковой эксфолиации, осаждается в виде поликристаллических дендритов, тогда как в случае  $\text{MoS}_2$ , эксфолиированного механическим способом, образуются близкие к монодисперсным сферические НЧ Au. Наблюдающиеся отличия объяснены наличием в образцах различного количества дефектов, на которых происходит нуклеация НЧ Au. Изучено влияние длительности МВ-облучения реакционной смеси на морфологию композитов, и на основании полученных данных предложен диффузионный механизм образования НЧ Au на поверхности 2D  $\text{MoS}_2$ .

Значительное влияние природы стабилизатора в определении морфологии композитов и стабильности их коллоидов наглядно продемонстрировано в работе [111]. Показано, что при использовании в качестве стабилизатора натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (СМС) НЧ Au гомогенно распределяются на всей поверхности листов  $\text{MoS}_2$ , что объясняется наличием в стабилизаторе большого количества карбоксильных и гидроксильных групп, которые могут координироваться к иону Au(III) и способствовать гомогенному осаждению НЧ Au на поверхности. Если вместо СМС в качестве стабилизатора используется Tween 80 в тех же экспериментальных условиях, НЧ Au образуются предпочтительно на краях пластинок  $\text{MoS}_2$ . Проявление такого селективного роста НЧ может возникать из-за того, что Tween 80 не имеет ионных групп и атомы металла имеют тенденцию адсорбироваться на богатых дефектами краях с высокой поверхностной энергией. Кроме того, СМС может продуцировать заряд на поверхности листов композита, приводя к их электростатическому отталкиванию и препятствуя тем самым коагуляции. Другие небольшие молекулярные ПАВ, такие как додецилсульфат натрия или цетилтриметиламмоний бромид, не проявляют стабилизирующего эффекта по отношению к коллоидам нанокompозитов в воде. Интересный эффект, также связанный с природой стабилизатора, обнаружен в работе [110]. Показано, что продолжительное (6 ч) нагревание раствора НЧ композитов  $\text{Pt}@MoS_2$ , стабилизированных поливинилпирролидоном, приводит к образованию композитных нанолент шириной 40–80 нм и длиной несколько микрометров, в которых сохраняется первоначальное расположение НЧ металла. Подобный эффект авторы объяснили самоорганизацией молекул стабилизатора в наноленты, выполняющие роль 1D-темплата. Необходимо также отметить, что использование на стадии восстановления смеси прекурсоров двух металлов позволило впервые

получить композит с НЧ, представляющими собой двухкомпонентный сплав PtAg [110].

Одной из особенностей ДХПМ является химическая инертность, препятствующая их функционализации органическими молекулами, что серьезно ограничивает возможные области их применения. Оригинальный подход преодоления этого фактора предложен в работах [112, 113]. Авторы показали, что УЗ-обработка интеркалированного литием  $\text{MoS}_2$  при химической эксфолиации в растворах, содержащих тиолзамещенные соединения (в частности, меркаптопропионовую кислоту), приводит к образованию листов дихалькогенида, ковалентно функционализированных карбоксильными группами ( $\text{MoS}_2\text{—COOH}$ ). Плотность покрытия поверхности полупроводника такими группами можно контролировать путем варьирования препаративных условий, в частности количества структурных дефектов в нанолитах. Показано, что карбоксильные группы связывают катионы металлов, которые выступают как центры нуклеации образующихся в результате восстановления НЧ металлов. Такая функционализация позволит тонко контролировать размер, морфологию и плотность покрытия НЧ металлов в композитах. В частности, показано, что в отличие от монодисперсных НЧ платины (9 нм) и серебра (5 нм), осаждающихся на поверхность  $\text{MoS}_2\text{—COOH}$ , при использовании немодифицированного полупроводника в идентичных экспериментальных условиях образуются полидисперсные НЧ тех же металлов (5–100 нм и 8–120 нм соответственно). Область применимости данного подхода не ограничивается только НЧ металлов, но может быть распространена на другие НЧ, например  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Последующее химическое восстановление металлов на таких композитах открывает путь к получению трехкомпонентных гибридов, что было проиллюстрировано получением композита, содержащего  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и Pt [113]. Похожий подход осаждения НЧ металла путем химического восстановления был использован для получения трехкомпонентного гибрида Pt- $\text{MoS}_2$ -ZIF-8, имеющего структуру типа ядро-оболочка и основанного на композите дисульфида молибдена с имидазольным металл-органическим каркасом ZIF-8 [107].

#### Восстановление солей металлов за счет окисления ДХПМ

Очевидно, что рассмотренный выше способ получения композитов  $\text{НЧ}@MX_2$  путем химического восстановления соответствующих катионов сильными восстановителями не лимитируется природой металла. В то же время установлено, что в частном случае Au-содержащих композитов в качестве

Таблица 2

## Композиты НЧ золота с 2D ДХПМ, полученные без использования дополнительных восстановителей

Характеристики ДХПМ и способ его получения	Средний размер НЧ золота	Реагенты и реакционные условия (растворитель, источник металла, температура, длительность реакции)	Лит.
MoS <sub>2</sub> (монослойный); А	Дендриты	Вода, HAuCl <sub>4</sub> , к.т., 5 с	[104]
MoS <sub>2</sub> (монослойный); А, Б WS <sub>2</sub> (монослойный); А	н.у.	Вода, HAuCl <sub>4</sub> , к.т., несколько секунд	[114]
MoS <sub>2</sub> (монослойный); В	5 нм	Вода, AuCl <sub>3</sub> , к.т., 20 с	[115]
MoS <sub>2</sub> (несколько слоев); А	Полидисперсные, от 2 до >10 нм	Вода, AuCl <sub>3</sub> , к.т.	[115]
MoS <sub>2</sub> (монослойный); А	5 нм	Вода, HAuCl <sub>4</sub> , 60 °С, МВ-облучение, 5 мин	[116]
MoS <sub>2</sub> (двухслойный); А	20 нм	Вода, HAuCl <sub>4</sub> , 60 °С, МВ-облучение, 5 мин	[117]
MoS <sub>2</sub> (несколько слоев); Г	23 нм	45 % этанол, HAuCl <sub>4</sub> , 5 сут	[118]
MoS <sub>2</sub> (несколько слоев); Г	От 6,5 до 13 нм в зависимости от концентрационных условий	N-метилпирролидон, HAuCl <sub>4</sub> , 7 сут	[119]

*Примечания.* А — химическая эксфолиация, Б — механическая эксфолиация, В — химическое осаждение из паров, Г — эксфолиация при действии ультразвука; н.у. — размеры НЧ в работе не указаны; к.т. — комнатная температура.

восстановителя ионов Au(III) могут выступать собственно листы ДХПМ (самовосстановление золота) (табл. 2). Такой синтетический подход представляется очень привлекательным, поскольку позволяет реализовать одностадийный метод получения нанокompозитов без использования дополнительных агрессивных химических реагентов с соблюдением принципов зеленой химии.

Так, в работе [104] установлено, что, в отличие от НЧ Pd, Pt и Ag, для которых наблюдается эпитаксиальный рост на поверхности MoS<sub>2</sub> при действии восстановителей, металлическое золото в их отсутствие образует дендриты. Авторы объяснили обнаруженный факт существенно более высокой скоростью протекания реакции восстановления в последнем случае. Действительно, реакции восстановления Au(III) в водных растворах протекают довольно быстро (табл. 2), однако такое объяснение является недостаточным, поскольку более поздние работы засвидетельствовали образование изолированных НЧ Au даже в этих условиях.

Термодинамический анализ свидетельствует [114, 120], что движущей силой самопроизвольного восстановления Au(III) является разница между уровнем Ферми ДХПМ и редокс-потенциалом пары Au(III)/Au(0), составляющая около 0,8 В (рис. 5). При этом каждая формульная единица MS<sub>2</sub> (M = Mo, W) при окислении до M(VI) и S(VI) формально способна отдать 18 электронов в соответствии с уравнением

$$6\text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{MS}_2 + 12\text{H}_2\text{O} = 6\text{Au} + \text{MO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 24\text{HCl}.$$

В качестве возможного механизма предполагается, что восстановление  $[\text{AuCl}_4]^-$  происходит в случайных местах поверхности MS<sub>2</sub> в результате самопроизвольного переноса электрона. Возникающий при этом дефицит электронной плотности компенсируется за счет электронной проводимости слоя S—M—S окислением дисульфида на ближайшем структурном дефекте. Вследствие этого места, расположенные вблизи таких дефектов, становятся предпочтительными для нуклеации металла. Данный механизм объясняет преимущественную локализацию НЧ золота на краях пластинок MS<sub>2</sub> (т. е. в местах максимальной концентрации структурных дефектов), как это наблюдалось для реакций с участием ННТ-MoS<sub>2</sub>, ННТ-WS<sub>2</sub> и НФ-MoS<sub>2</sub> в водных растворах [120].

Проявление подобного эффекта в случае 2D ДХПМ было наглядно продемонстрировано в работе [114], в которой в качестве субстратов были использованы образцы MoS<sub>2</sub>, полученные различными способами (химическая либо механическая эксфолиация). Как известно, химическая эксфолиация приводит к существенно более дефектному продукту, чем механическая. В частности, на пластинках химически эксфолиированного MoS<sub>2</sub> наблюдается наличие рваных кромок и в некоторых случаях даже разломов базальных плоскостей, тогда как механически расслоенный образец характе-

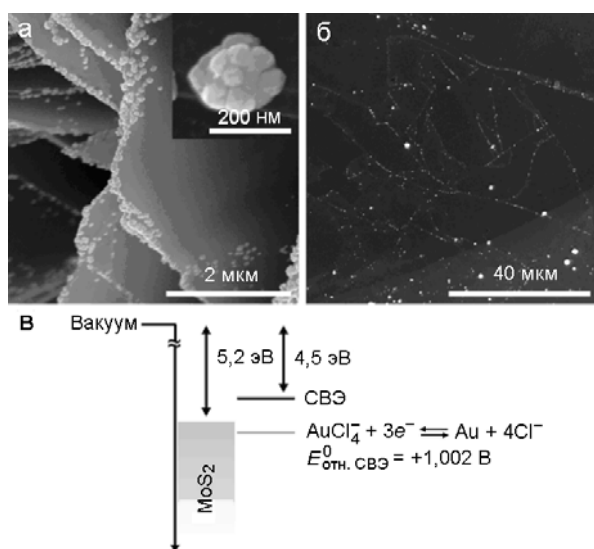


Рис. 5. Изображение композита Au@MoS<sub>2</sub>, показывающее, что НЧ Au образуются преимущественно в местах дефектов, таких как кромки (а) или линейные дефекты (б) на базальных плоскостях монокристалла MoS<sub>2</sub> (вставка: увеличенное изображение НЧ Au), и энергетическая диаграмма (в), показывающая, что уровень Ферми MoS<sub>2</sub> расположен выше восстановительного потенциала пары Au(III)/Au(0), что делает возможным протекание самопроизвольной редокс-реакции. Перепечатано с разрешения [114]. Copyright © 2013, American Chemical Society.

ризуется ровными ребрами и гладкой поверхностью. Такие особенности строения подложки и определяют места локализации НЧ Au на структурных дефектах (рис. 5). Аналогичный эффект наблюдается и в случае подложек, полученных методами CVD и химической эксфолиации. Так, использование в данных процессах наименее дефектных наноллистов MoS<sub>2</sub>, полученных первым методом, приводит к осаждению НЧ Au практически исключительно на их краях [115].

Интересный и очень перспективный с точки зрения возможного практического применения подход контролируемого нанесения структурных дефектов на листы ДХПМ предложен в работе [121]. Авторы показали, что действие лазерного облучения (в том числе с использованием различных трафаретов) приводит к появлению на поверхности листов MoS<sub>2</sub> областей, обогащенных дефектами. Обработка таких 2D-структур водным раствором AuCl<sub>3</sub> приводит к быстрому (10 с) самопроизвольному осаждению НЧ Au, воспроизводящему использованный трафарет. Размер и плотность заполнения НЧ металла поверхности листов MoS<sub>2</sub> можно легко контролировать изменением мощности лазерного облучения и длительностью редокс-реак-

ции. Кроме того, показано, что морфология покрытия сильно зависит также и от толщины пленок полупроводника.

В реакциях самопроизвольного восстановления Au(III), как и в случае процессов с участием дополнительных восстановителей, варьирование соотношения концентраций Au(III)/MX<sub>2</sub> является удобным способом контроля морфологии наноккомпозитов (размер НЧ Au, плотность покрытия поверхности MoS<sub>2</sub>, содержание золота в продукте) [114, 117, 120]. В работе [120] на примере взаимодействия HAuCl<sub>4</sub> с ННТ-MoS<sub>2</sub> и ННТ-WS<sub>2</sub> в водной среде установлено, что с возрастанием соотношения концентраций реагентов (от 1 : 1 до 56 : 1) наблюдается закономерное увеличение размера НЧ Au от 4 ± 2 до 30 ± 8 нм (ННТ-WS<sub>2</sub>) и от 6 ± 2 до 35 ± 10 нм (ННТ-MoS<sub>2</sub>). При больших избытках Au(III) наблюдалось также образование сплошных островков или цепочек НЧ металла. В целом аналогичная картина зарождения и эволюции НЧ при увеличении относительной концентрации Au(III) имеет место и в реакции с 2D MoS<sub>2</sub> [117], хотя авторы этой работы не анализировали зависимость размеров образующихся НЧ золота от соотношения реагентов. Необходимо также отметить, что в данном случае при высоком содержании соли Au(III) наблюдалось растворение MoS<sub>2</sub> вследствие его окисления до водорастворимой молибденовой кислоты.

Обсуждавшиеся выше данные относятся к реакциям, протекающим в водной среде. Можно ожидать, что использование неводных растворителей будет приводить к определенной специфике в протекании редокс-процессов. Действительно, как было показано в работах [118, 119], использование неводных сред (45 % водный этанол, ДМФА, N-метилпирролидон (NMP)) приводит к существенному уменьшению скорости восстановления металла. Наблюдающиеся кинетические кривые можно описать суперпозицией двух параллельных процессов, при этом степени превращения Au(III) в зависимости от растворителя несколько отличаются и за 50 ч составляют около 29 % (в ДМФА) и 15 % (в NMP). Если предположить, что зарождение и рост НЧ Au в рассматриваемых случаях происходит по механизму Фольмера — Вебера, как это наблюдали в работе [79] для случая вакуумного напыления, такая особенность может отражать одновременное протекание реакций восстановления иона металла как на структурных дефектах пластинок дисульфида (первичная нуклеация), так и на образовавшихся нанокластерах золота (рост размеров НЧ). Можно ожидать, что сольватация реакционных партнеров различными по своим электронным свойствам молекулами ДМФА и NMP будет влиять на величины эффективных редокс-реак-

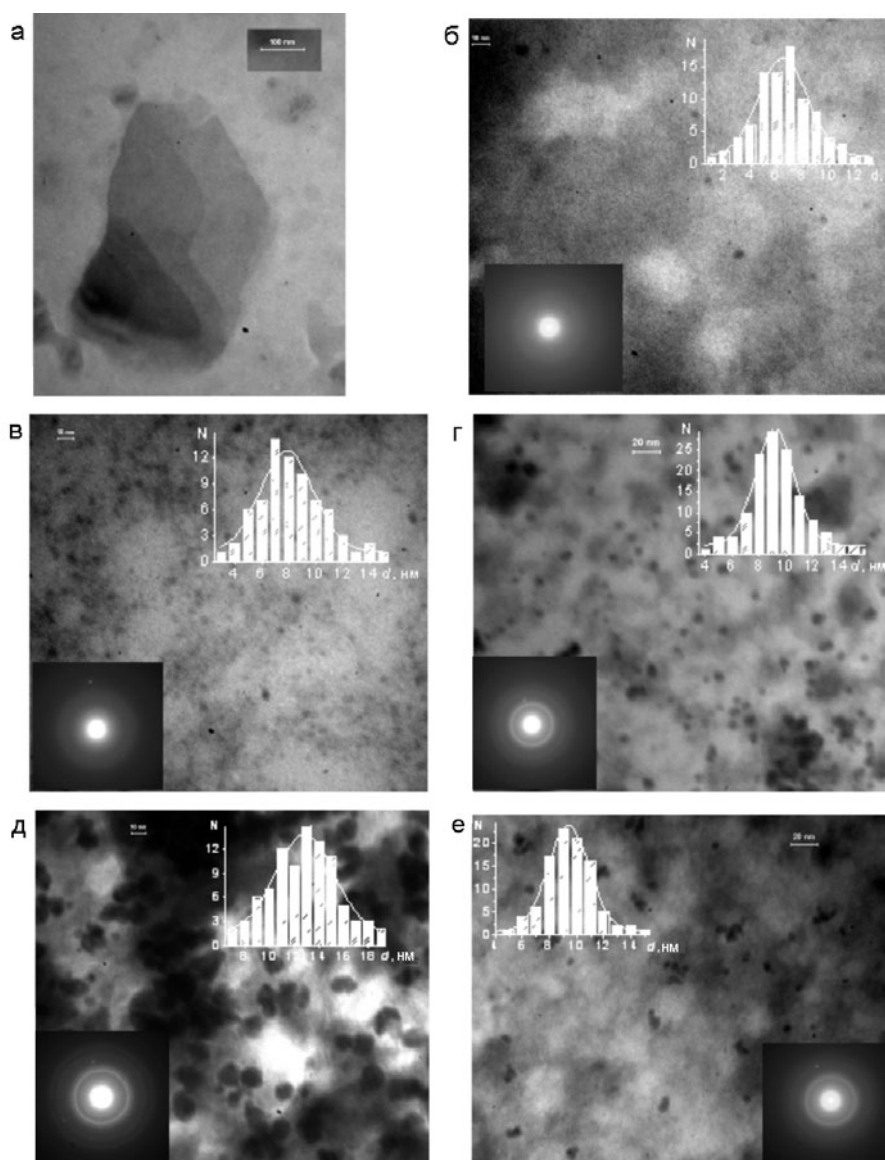


Рис. 6. Изображения листов  $\text{MoS}_2$ , полученных ультразвуковой эксфолиацией в N-метилпирролидоне (а), а также изображения, электронограммы и гистограммы распределения НЧ Au по размерам для композитов  $\text{Au@MoS}_2$ , полученных при взаимодействии коллоидов дисульфида молибдена с  $\text{H[AuCl}_4]$  при соотношениях реагентов  $C_{\text{Au(III)}}/C_{\text{MoS}_2}$  2 : 1 (б), 3 : 1 (в), 4 : 1 (г) и 5 : 1 (д), а также в смеси ДМФА/вода (1 : 1) при соотношении  $C_{\text{Au(III)}}/C_{\text{MoS}_2} = 4 : 1$  (е). Метки на фотографиях соответствуют 100 нм (а), 10 нм (б, в, д) или 20 нм (г, е) [119].

тенциалов реагентов, приводя к наблюдаемым отличиям скоростей расходования ионов золота(III) в зависимости о растворителя [119]. Интересно отметить, что проведение реакции в 45 % водном этаноле при более чем 30-кратном избытке окислителя (соли Au(III)), в отличие от водных растворов [117], не приводит к растворению дисульфида. Вероятно, этот факт объясняется участием в данном редокс-процессе спирта в качестве восстановителя, т. е.  $\text{MoS}_2$  можно рассматривать как медиатор переноса электронов.

В целом влияние соотношения реагентов на морфологию образующихся нанокompозитов для реакций в неводных растворах напоминает таковое для водных сред. Так, композиты, образующиеся в NMP при возрастании соотношения  $\text{Au(III)}/\text{MoX}_2$ , демонстрируют закономерный рост размеров НЧ Au от  $6,5 \pm 2,0$  нм (соотношение 2 : 1) до  $13,0 \pm 2,5$  нм (5 : 1) с одновременным увеличением степени их агломерации (рис. 6) [119]. При этом замена NMP на ДМФА в качестве растворителя, несмотря на некоторые отличия в кинетике протекания про-



цессов, не приводит к существенным изменениям строения образующегося композита (размер НЧ Au  $9,5 \pm 1,5$  нм при соотношении реагентов 3,6 : 1). С другой стороны, размер НЧ Au (20 нм) в нанокompозите, образовавшемся в водном растворе при соотношении  $C_{\text{Au(III)}}/C_{\text{MoS}_2} = 4,8 : 1$  [117], существенно больше, чем в полученном в NMP при близком соотношении реагентов [119].

В вышеперечисленных работах образование НЧ Au основано на химических свойствах ДХПМ. Недавно был предложен новый синтетический подход, использующий полупроводниковые свойства  $\text{MoS}_2$  для получения его композитов с НЧ Ag [122]. Он основывается на прямом фотовозбуждении полупроводника видимым светом в присутствии ионов  $\text{Ag(I)}$ , что приводит к восстановлению металла. Строение образующихся нанокompозитов зависит от времени фотооблучения. В частности, кратковременная экспозиция приводит к образованию на листах полупроводника НЧ Ag, которые при дальнейшем облучении эволюционируют в относительно полидисперсные нанопластины серебра с латеральными размерами  $420 \pm 270$  нм и толщиной  $53 \pm 32$  нм. Самопроизвольное восстановление ионов  $\text{Ag(I)}$  до металла с образованием полидисперсных НЧ Ag на листах  $\text{MoS}_2$ , покрытых красителем родамином Б, описано также в работе [123].

#### Перспективы применения композитов 2D ДХПМ с НЧ металлов

##### Катализ

Несмотря на относительно небольшое количество опубликованных в данной области работ, можно утверждать, что композиты  $\text{M@ДХПМ}$  представляют собой перспективные катализаторы ряда процессов, протекающих в каталитическом, электрокаталитическом и фотокаталитическом режимах. Ниже приведено обобщение полученных данных.

Гидродесульфуризация, т. е. каталитическое превращение тиофенов в производные бутана при относительно низких температурах ( $300\text{—}400$  °C), является важным промышленным процессом удаления серы из углеводородных топлив. Одними из перспективных классов катализаторов данного процесса являются массивные ДХПМ [124]. Исследования в этом направлении показали, что использование в таких реакциях композитов НЧ металлов с 2D ДХПМ открывает новые возможности для улучшения свойств катализаторов этого типа. В частности, показано, что нанокompозит, образованный ННТ  $\text{MoS}_2$  и НЧ Ni (50,2 % мас.), проявляет улучшенные каталитические характеристики, демонстрируя высокие конверсии тиофена (99 %), бензотиофена (98 %) и дибензотиофена (94 %) при

температуре 325 °C [102]. Высказано предположение, что такая высокая активность объясняется синергизмом каталитического действия обоих компонентов и высокой удельной поверхностью катализатора, вызванной наличием на трубках  $\text{MoS}_2$  большого количества НЧ Ni размером 5—10 нм. Аналогичное поведение наблюдалось также для композитов, представляющих собой листы  $\text{MoS}_2$  с нанесенными на них НЧ Co и Ni (конверсия тиофена 98 % при 375 °C) [125]. В то же время композиты на основе ННТ  $\text{WS}_2$  проявляют существенно худшую каталитическую активность (конверсия тиофена около 12 % при 600 °C) [126].

Показано, что трехкомпонентный нанокompозит, состоящий из  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и Pt, проявляет более высокую, чем известные Pt-содержащие катализаторы, активность в реакции восстановления 4-нитрофенола в 4-аминофенол при действии  $\text{NaBH}_4$  [113]. Более того, данный катализатор легко выделяется из реакционной смеси путем магнитного разделения и может быть использован как минимум в 10 последующих циклах без заметной потери каталитической активности.

В литературе приведены также примеры использования нанокompозитов на основе 2D ДХПМ в некоторых электрокаталитических реакциях. Так, установлено, что композиты состава  $\text{Ni-Fe@MoS}_2$  с варьируемым относительным содержанием металлов, полученные методом электроосаждения, проявляют каталитическую активность в реакции электроокисления гидразина [127]. При этом самая высокая эффективность, превышающая таковую для никелевого металлического электрода, характерна для композита с соотношением  $\text{Ni} : \text{Fe} = 80 : 20$ . Интересно отметить, что эффективность данного материала как электрокатализатора превышает таковую для похожего по строению композита, в котором в качестве подложки использован графен.

Другим примером электрокаталитических реакций с участием нанокompозитов ДХПМ является реакция окисления метанола в щелочной среде. В работе [111] на примере композитов  $\text{M@MoS}_2$  ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Pd}$  и  $\text{Pt}$ ) показано, что присутствие НЧ металлов существенно повышает электронотранспортные и импедансные характеристики  $\text{MoS}_2$ -содержащих комбинированных стеклоуглеродных электродов. Изучение Pd-содержащего электрода в реакции электроокисления метанола показало его существенно более высокую каталитическую активность по сравнению с электродом, содержащим коммерческий катализатор — 10 % Pd/C (плотности токов анодных пиков 433,5 и 154,2 мА/мг соответственно). Установлено, что НЧ Pd в данном электроде остаются стабильными и не агрегируются во время электрохимического

процесса. Авторы [111] также показали, что наблюдаемая высокая каталитическая активность композита  $\text{Pd@MoS}_2$  объясняется наличием в полупроводнике метастабильной металлической  $1T$ -фазы, которая переходит в стабильную  $1H$ -фазу при отжиге композита, а также сильными электронными взаимодействиями между листами  $\text{MoS}_2$  и НЧ Pd.

Очень важной с точки зрения решения энергетических проблем является реакция выделения водорода из воды (hydrogen evolution reaction, HER,  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ), протекающая как в электро-, так и в фотокаталитическом режиме. Недавно полученные данные свидетельствуют, что композиты НЧ металлов с 2D ДХПМ могут представлять интерес как электрокатализаторы данного процесса. Так, на основании сравнения электрокаталитической активности монослойного  $\text{MoS}_2$  и его композита с НЧ Pt было показано, что декорирование поверхности полупроводника НЧ металла приводит к существенному усилению каталитической активности (наклон Тафеля 94 и 40 мВ на декаду соответственно). Важно, что при одинаковом приложенном потенциале катализатор  $\text{Pt@MoS}_2$  демонстрирует существенно более высокую плотность тока, чем коммерческий Pt/C при той же нагрузке Pt [104]. Наблюдающийся эффект авторы объяснили несколькими факторами, к числу которых относятся сильное электронное взаимодействие между НЧ Pt и листами  $\text{MoS}_2$ , благоприятная ориентация каталитически активных граней металла, вызванная эпитаксиальным ростом его НЧ на подложке, и большая удельная поверхность гибридной наноструктуры. Аналогичное поведение наблюдалось также и для композитов НЧ Pt с нанолитами  $\text{TiS}_2$  и  $\text{TaS}_2$  [128].

Известно, что золото является инертным материалом в реакции электрохимического выделения водорода. Тем не менее, как было показано в работе [114], нанесение небольшого количества НЧ Au на листы  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WS}_2$  существенно повышает их каталитическую активность в данном процессе. Установлено, что увеличение содержания Au в композитах приводит к уменьшению потенциалов перенапряжения, увеличению плотности каталитических токов и уменьшению тафелевских наклонов (до 57 мВ на декаду при содержании Au 39,5 % мол. в композите  $\text{Au@MoS}_2$ ). Электрическое сопротивление композитов значительно уменьшается даже при небольших нагрузках металла (3,3 % мол.), свидетельствуя, что повышение их электрокаталитических свойств является следствием улучшения транспорта заряда через НЧ Au. Как уже отмечалось выше, композиты, представляющие собой листы  $\text{MoS}_2$ , нанесенные на золотую фольгу или по-

крывающие поверхность нанопористого золота, также проявляют электрокаталитическую активность в реакции выделения водорода [90, 93].

Некоторые из материалов, основанных на нанолитах ДХПМ, могут проявлять также фотокаталитические свойства в реакции выделения водорода, как это было показано на примере композитов, содержащих два полупроводника  $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$  [129] и  $\text{CdS@графен/MoS}_2$  [130]. Однако существенным недостатком таких систем являются ограниченные возможности предотвращения рекомбинации между фотогенерированными носителями зарядов. В работе [108] показано, что нанесение НЧ Cr или Ag на поверхность нанолитов  $\text{MoS}_2$  приводит к полному подавлению фотолюминесценции полупроводника вследствие эффективного разделения зарядов и наличия энергетического барьера на границе раздела металл/полупроводник. Такие композиты в комбинации с НЧ CdS использованы как сокатализаторы в реакции фотовыделения водорода. Показано, что при одинаковой нагрузке нанокompозитные катализаторы, содержащие НЧ Cr или Ag, проявляют существенно более высокую активность, чем собственно  $\text{MoS}_2$  (средняя скорость выделения водорода 18, 38 и 107 ммоль/г·ч для  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Cr@MoS}_2$  и  $\text{Ag@MoS}_2$  соответственно). Различия в эффективности Cr- и Ag-содержащих фотокатализаторов объяснена более высоким барьером, возникающим на границе раздела металл/полупроводник вследствие большей работы выхода для Ag по сравнению с Cr. Разработанный катализатор  $\text{CdS@Cr@MoS}_2$ , в отличие от  $\text{CdS@MoS}_2$ , характеризуется повышенной антифотокоррозионной устойчивостью, и его активность практически не изменяется на протяжении 12 ч, демонстрируя линейную зависимость от времени облучения.

Другой механизм влияния НЧ металла на каталитические свойства их композита с ДХПМ обнаружен в работе [109]. Установлено, что нанокompозит  $\text{Au@MoS}_2$  характеризуется более эффективным по сравнению с чистым полупроводником поглощением энергии видимого света вследствие плазмонного резонанса НЧ Au. Высказано предположение, что такая особенность может привести к повышенной фотокаталитической активности этого материала. Действительно, его использование в качестве фотоанода в фотоэлектрохимической ячейке показало, что данный композит при небольшой нагрузке Au (~3 % мас.) производит значительно больший фототок при 0,8 В ( $370 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), чем чистый 2D  $\text{MoS}_2$  ( $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Интересно, что термическая обработка такого фотоанода ( $350^\circ\text{C}$ ) приводит к возрастанию фототока до  $790 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , что объясняется переходом частично присут-

ствующей в исходном материале металлической 1T- в полупроводниковую 1H-модификацию. Таким образом, НЧ Au в данном композите выполняют несколько функций — ловушка фотогенерированных полупроводником электронов, поверхностный плазмонный резонатор, генерирующий локальное электрическое поле, облегчающее разделение зарядов в MoS<sub>2</sub>, и поставщик «горячих» электронов для прямого восстановления воды.

### Сенсорика

В настоящее время разработано несколько подходов для использования композитов M@ДХПМ в аналитических целях. Так, в работе [116] предложен электрохимический сенсор глюкозы в сыворотке крови, полученный путем иммобилизации глюкозооксидазы на стеклоуглеродный электрод, модифицированный нанокompозитом Au@MoS<sub>2</sub>. Найдено, что использование данного композита ускоряет перенос электрона с электрода на иммобилизованный фермент, что открывает возможность проявления прямой электрохимической активности глюкозооксидазы без использования дополнительных медиаторов переноса электрона. Высокая электрокаталитическая активность материала объясняется синергическим эффектом листов полупроводника и НЧ Au. Данный биосенсор позволяет детектировать глюкозу в диапазоне концентраций от 10 до 300 мкмоль/л и даже до уровня 2,8 мкмоль/л, демонстрирует хорошую воспроизводимость и длительную временную стабильность, что делает его многообещающим кандидатом для использования в практическом клиническом анализе. Электрохимический метод анализа был успешно использован также для определения допамина в присутствии избытка аскорбиновой кислоты [131]. В этом случае отклик электрода, модифицированного композитом Au@MoS<sub>2</sub>, линейно изменяется с концентрацией аналита в диапазоне 0,1—200 ммоль/л с пределом обнаружения допамина 80 нмоль. Кроме того, для электрохимического детектирования триптофана было предложено использовать тройной нанокompозит, содержащий НЧ Ag, листы MoS<sub>2</sub> и хитозан, характеризующийся пределом обнаружения 0,05 ммоль/л [132].

В работе [123] был разработан селективный флюоресцентный сенсор для определения ионов Ag(I) в биологических объектах, представляющий собой листы MoS<sub>2</sub> с нанесенным на их поверхность красителем родамином Б. В отсутствие аналита флюоресценция красителя полностью гасится полупроводником, однако наличие в растворе ионов Ag(I) (но не других металлов) приводит к ее восстановлению. Данный эффект объясняется образова-

нием на поверхности MoS<sub>2</sub> НЧ Ag вследствие восстановления Ag(I), которые вытесняют в раствор молекулы красителя, тем самым восстанавливая флюоресценцию. Кроме того, НЧ Ag дополнительно усиливают флюоресценцию остающегося на поверхности родамина Б. Такой механизм процесса делает возможным высокочувствительное детектирование ионов Ag(I) в диапазоне концентраций от 10 до 500 нмоль/л, а данный композит может рассматриваться как нетоксичная нанопроба для детектирования Ag(I) в биологических объектах (*E. Coli*).

Еще одним перспективным путем применения композитов M@ДХПМ в сенсорике является их использование в качестве подложек в методе усиленного поверхностью рамановского рассеяния (surface-enhanced raman scattering, SERS), который используется для сверхчувствительного детектирования большого разнообразия химических и биологических объектов. Данный метод основывается на усилении рамановского сигнала аналита благодаря поверхностному плазмону НЧ металла (коэффициент усиления 10<sup>6</sup>—10<sup>8</sup>) и переносу заряда между детектируемой молекулой и субстратом (коэффициент усиления 10—10<sup>2</sup>) [133]. Перспективность использования рассматриваемых нанокompозитов в этом аналитическом методе была проиллюстрирована несколькими примерами.

Так, показано, что нанокompозит Ag@MoS<sub>2</sub> может быть использован для детектирования 2-меркаптобензимидазола [105] или 1-фенил-5-меркаптотетразола [122] как тестовых молекул, способных координироваться к Ag через тиольные группы. На основании полученных данных высказано предположение, что органические молекулы действительно связываются с металлическими доменами, а 2-меркаптобензимидазол имеет перпендикулярную к поверхности НЧ Ag ориентацию.

Усиление вследствие SERS-эффекта рамановского сигнала другой тестовой молекулы — красителя родамина 6Ж — при использовании композита Au@MoS<sub>2</sub> было обнаружено в работах [100, 117]. Кроме электромагнитного усиления, вызванного плазмонным резонансом НЧ Au, наблюдающийся эффект может объясняться также химическим усилением благодаря увеличению количества положительно заряженных молекул родамина 6Ж на отрицательно заряженной поверхности полупроводника, покрытого слоем стабилизатора, содержащего карбоксильные группы [100]. Разработанный сенсор позволяет детектировать краситель в концентрации до 10<sup>-6</sup> моль/л и характеризуется высокими стабильностью и воспроизводимостью аналитического сигнала [117].

В работе [121] показано, что использование в качестве субстрата аналогичного нанокompозита Au@MoS<sub>2</sub> приводит к существенному усилению интенсивности рамановских пиков органических красителей родамина 6Ж, метиленового голубого и родамина 101 (коэффициенты усиления 307,9; 218,5 и 1843,5 соответственно). Необходимо отметить, что интенсивность сигналов аналитов варьируется в зависимости от размера НЧ Au и плотности заполнения ими поверхности полупроводника. Кроме того, поскольку ароматические аналиты, не содержащие тиольных групп, плохо адсорбируются на поверхности плазмонных металлов, полученные результаты свидетельствуют, что иммобилизация НЧ этих металлов на листы MoS<sub>2</sub> позволяет частично преодолеть данное затруднение.

### Электронные устройства

Очевидно, что благодаря своим специфическим характеристикам, являющимся суперпозицией (а во многих случаях и результатом синергизма) металлических свойств НЧ и полупроводниковых свойств ДХПМ, образованные ими нанокompозиты представляются весьма привлекательными для конструирования электронных устройств различного функционального назначения. Некоторые из возможностей подобного использования рассматриваемых материалов упоминались выше. Поскольку анализ публикаций, посвященных устройству электронных приборов на основе композитов М@ДХПМ, выходит за рамки настоящего обзора, ниже будут лишь перечислены некоторые работы в этой области. Они касаются изучения физических характеристик контактов металл/полупроводник в потенциальных электронных устройствах [106], эффектов усиления фототоков в фотодиодах [81–83, 98], в том числе и в диапазоне полосы плазмонного резонанса НЧ металла [109], плазмонной накачки экситонной люминесценции полупроводника [84], а также конструирования транзисторов, оптоэлектронных устройств [115] и плазмонных органических солнечных ячеек [99].

### Заключение

Представленный материал свидетельствует, что нанокompозиты, образованные наночастицами металлов и двумерных дихалькогенидов полупроводниковой природы, представляют собой перспективный класс новых материалов, интересных как с точки зрения выяснения фундаментальных вопросов физики и химии, так и в аспекте возможностей их практического применения. Опубликованные на сегодня данные характеризуются, возможно, некоторой мозаичностью, однако это объясняется очень небольшим отрезком времени, на протяжении кото-

рого активно изучаются рассматриваемые объекты. Тем не менее имеющиеся результаты свидетельствуют, что широкие возможности вариации структурных параметров составляющих данных композитов (природа, размер, форма и ориентация наночастиц металлов на поверхности дихалькогенида; строение листов полупроводника, химическая природа его металлического и халькогенидного компонентов, степень дефектности, электронная природа полиморфных модификаций), а также их морфологии (плотность заполнения поверхности НЧ металла и степень их агрегирования) позволяют проводить целенаправленное создание функциональных материалов для их использования в катализе, сенсорике и современной электронике.

Авторы выражают искреннюю признательность академику НАН Украины В. Д. Походенко за инициирование и постоянную поддержку интереса к новому и чрезвычайно интересному классу двумерных наноматериалов, основанных на дихалькогенидах переходных металлов. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке НАН Украины в рамках целевой комплексной программы фундаментальных исследований «Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства».

### Литература

1. Butler S. Z., Hollen S. M., Cao L. et al. // ACS Nano. — 2013. — 7, N 4. — P. 2898—2926.
2. Tenne R. // Chem. Eur. J. — 2002. — 8, N 23. — P. 5297—5304.
3. Rapoport L., Fleischer N., Tenne R. // J. Mater. Chem. — 2005. — 15, N 18. — P. 1782—1788.
4. Shi W., Hughes R. W., Denholme S. J., Gregory D. H. // CrystEngComm. — 2010. — 12, N 3. — P. 641—659.
5. Gao M.-R., Xu Y.-F., Jiang J., Yu S.-H. // Chem. Soc. Rev. — 2013. — 42, N 7. — P. 2986—3017.
6. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V. et al. // Science. — 2004. — 306, N 5696. — P. 666—669.
7. Rao C. N. R., Nag A. // Eur. J. Inorg. Chem. — 2010. — N 27. — P. 4244—4250.
8. Xu M., Liang T., Shi M., Chen H. // Chem. Rev. — 2013. — 113, N 5. — P. 3766—3798.
9. Song X., Hu J., Zeng H. // J. Mater. Chem. C. — 2013. — 1, N 17. — P. 2952—2969.
10. Jing Y., Zhou Z., Cabrera C. R., Chen Z. // J. Mater. Chem. A. — 2014. — 2, N 31. — P. 12104—12122.
11. Rao C. N. R., Gopalakrishnan K., Maitra U. // ACS Appl. Mater. and Interfaces. — 2015. — 7, N 15. — P. 7809—7832.
12. Chhowalla M., Shin H. S., Eda G. et al. // Nat. Chem. — 2013. — 5, N 4. — P. 263—275.
13. Heine T. // Accounts Chem. Res. — 2015. — 48, N 1. — P. 65—72.

14. *Wilson J. A., Yoffe A. D.* // *Adv. Phys.* — 1969. — **18**, N 1. — P. 193—335.
15. *Lv R., Robinson J. A., Schaak R. E. et al.* // *Accounts Chem. Res.* — 2015. — **48**, N 1. — P. 56—64.
16. *Kuc A., Heine T.* // *Chem. Soc. Rev.* — 2015. — **44**, N 9. — P. 2603—2614.
17. *Liu G.-B., Xiao D., Yao Y. et al.* // *Ibid.* — P. 2643—2663.
18. *Wang Q. H., Kalantar-Zadeh K., Kis A. et al.* // *Nature Nanotechnol.* — 2012. — **7**, N 11. — P. 699—712.
19. *Balendhran S., Walia S., Nili H. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* — 2013. — **23**, N 32. — P. 3952—3970.
20. *Rao C. N. R., Ramakrishna Matte H. S. S., Maitra U.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2013. — **52**, N 50. — P. 13162—13185.
21. *Huang X., Zeng Z., Zhang H.* // *Chem. Soc. Rev.* — 2013. — **42**, N 5. — P. 1934—1946.
22. *Ganatra R., Zhang Q.* // *ACS Nano.* — 2014. — **8**, N 5. — P. 4074—4099.
23. *Rao C. N. R., Maitra U., Waghmare U. V.* // *Chem. Phys. Lett.* — 2014. — **609**. — P. 172—183.
24. *Wang H., Feng H., Li J.* // *Small.* — 2014. — **10**, N 11. — P. 2165—2181.
25. *Zhao W., Ribeiro R. M., Eda G.* // *Accounts Chem. Res.* — 2015. — **48**, N 1. — P. 91—99.
26. *Zeng H., Cui X.* // *Chem. Soc. Rev.* — 2015. — **44**, N 9. — P. 2629—2642.
27. *Pimenta M. A., del Corro E., Carvalho B. R. et al.* // *Accounts Chem. Res.* — 2015. — **48**, N 1. — P. 41—47.
28. *Zhang X., Qiao X.-F., Shi W. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* — 2015. — **44**, N 9. — P. 2757—2785.
29. *Wang H., Yuan H., Hong S. S. et al.* // *Ibid.* — P. 2664—2680.
30. *Voiry D., Mohite A., Chhowalla M.* // *Ibid.* — P. 2702—2712.
31. *Vesborg P. C. K., Seger B., Chorkendorff I.* // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2015. — **6**, N 6. — P. 951—957.
32. *Feng F., Wu J., Wu C., Xie Y.* // *Small.* — 2015. — **11**, N 6. — P. 654—666.
33. *Najmaei S., Yuan J., Zhang J. et al.* // *Accounts Chem. Res.* — 2015. — **48**, N 1. — P. 31—40.
34. *Zou X., Yakobson B. I.* // *Ibid.* — P. 73—80.
35. *Sun Y., Gao S., Lei F., Xie Y.* // *Chem. Soc. Rev.* — 2015. — **44**, N 3. — P. 623—636.
36. *Guo Y., Xu K., Wu C. et al.* // *Ibid.* — P. 637—646.
37. *Jariwala D., Sangwan V. K., Lauhon L. J. et al.* // *ACS Nano.* — 2014. — **8**, N 2. — P. 1102—1120.
38. *Yuan H., Wang H., Cui Y.* // *Accounts Chem. Res.* — 2015. — **48**, N 1. — P. 81—90.
39. *Lembke D., Bertolazzi S., Kis A.* // *Ibid.* — P. 100—110.
40. *Buscema M., Island J. O., Groenendijk D. J. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* — 2015. — **44**, N 11. — P. 3691—3718.
41. *Tan C., Liu Z., Huang W., Zhang H.* // *Ibid.* — P. 2615—2628.
42. *Sun Z., Chang H.* // *ACS Nano.* — 2014. — **8**, N 5. — P. 4133—4156.
43. *Min Y., Moon G. D., Kim C.-E. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* — 2014. — **2**, N 31. — P. 6222—6248.
44. *Kim Y., Ha K.-H., Oh S. M., Lee K. T.* // *Chem. Eur. J.* — 2014. — **20**, N 38. — P. 11980—11992.
45. *Pumera M., Sofer Z., Ambrosi A.* // *J. Mater. Chem. A.* — 2014. — **2**, N 24. — P. 8981—8987.
46. *Gunjakar J. L., Kim I. Y., Lee J. M. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* — 2014. — **118**, N 8. — P. 3847—3863.
47. *Chen Y., Tan C., Zhang H., Wang L.* // *Chem. Soc. Rev.* — 2015. — **44**, N 9. — P. 2681—2701.
48. *Yang J., Shin H. S.* // *J. Mater. Chem. A.* — 2014. — **2**, N 17. — P. 5979—5985.
49. *Singh A. K., Mathew K., Zhuang H. L., Hennig R. G.* // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2015. — **6**, N 6. — P. 1087—1098.
50. *Li H., Wu J., Yin Z., Zhang H.* // *Accounts Chem. Res.* — 2014. — **47**, N 4. — P. 1067—1075.
51. *Ji Q., Zhang Y., Zhang Y., Liu Z.* // *Chem. Soc. Rev.* — 2015. — **44**, N 9. — P. 2587—2602.
52. *Shi Y., Li H., Li L.-J.* // *Ibid.* — P. 2744—2756.
53. *Posudievsky O. Yu., Khazieieva O. A., Cherepanov V. V. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* — 2013. — **1**, N 39. — P. 6411—6415.
54. *Nguyen E. P., Carey B. J., Daeneke T. et al.* // *Chem. Mater.* — 2015. — **27**, N 1. — P. 53—59.
55. *Geim A. K., Grigorieva I. V.* // *Nature.* — 2013. — **499**, N 7459. — P. 419—425.
56. *Lim H., Yoon S. I., Kim G. et al.* // *Chem. Mater.* — 2014. — **26**, N 17. — P. 4891—4903.
57. *Tan C., Zhang H.* // *Chem. Soc. Rev.* — 2015. — **44**, N 9. — P. 2713—2731.
58. *Banin U., Ben-Shahar Y., Vinokurov K.* // *Chem. Mater.* — 2014. — **26**, N 1. — P. 97—110.
59. *Sun J., Jin Y.* // *J. Mater. Chem. C.* — 2014. — **2**, N 38. — P. 8000—8011.
60. *Cheng H., Fuku K., Kuwahara Y. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* — 2015. — **3**, N 10. — P. 5244—5258.
61. *Suh J., Park T.-E., Lin D.-Y. et al.* // *Nano Lett.* — 2014. — **14**, N 12. — P. 6976—6982.
62. *Rastogi O., Kumar S., Bhowmick S. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* — 2014. — **118**, N 51. — P. 30309—30314.
63. *Fang H., Tosun M., Seol G. et al.* // *Nano Lett.* — 2013. — **13**, N 5. — P. 1991—1995.
64. *Shu H., Luo P., Liang P. et al.* // *ACS Appl. Mater. and Interfaces.* — 2015. — **7**, N 14. — P. 7534—7541.
65. *Suh J., Park T.-E., Lin D.-Y. et al.* // *Nano Lett.* — 2014. — **14**, N 12. — P. 6976—6982.
66. *Lin Y.-C., Dumcenco D. O., Komsa H.-P. et al.* // *Adv. Mater.* — 2014. — **26**, N 18. — P. 2857—2861.
67. *Li B., Huang L., Zhong M. et al.* // *ACS Nano.* — 2015. — **9**, N 2. — P. 1257—1262.
68. *Wang Y., Ou J. Z., Chrimes A. F. et al.* // *Nano Lett.* — 2015. — **15**, N 2. — P. 883—890.
69. *Lewis D. J., Tedstone A. A., Zhong X. L. et al.* // *Chem. Mater.* — 2015. — **27**, N 4. — P. 1367—1374.
70. *Popov I., Seifert G., Tomanek D.* // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — **108**, N 15. — P. 156802.
71. *Chen W., Santos, E. J. G., Zhu W. G. et al.* // *Nano Lett.* — 2013. — **13**, N 2. — P. 509—514.

72. Zhang W., Chiu M.-H., Chen C.-H. et al. // ACS Nano. — 2014. — **8**, N 8. — P. 8653—8661.
73. Yuan H., Cheng G., You L. et al. // ACS Appl. Mater. and Interfaces. — 2015. — **7**, N 2. — P. 1180—1187.
74. Leong W. S., Luo X., Li Y. et al. // ACS Nano. — 2015. — **9**, N 1. — P. 869—877.
75. Yamaguchi H., Blancon J.-C., Koppera R. et al. // Ibid. — P. 840—849.
76. Chen Q., Ouyang Y., Yuan S. et al. // ACS Appl. Mater. and Interfaces. — 2014. — **6**, N 19. — P. 16835—16840.
77. Chu X., Yao G., Wee A. T. S., Wang X.-S. // Nanotechnology. — 2012. — **23**, N 37. — P. 375603.
78. Scharf T. W., Goeke R. S., Kotula P. G., Prasad S. V. // ACS Appl. Mater. and Interfaces. — 2013. — **5**, N 22. — P. 11762—11767.
79. Gong C., Huang C., Miller J. et al. // ACS Nano. — 2013. — **7**, N 12. — P. 11350—11357.
80. Saidi W. A. // Cryst. Growth and Des. — 2015. — **15**, N 2. — P. 642—652.
81. Lee B., Park J., Han G. H. et al. // Nano Lett. — 2015. — **15**, N 5. — P. 3646—3653.
82. Butun S., Tongay S., Aydin K. // Ibid, N 4. — P. 2700—2704.
83. Miao J., Hu W., Jing Y. et al. // Small. — 2015. — **11**, N 20. — P. 2392—2398.
84. Najmaei S., Mlayah A., Arbouet A. et al. // ACS Nano. — 2014. — **8**, N 12. — P. 12682—12689.
85. Sarkar D., Xie X., Kang J. et al. // Nano Lett. — 2015. — **15**, N 5. — P. 2852—2862.
86. van der Zande A. M., Huang P. Y., Chenet D. A. et al. // Nat. Mater. — 2013. — **12**, N 6. — P. 554—561.
87. Ji Q., Zhang Y., Gao T. et al. // Nano Lett. — 2013. — **13**, N 8. — P. 3870—3877.
88. Zhang Y., Ji Q., Ju J. et al. // ACS Nano. — 2013. — **7**, N 10. — P. 8963—8971.
89. Zhang Y., Ji Q., Han G.-F. et al. // Ibid. — 2014. — **8**, N 8. — P. 8617—8624.
90. Shi J., Ma D., Han G.-F. et al. // Ibid, N 10. — P. 10196—10204.
91. Shi J., Yang Y., Zhang Y. et al. // Adv. Funct. Mater. — 2015. — **25**, N 6. — P. 842—849.
92. Shi J., Zhang X., Ma D. et al. // ACS Nano. — 2015. — **9**, N 4. — P. 4017—4025.
93. Tan Y., Liu P., Chen L. et al. // Adv. Mater. — 2014. — **26**, N 47. — P. 8023—8028.
94. Voiry D., Yamaguchi H., Li J. et al. // Nat. Mater. — 2013. — **12**, N 9. — P. 850—855.
95. Xi Y., Serna M. I., Cheng L. et al. // J. Mater. Chem. C. — 2015. — **3**, N 16. — P. 3842—3847.
96. Shahar C., Levi R., Cohen S. R., Tenne R. // J. Phys. Chem. Lett. — 2010. — **1**, N 2. — P. 540—543.
97. Sahoo J. K., Tahir M. N., Hoshyargar F. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2011. — **50**, N 41. — P. 12271—12275.
98. Lin J., Li H., Zhang H., Chen W. // Appl. Phys. Lett. — 2013. — **102**, N 20. — P. 203109.
99. Yang X., Liu W., Xiong M. et al. // J. Mater. Chem. A. — 2014. — **2**, N 36. — P. 14798—14806.
100. Liu Y.-T., Duan Z.-Q., Xie X.-M., Ye X.-Y. // Chem. Commun. — 2013. — **49**, N 16. — P. 1642—1644.
101. Patakfalvi R., Diaz D., Santiago-Jacinto P. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2007. — **111**, N 14. — P. 5331—5336.
102. Cheng F., Chen J., Gou X. // Adv. Mater. — 2006. — **18**, N 19. — P. 2561—2564.
103. Govinda Rao B., Matte H. S. S. R., Rao C. N. R. // J. Clust. Sci. — 2012. — **23**, N 3. — P. 929—937.
104. Huang X., Zeng Z., Bao S. et al. // Nat. Commun. — 2013. — **4**. — P. 1444.
105. Zhao J., Zhang Z., Yang S. et al. // J. Alloys and Comp. — 2013. — **559**. — P. 87—91.
106. Sreepasad T. S., Nguyen P., Kim N., Berry V. // Nano Lett. — 2013. — **13**, N 9. — P. 4434—4441.
107. Huang X., Zheng B., Liu Z. et al. // ACS Nano. — 2014. — **8**, N 8. — P. 8695—8701.
108. Yang L., Zhong D., Zhang J. et al. // Ibid, N 7. — P. 6979—6985.
109. Yin Z., Chen B., Bosman M. et al. // Small. — 2014. — **10**, N 17. — P. 3537—3543.
110. Hong X., Liu J., Zheng B. et al. // Adv. Mater. — 2014. — **26**, N 36. — P. 6250—6254.
111. Yuwen L., Xu F., Xue B. et al. // Nanoscale. — 2014. — **6**, N 11. — P. 5762—5769.
112. Zhou L., He B., Yang Y., He Y. // RSC Adv. — 2014. — **4**, N 61. — P. 32570—32578.
113. Cheng Z., He B., Zhou L. // J. Mater. Chem. A. — 2015. — **3**, N 3. — P. 1042—1048.
114. Kim J., Byun S., Smith A. J. et al. // J. Phys. Chem. Lett. — 2013. — **4**, N 8. — P. 1227—1232.
115. Shi Y., Huang J.-K., Jin L. et al. // Sci. Rep. — 2013. — **3**. — P. 1839.
116. Su S., Sun H., Xu F. et al. // Microchim. acta. — 2014. — **181**. — P. 1497—1503.
117. Su S., Zhang C., Yuwen L. et al. // ACS Appl. Mater. and Interfaces. — 2014. — **6**, N 21. — P. 18735—18741.
118. Барна А. В., Цымбал Л. В., Лампека Я. Д., Котенко И. Е. // Теорет. и эксперим. химия. — 2014. — **50**, № 2. — С. 108—112. — [Theor. Exp. Chem. — 2014. — **50**, N 2. — P. 110—114 (Engl. Transl.)].
119. Цымбал Л. В., Лампека Я. Д. // Там же. — 2015. — **51**, № 2. — С. 100—105. — [Theor. Exp. Chem. — 2015. — **51**, N 2. — P. 109—114 (Engl. Transl.)].
120. Polyakov A. Yu., Yadgarov L., Popovitz-Biro R. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2014. — **118**, N 4. — P. 2161—2169.
121. Lu J., Lu J. H., Liu H. et al. // Small. — 2015. — **11**, N 15. — P. 1792—1800.
122. Daeneke T., Carey B. J., Chrimes A. F. et al. // J. Mater. Chem. C. — 2015. — **3**, N 18. — P. 4771—4778.
123. Yang Y., Liu T., Cheng L. et al. // ACS Appl. Mater. and Interfaces. — 2015. — **7**, N 14. — P. 7526—7533.
124. Lauritsen J. V., Nyberg M., Nørskov J. K. et al. // J. Catal. — 2004. — **224**, N 1. — P. 94—106.
125. Rao B. G., Matte H. S. S. R., Chaturbedy P., Rao C. N. R. // ChemPlusChem. — 2013. — **78**, N 5. — P. 419—422.

126. Tsverin Y., Popovitz-Biro R., Feldman Y. et al. // Mater. Res. Bull. — 2012. — 47, N 7. — P. 1653—1660.
127. Zhong X., Yang H., Guo S. et al. // J. Mater. Chem. — 2012. — 22, N 28. — P. 13925—13927.
128. Zeng Z. Y., Tan C. L., Huang X. et al. // Energy and Environ. Sci. — 2014. — 7, N 2. — P. 797—803.
129. Zhou W. J., Yin Z. Y., Du Y. P. et al. // Small. — 2013. — 9, N 1. — P. 140—147.
130. Chang K., Mei Z. W., Wang T. et al. // ACS Nano. — 2014. — 8, N 7. — P. 7078—7087.
131. Su S., Sun H. F., Xu F. et al. // Electroanalysis. — 2013. — 25, N 11. — P. 2523—2529.
132. Xia X. H., Zheng Z. X., Zhang Y. et al. // Sensors and Actuators B. — 2014. — 192. — P. 42—50.
133. Baik S. Y., Cho Y. J., Lim Y. R. et al. // ACS Nano. — 2012. — 6, N 3. — P. 2459—2470.

Поступила в редакцию 4 июня 2015 г.

## Наноккомпозити двовимірних дихалькогенідів молібдену та вольфраму з частинками металів: одержання, властивості і перспективи застосування

Я. Д. Лампека, Л. В. Цимбал

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: lampeka@adamant.net

*Проаналізовано наявні в літературі дані стосовно способів одержання, будови, електронних характеристик і функціональних властивостей композитів, утворених нанолістами шаруватих дихалькогенідів з наночастинками металів. Показано перспективність використання матеріалів даного типу в каталізі, сенсоріці, а також для створення нових електронних пристроїв різних типів.*

**Ключові слова:** композитні матеріали, шаруваті речовини, дихалькогеніди молібдену(IV) і вольфраму(IV), наночастинки металів.

## Nanocomposites of Two-Dimensional Layered Molybdenum and Tungsten Dichalcogenides with Metal Particles: Preparation, Properties, and Prospects for Application

Ya. D. Lampeka, L. V. Tsybal

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: lampeka@adamant.net

*Literature data related to the methods of preparation, structure, electronic characteristics, and functional properties of the composites formed by the nanosheets of layered dichalcogenides with metal nanoparticles have been analyzed. The perspectives in using of such type of materials in catalysis, sensing as well as for construction of the new electronic devices of different types were shown.*

**Key words:** composite materials, layered substances, molybdenum(IV) and tungsten(IV) dichalcogenides, metal nanoparticles.