

УДК 546:541.182

## Получение, строение и функциональные свойства нанокompозитов $\text{MoS}_2$ и $\text{WS}_2$ с неорганическими халькогенидными полупроводниками (обзор)

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, кристаллическом строении, морфологии, электронных характеристиках и функциональных свойствах композитов, образованных наночастицами неорганических халькогенидных полупроводников и нанолитами слоистых  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WS}_2$ . Показана перспективность использования таких наноматериалов в фото- и электрокатализе, а также для создания различных новых электронных устройств.*

**Ключевые слова:** композитные материалы, слоистые вещества, дихалькогениды молибдена(IV) и вольфрама(IV), сульфид кадмия, неорганические халькогенидные полупроводники.

### Введение

Дихалькогениды переходных металлов (ДХПМ), наиболее исследованными представителями которых являются дисульфиды молибдена(IV) и вольфрама(IV), относятся к классу так называемых ван-дер-ваальсовых твердых тел. Особенность их кристаллического строения состоит в том, что трехмерная структура таких веществ образована нейтральными слоями атомов или полиэдров, объединенными прочными ковалентными или ионными связями вдоль двух направлений и более слабыми ван-дер-ваальсовыми силами вдоль третьего [1]. Вследствие разрыва наиболее слабого типа связи при действии химических или механических факторов (экслоиация) такие материалы можно превратить в двумерное (2D) состояние (нанолиты) по аналогии с тем, как это показано впервые при получении графена из графита [2]. Современный интерес к такому рода объектам объясняется в первую очередь наличием в них пространственного ограничения транспорта зарядов и тепла, приводящего к широкому разнообразию необычных физических явлений.

ДХПМ, которые можно рассматривать как неорганические аналоги графена, имеют стехиометрический состав  $\text{MX}_2$ , где  $\text{M}^{4+}$  — ион металла (как правило, 4—7-й групп), а  $\text{X}^{2-}$  — халькогенид-анион. В отличие от моноатомных листов графена, нанолиты ДХПМ представляют собой трехслойные образования толщиной 6—7 Å, в которых положительно заряженные слои катионов металла М находятся между двумя отрицательно заряженными

слоями анионов халькогенида X. Внутрислоевые связи М–Х являются ионно-ковалентными, тогда как внешние слои ионов халькогена различных листов взаимодействуют между собой только за счет слабых ван-дер-ваальсовых контактов. Для массивных дихалькогенидов характерен полиморфизм, связанный с симметрией координационного окружения иона металла, при этом наиболее распространенными модификациями являются 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  $D_{3h}$ ). Поскольку полиморфные модификации 2H и 3R отличаются только способом упаковки листов дихалькогенида в кристаллической решетке, их эксфолиация приводит к монослою, образованному тригонально-призматическими координационными полиэдрами  $\text{MX}_6(1H)$ .

Многие ДХПМ, в частности  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WS}_2$ , характеризуются рядом специфических свойств, отличающих их от других 2D-материалов. К их числу можно отнести следующие: переход данных соединений из массивного в двумерное (монослойное) состояние приводит к их трансформации из полупроводников с непрямым электронным переходом (ширина запрещенной зоны  $E_g = 1,29$  и  $1,35$  эВ для

MoS<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub>) в полупроводники с прямыми переходами (1,90 и ~2,1 эВ соответственно); электронные и оптические свойства MoS<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub> очень чувствительны к количеству слоев дихалькогенида в 2D-структуре; полиморфные модификации данных 2D-материалов характеризуются различными физическими характеристиками: 1H-фаза представляет собой полупроводник, тогда как 1T-фазе присущи металлические свойства; физические и химические свойства существенно зависят от степени дефектности кристаллического строения дихалькогенидов, которая, в свою очередь, определяется способом их получения. Такие особенности открывают широкие возможности целенаправленного изменения свойств данных материалов с целью выяснения как фундаментальных вопросов взаимосвязи между строением и свойствами вещества, так и для решения ряда прикладных задач, что явилось причиной экспоненциального роста публикаций, посвященных изучению различных аспектов химических и физических свойств 2D ДХПМ. В свою очередь, обобщению полученных экспериментальных результатов посвящено большое количество обзорных работ, систематизацию которых соответственно их направленности можно найти в работе [3].

Один из наиболее перспективных путей изменения или улучшения функциональных свойств материалов состоит в превращении их в композиты, содержащие другие вещества, характеризующиеся похожими или отличающимися свойствами. Это позволяет не только преодолеть определенные недостатки индивидуальных компонентов, но часто приводит к образованию композитов, обладающих новыми функциональными характеристиками. Если рассматривать материалы, образованные 2D ДХПМ, на сегодня описано большое количество таких нанокompозитов, включающих в качестве второй составляющей графен и его производные, углеродные нанотрубки, другие слоистые соединения, наночастицы металлов и другие компоненты [3, 4]. Еще одной перспективной составляющей для образования композитных материалов с ДХПМ являются халькогениды металлов. Учитывая то, что большинство из них обладает полупроводниковыми свойствами (неорганические халькогенидные полупроводники (НХП)) [5—10], получение и исследование их композитов с 2D ДХПМ представляет несомненный интерес как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения. Несмотря на относительно большое количество оригинальных публикаций, посвященных получению и исследованию свойств таких композитных материалов, в литературе практически отсутствуют обобщающие работы в этом направлении. В этом аспекте можно упомянуть обзоры [11—14]. При этом необходимо отметить, что

в работах [11, 12] данные объекты только упоминаются среди прочих гибридных систем, а в работе [13] рассматриваются лишь фоторедокс-свойства структур, образованных одномерными наночастицами сульфида кадмия с различными добавками, в том числе и ДХПМ. Более полный охват материала относительно получения, а также фотокаталитических и фотоэлектрокаталитических свойств композитов, образованных НХП и ДХПМ, можно найти в работе [14], однако ее библиография ограничивается 2014 г. и нуждается в расширении с учетом публикаций, появившихся в последнее время.

Цель настоящей работы — анализ и систематизация опубликованных на сегодня данных относительно методов получения, кристаллического строения, особенностей морфологии, свойств и перспектив практического использования композитов, образованных наноструктурами НХП и 2D ДХПМ (главным образом CdS, с одной стороны, и MoS<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub>, с другой — как наиболее изученными представителями этих классов соединений).

#### **Синтез и морфология нанокompозитов, содержащих НХП и ДХПМ**

Композиты, образованные ДХПМ и НХП, характеризуются различным строением. В дальнейшем изложении для описания строения двухкомпонентных продуктов используются сокращения типа A@B, обозначающие, что компонент B выступает основой, на поверхности которой расположен компонент A. Аналогичный подход применяется и для обозначения трехкомпонентных композитов. Так, обозначение A@B@C предполагает, что компонент A расположен на поверхности компонента B, который, в свою очередь, находится на поверхности компонента C. Альтернативой последнему может быть обозначение A+B@C, свидетельствующее о нерегулярном распределении составляющих A и B на поверхности C. Необходимо также отметить, что в некоторых случаях на основании приведенных экспериментальных данных трудно однозначно отличить два последних случая, поэтому приведенные ниже обозначения соответствуют заключениям о строении, сделанным авторами оригинальных публикаций. Кроме того, образующиеся в ряде случаев композиты представляют собой смесь составляющих, в которой невозможно выделить основной компонент, поэтому их формулы будут представлены в виде A/B.

Некоторое разночтение наблюдается также и при описании морфологии композитов, для установления которой использовались главным образом методы сканирующей и трансмиссионной электронной спектроскопии (СЭМ и ТЭМ соответственно) или атомной силовой микроскопии, поскольку во многих случаях существует определенный субъективизм,

Таблица 1

**Кристаллические модификации составляющих и морфология бинарных композитов ДХПМ/НХП, полученных путем механического смешивания компонентов**

Составляющие композитов и их кристаллическая модификация <sup>а</sup>		Метод получения	Морфология композита	Лит.
НХП	ДХПМ			
CdS, гекс.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	Растирание	MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> @CdS <sup>НС</sup>	[15]
CdS, гекс.	MoS <sub>2</sub>	УЗ + перемешивание	MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> @CdS <sup>НП</sup>	[16]
CdS, гекс.	MoS <sub>2</sub>	УЗ + перемешивание	MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> @CdS <sup>НС</sup>	[17]
CdS	MoS <sub>2</sub> , гекс. WS <sub>2</sub> , гекс.	УЗ + отжиг	MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> @CdS <sup>МК</sup> WS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> @CdS <sup>МК</sup>	[18]
CdS (дубль)	MoS <sub>2</sub>	УЗ + отжиг	MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> @CdS <sup>НЧ</sup>	[19]
CdS, гекс.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	УЗ	MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> @CdS <sup>НС</sup>	[20]
CdS	MoS <sub>2</sub> , гекс.	УЗ + отжиг	MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> @CdS <sup>МК</sup>	[21]
CdS, гекс.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	УЗ	MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> @CdS <sup>НЛ</sup>	[22]
CdSe	MoS <sub>2</sub>	Механическое смешивание	CdS <sup>НК</sup> @MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup>	[23]
SnS, орторомб.	WS <sub>2</sub>	Drop casting	SnS <sup>НЛ</sup> @WS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup>	[24]
(CdSe/CdS/ZnS) <sup>б</sup> (CdTe/CdSe) <sup>б</sup>	WS <sub>2</sub>	УЗ + перемешивание	(CdSe/CdS/ZnS) <sup>НЧ</sup> @WS <sub>2</sub> <sup>НТ</sup> (CdTe/CdSe) <sup>КТ</sup> @WS <sub>2</sub> <sup>НТ</sup>	[25]
(CdSe/CdZnS) <sup>б</sup> InAs	MoS <sub>2</sub>	Spin coating	(CdSe/CdZnS) <sup>КТ</sup> @MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> InAs <sup>КТ</sup> @MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup>	[26]
(CdSe(куб.)/ZnS) <sup>б</sup>	MoS <sub>2</sub> , гекс.	Механическое смешивание	(CdSe/ZnS) <sup>КТ</sup> @MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup>	[27]
CdSe	MoS <sub>2</sub>	Сухой перенос	MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> @CdSe <sup>КТ r</sup>	[28]
PbS	MoS <sub>2</sub>	Spin coating	PbS <sup>КТ</sup> @MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup>	[29]
PbS, куб.	WSe <sub>2</sub>	Spin coating	PbS <sup>КТ</sup> @WSe <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup>	[30]
SnSe, орторомб.	WS <sub>2</sub>	Drop casting	SnS <sup>НК</sup> @WS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup>	[31]
(CdSe/CdZnS) <sup>б</sup>	MoS <sub>2</sub>	Spin-casting	(CdSe/CdZnS) <sup>КТ</sup> @MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup>	[32]
MoSe <sub>2</sub>	MoS <sub>2</sub> WSe <sub>2</sub>	Spin coating	MoSe <sub>2</sub> <sup>КТ</sup> @НЛ MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> MoSe <sub>2</sub> <sup>КТ</sup> @WSe <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup>	[33]
MoS <sub>2</sub>	MoS <sub>2</sub> , гекс.	Комбинированный УЗ	MoS <sub>2</sub> <sup>КТ</sup> @НЛ MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup>	[34]

<sup>а</sup> Сингония: гекс. — гексагональная, куб. — кубическая, орторомб. — орторомбическая; <sup>б</sup> структура типа ядро/оболочка/оболочка; <sup>г</sup> структуры типа ядро/оболочка; <sup>г</sup> монослой, образованный КТ CdSe.

объясняемый неоднозначностью используемых терминов. В частности, это относится к использованию при описании строения НХП терминов «кристаллы», «кристаллиты» и «микрорекристаллы», «наночастицы» и «нанокристаллы», «наностержни», «нановолокна» и «нанопроволоки». Приведенные в настоящей работе сокращения, описывающие морфологию составляющих композитов, основываются на дефинициях,

сделанных авторами, и обозначают следующие структуры: НЛ — наноллисты, НЧ — наночастицы, НК — нанокристаллы, НС — наностержни, НВ — нановолокна, НТ — нанотрубки, НП — нанопроволоки, КТ — квантовые точки, МК — относительно большие (микрометрового размера) кристаллы, М — массивный (в большинстве случаев коммерческий) образец. Перечисленные выше сокращения исполь-

Таблица 2

**Кристаллические модификации составляющих, способ получения и морфология бинарных композитов ДХПМ/НХП, полученных путем химического осаждения одного из компонентов**

Кристаллическая модификация <sup>а</sup>		Способ получения второго компонента <sup>б,в</sup>	Морфология композита	Лит.
НХП	ДХПМ			
Осаждение ДХПМ				
CdS, гекс.+куб.	MoS <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> S (отжиг)	MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> @CdS <sup>М</sup> (ГС)	[35, 36]
CdS	WS <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> WS <sub>4</sub> (отжиг)	WS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> @CdS <sup>МК</sup> (ГС)	[37]
CdS, гекс.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> (отжиг)	MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> @CdS <sup>М</sup>	[38]
CdS, гекс.	MoS <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + TU (ГТ)	MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> @CdS <sup>НС</sup> CdS <sup>НС</sup> @MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup>	[39]
CdS, гекс.	MoS <sub>2</sub> , ромб.	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + TU (ГТ)	MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> @CdS <sup>НС</sup> (ГС)	[40]
CdS, гекс.+куб.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + TU (ГТ)	MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> @CdS <sup>МК</sup> (ГС)	[41]
CdS, гекс.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + ТАА (ГТ)	MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> @CdS <sup>НС</sup>	[42]
CdS, гекс.	MoS <sub>2</sub> , гекс.+ромб.	Mo + S (CVD)	MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> @CdS (ГС)	[43]
Cd <sub>0,8</sub> Zn <sub>0,2</sub> S	MoS <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> (ФВ)	MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> @Cd <sub>0,8</sub> Zn <sub>0,2</sub> S <sup>НК</sup>	[44]
In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , гекс.+куб.	MoS <sub>2</sub> , аморф.	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + Cys (ГТ)	MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> @In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> <sup>НЛ</sup> (ЭГС)	[45]
Cu <sub>7</sub> S <sub>4</sub> , мон.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	MoCl <sub>5</sub> + S (впрыскивание)	MoS <sub>2</sub> /Cu <sub>7</sub> S <sub>4</sub> (ГС) <sup>Г</sup>	[46]
Осаждение НХП				
CdS, куб.	MoS <sub>2</sub>	Cd(Ac) <sub>2</sub> + ДМСО (СТ)	CdS <sup>НК</sup> @MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> (ГС)	[47]
CdS, гекс.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	Cd(Ac) <sub>2</sub> + Cys (СТ)	CdS <sup>НС</sup> @MoS <sub>2</sub> <sup>КТ</sup>	[48]
CdS, куб.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	CdCl <sub>2</sub> + Na <sub>2</sub> S	CdS <sup>НК</sup> @MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup>	[49]
CdS, гекс.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	Cd + S (CVD)	CdS <sup>НК</sup> @MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> (ЭГС)	[50]
In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , тетрагон.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	InCl <sub>3</sub> + S (впрыскивание)	MoS <sub>2</sub> <sup>КТ</sup> @In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> <sup>НЛ</sup> (ГС)	[51]
Cd <sub>0,5</sub> Zn <sub>0,5</sub> S, гекс.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	Cd(Ac) <sub>2</sub> + Zn(Ac) <sub>2</sub> + ТАА (СТ)	Cd <sub>0,5</sub> Zn <sub>0,5</sub> S <sup>НС</sup> @MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> (ГС)	[52]
PbSe	MoS <sub>2</sub> WS <sub>2</sub>	Pb(Ole) <sub>2</sub> + TOPSe (нагрев)	PbSe <sup>КТ</sup> @MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> PbSe <sup>КТ</sup> @WS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> (ЭГС)	[53]
Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> , тетрагон.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	Cu(Ac) <sub>2</sub> + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + SnCl <sub>2</sub> + TU (СТ)	Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> <sup>МК</sup> @MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup>	[54]
CdS, гекс.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	Cd(Ac) <sub>2</sub> , Cu(Ac) <sub>2</sub> или	CdS <sup>НС</sup> @НЛ MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> (ЭГС)	[55]
Cu <sub>2</sub> S, гекс.		FeSO <sub>4</sub> + MoS <sub>2</sub> (СТ)	Cu <sub>2</sub> S <sup>НС</sup> @НЛ MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> (ЭГС)	
FeS, гекс.			FeS <sup>НС</sup> @НЛ MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> (ЭГС)	
Ag <sub>2</sub> S, мон.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	AgNO <sub>3</sub> + ТАА	Ag <sub>2</sub> S <sup>НС</sup> @MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> (ГС)	[56]
Cu <sub>9</sub> S <sub>5</sub> , куб.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	CuCl <sub>2</sub> + Na <sub>2</sub> S	Cu <sub>9</sub> S <sub>5</sub> <sup>НС</sup> @MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup>	[57]
ZnS, гекс.	MoS <sub>2</sub>	ZIF-8@MoS <sub>2</sub> (отжиг)	ZnS <sup>НС</sup> @MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup>	[58]
CuS	TiS <sub>2</sub>	TiS <sub>2</sub> + Cu, Zn или Ni (ЭХС)	CuS <sup>НК</sup> @TiS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> (ЭГС)	[59]
ZnS			ZnS <sup>НК</sup> @TiS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> (ЭГС)	
Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>			Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> <sup>НК</sup> @TiS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> (ЭГС)	

<sup>а</sup> Сингония: ромб. — ромбоэдрическая, тетрагон. — тетрагональная, мон. — моноклинная, аморф. — рентгеноаморфная форма; <sup>б</sup> реакционные условия: ГТ — гидротермальный синтез, СТ — сольвотермальный синтез, ФВ — фотовосстановление, CVD — химическое нанесение из паров, ЭХС — электрохимический синтез; <sup>в</sup> реагенты: TU — тиомочевина, ТАА — тиоацетамид, Cys — L-цистеин, Ac — ацетат, Ole — олеат, TOPSe — три-*n*-октилфосфин селен; <sup>Г</sup> наноструктуры кольцеобразной формы.

зуются в виде степенных индексов в сокращенном обозначении композита (см. табл. 1—4). Кроме того, если одна из составляющих композита сама по себе является комплексной (например, структура типа ядро — оболочка), то ее состав приводится через косую черту.

В настоящее время предложено несколько подходов к получению рассматриваемых композитных материалов. В общем виде эти подходы можно классифицировать, основываясь на количестве препаративных стадий, необходимых для формирования целевого продукта.

**Трехстадийный способ получения бинарных композитов.** Наиболее очевидным способом получения желаемого продукта является механическое смешивание коллоидных растворов его составляющих, полученных предварительно независимо друг от друга (табл. 1).

Как правило, с целью усиления электронного взаимодействия между компонентами, необходимого для улучшения их функциональных свойств, данный способ получения сопровождается дополнительной обработкой реакционной смеси или композита. В качестве такого добавочного физического воздействия использовали механическое растирание смеси [15], кратковременную (45 мин) ультразвуковую (УЗ) обработку [22, 25], УЗ-обработку (1 ч) с последующим механическим перемешиванием (12 ч) [16, 17, 20] либо термическим отжигом в токе аргона (400 °С, 4 ч) [18, 19, 21].

Некоторые из перечисленных выше методик использованы и для получения композитов, в состав которых входят КТ полупроводников [25], однако для систем такого рода более распространенными оказались стандартные технологические методы изготовления покрытий — сухого переноса, капельного нанесения (drop casting) либо нанесения с использованием центрифугирования (spin coating, spin casting). Необходимо отметить, что метод spin coating использован также для получения композитов, содержащих два родственных ДХПМ и представляющих собой НЛ  $\text{MoS}_2$  или  $\text{WSe}_2$ , декорированные КТ  $\text{MoSe}_2$  [33].

Поскольку разработанные в настоящее время синтетические подходы позволяют надежно контролировать размеры и форму исходных составляющих рассматриваемых композитов (наностержни, нанолиты, квантовые точки и пр.), использование описанного выше метода механического смешивания можно рассматривать как преимущество с точки зрения формирования композитов желаемой морфологии. В то же время, несмотря на относительную простоту в экспериментальном воплощении, ему присущи определенные недостатки. Главным из них

является многостадийность процесса, поскольку для его реализации требуется предварительный синтез отдельных компонентов.

В свете этого интересным представляется предложенный в работе [34] способ получения композита, состоящего из КТ  $\text{MoS}_2$ , нанесенных на поверхность НЛ  $\text{MoS}_2$ . Он состоит в применении разных способов УЗ-обработки массивного  $\text{MoS}_2$  — использование УЗ-бани на первой стадии приводит к эксфолиации данного дисульфида с образованием его НЛ, а последующее УЗ-облучение с использованием зонда приводит к дроблению последних с образованием КТ  $\text{MoS}_2$ . Формально данный метод получения можно рассматривать как одностадийный, поскольку он не требует выделения промежуточных продуктов в процессе синтеза.

**Двухстадийный способ получения бинарных композитов.** Альтернативой вышеописанному трехстадийному методу является двухстадийный подход, состоящий в *in situ* химическом получении одного из компонентов нанокompозита в присутствии предварительно полученного второго компонента (табл. 2).

Кроме уменьшения количества стадий, данный метод позволяет в зависимости от выбора исходного вещества создавать материалы, в которых носителем выступает НХП либо ДХПМ, хотя аналогичный эффект может быть достигнут также варьированием соотношения реагентов в реакционной смеси, как это показано в работе [39]. Определенным недостатком этого подхода по сравнению с предыдущим является неконтролируемость морфологии образующегося второго составляющего, которая существенно зависит от использованных препаративных условий.

Химический синтез второго компонента осуществлялся различными методами. В частности, в случае получения композитов, в которых в качестве минорного компонента (допанта) выступает ДХПМ, использовалась пропитка массивного  $\text{CdS}$  водным раствором тетрагидромолибдата(вольфрамата) аммония с его последующим разложением путем отжига при температурах 300—500 °С в атмосфере сероводорода [35, 36] или без него [37, 38]. Превращение  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  в  $\text{MoS}_2$  осуществляли также путем фотовосстановления [44]. В других случаях использовали гидротермальные (ГТ) реакции (180—220 °С, 24 ч) взаимодействия молибдата натрия с тиомочевинной, тиоацетамидом или цистеином. Кроме того, образование композита, содержащего  $\text{MoS}_2$ , достигнуто впрыскиванием раствора, содержащего пентахлорид молибдена и серу, в горячую суспензию  $\text{HCl}$   $\text{Cu}_7\text{S}_4$  в высококипящем растворителе (300 °С, 10 мин) [46]. Интересно отметить, что в данном методе не проводили предварительное выделение НХП, что

Таблица 3

**Кристаллические модификации составляющих, способ получения и морфология бинарных композитов ДХПМ/НХП, полученных путем одностадийного синтеза**

Кристаллическая модификация <sup>а</sup>		Способ получения	Морфология композита	Лит.
НХП	ДХПМ			
CdS, гекс.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + CdSO <sub>4</sub> + TU (ГТ)	MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> @CdS <sup>МК</sup> (ГС)	[60]
CdS, гекс.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + CdSO <sub>4</sub> + TU (ГТ)	MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> @CdS <sup>МК</sup> (ГС)	[61]
CdS, гекс.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + CdCl <sub>2</sub> + TU (ГТ)	MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> @CdS <sup>МК</sup>	[62]
CdS, гекс.	MoS <sub>2</sub> WS <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MS <sub>4</sub> + CdO (впрыскивание)	MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> @CdS <sup>МК</sup> (ЭГС) WS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> @CdS <sup>МК</sup> (ЭГС)	[63]
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , орторомб.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> + Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (СТ)	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> <sup>НЧ</sup> @MoS <sub>2</sub> <sup>НЛВ</sup>	[64]
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , орторомб.	MoS <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub> + Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + S (CVD)	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> <sup>НВ</sup> @MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> (ГС)	[65]
NiSe, гекс.	MoSe <sub>2</sub> , гекс.	Ni(acac) <sub>2</sub> + MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub> + DBS <sup>б</sup>	NiSe <sup>НК</sup> @MoSe <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> (ЭГС)	[66]
NiS <sub>2</sub> , куб.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	NiMoO <sub>4</sub> + S (CVD)	NiS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> /MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> (ГС)	[67]
ZnS, куб.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	Zn(Ac) + (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> + TU	ZnS <sup>НЛ</sup> /MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> (ГС)	[68]
Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> , тригон.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	Ni + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> (СТ)	MoS <sub>2</sub> <sup>НЛ</sup> @Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> <sup>НЧ</sup> (ГС)	[69]

<sup>а</sup> Сингония: тригон. — тригональная; <sup>б</sup> DBS — дибензилдиселенид; <sup>в</sup> предложенная методика может быть использована также для получения композитов, содержащих сульфиды меди, палладия и никеля.

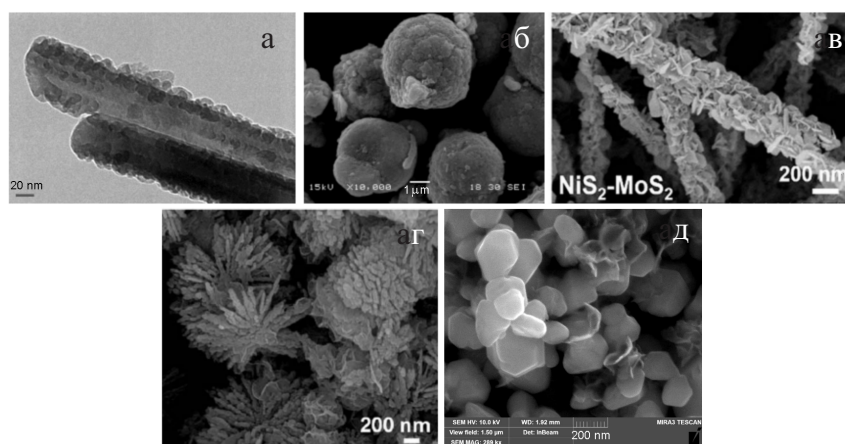


Рис. 1. Изображение СЭМ композитов MoS<sub>2</sub><sup>НЛ</sup>@CdS<sup>МК</sup>, описанных в работах [16] (а), [41] (б), [60] (в) и [61] (д), и композита NiS<sub>2</sub><sup>НЛ</sup>/MoS<sub>2</sub><sup>НЛ</sup> (е) [67]. Перепечатано с разрешения [16] (Copyright © 2016, Wiley); [41] (Copyright © 2015, Elsevier); [60] (Copyright © 2014, Royal Society of Chemistry) и [67] (Copyright © 2016, Royal Society of Chemistry).

уменьшает количество препаративных стадий, необходимых для получения данного композита. Аналогичный псевдоодностадийный метод использован и в работе [51] для синтеза композита, содержащего In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Еще одним методом получения является стандартное химическое напыление из паров (CVD), использованное, в частности, для нанесения MoS<sub>2</sub> на пленку CdS на токопроводящем электроде [43] и

нанесения CdS на пленку MoS<sub>2</sub>, расположенную на подложке SiO<sub>2</sub>/Si [50].

Как и в упоминавшихся выше случаях, в целом похожие подходы использовали и для получения композитов ДХПМ@НХП (табл. 2). Они основывались на реакциях взаимодействия соответствующих солей металлов с сульфидирующими агентами. Необходимо отметить, что препаративные условия

получения композитов существенно зависят от природы серосодержащего реагента. Так, использование в этом качестве ДМСО нуждается в применении сольвоотермальных (СТ) условий (220 °С, 18 ч) [47], тогда как реакции с сероводородом [49] или тиоацетамидом [56] протекают при комнатной температуре. Также обнаружено, что в качестве источника сульфид-ионов в реакциях образования НХП могут выступать наночастицы  $\text{MoS}_2$  [55], однако проведение таких процессов требует использования достаточно жестких условий (250 °С, 2 ч). Селенирование олеата свинца с образованием  $\text{PbSe}$  при действии три-*n*-октилфосфин селена проходит в более мягких условиях (170 °С, 5 мин) [53]. Интересно также отметить, что использование в рассматриваемых процессах смесей солей металлов позволяет получать смешанные сульфиды различного состава [52, 54].

В работе [58] предложен принципиально отличный от вышеупомянутых способ получения материала  $\text{ZnS@MoS}_2$ . Он состоит в термическом разложении (900 °С) в токе азота предшественника, представляющего собой композит  $\text{MoS}_2$  с цинк-содержащим цеолитным имидазольным каркасом ZIF-8 (zeolitic imidazolate framework (ZIF)). Образованию  $\text{ZnS}$  в этой реакции способствует наличие ковалентных связей  $\text{Zn-S}$  в данном материале и высокая термическая стабильность сульфида цинка. Разработан также электрохимический метод эпитаксиального роста нанокристаллов некоторых сульфидов металлов на нанолитах  $\text{TiS}_2$  с использованием фольги соответствующих металлов [59].

Необходимо подчеркнуть, что композиты, образующиеся в результате химического осаждения одного из компонентов, по своему строению принципиально отличаются от таковых, полученных путем механического смешивания. В частности, образующиеся в этом случае продукты, как правило, представляют собой гетероструктуры (ГС) с химическими контактами между компонентами, при этом некоторые из них являются результатом эпитаксиального роста одного из компонентов на поверхности другого (эпитаксиальные гетероструктуры (ЭГС)) (табл. 2). Такая особенность благоприятствует электронному взаимодействию между НХП и ДХПМ, приводя к улучшению функциональных свойств композитов (см. ниже). Еще одной особенностью данных систем является то, что, кроме довольно часто встречающихся образований типа нанолиты  $\text{MoS}_2$  на наностержнях  $\text{CdS}$  (рис. 1, *a*), в процессе роста первичные частицы образующихся соединений могут агломерироваться в более сложные образования, например дендриты [60, 62], наносферы из НЛ  $\text{MoS}_2$  [39] или микрокристаллов  $\text{CdS}$  [41]

(рис. 1, *b*) либо наноструктуры кольцеобразной формы [46]. Кроме того, показано, что изменение соотношения реагентов в исходной реакционной смеси может влиять на строение конечных продуктов. Так, в работе [39] показано, что с увеличением количества молибдата натрия относительно  $\text{CdS}$  наблюдается эволюция морфологии композита: сначала образуются НЛ  $\text{MoS}_2$  на  $\text{HC CdS}$ , затем последние полностью покрываются деформированными нанолитами, а на последней стадии происходит образование наносфер  $\text{MoS}_2$ , покрытых наностержнями  $\text{CdS}$ .

**Одностадийный способ получения бинарных композитов.** В качестве упрощения вышеописанного двухстадийного синтетического подхода можно рассматривать вариант, при котором композит образуется вследствие протекания двух одновременных химических реакций *in situ* (табл. 3).

При этом образование составляющих может происходить, как это наблюдалось в большинстве работ, вследствие сульфидирования предшественников серосодержащими реагентами либо в результате их взаимодействия между собой [63, 64]. Как правило, в первом случае процессы протекают в гидротермальных (220–240 °С, 12–24 ч) или сольвоотермальных (180–220 °С, 12 ч) условиях, тогда как во втором наряду с сольвоотермальным синтезом (220 °С, 12 ч) [64] использовано впрыскивание раствора тиомолибдата(вольфрамата) аммония в суспензию  $\text{CdO}$  в высококипящем растворителе (300 °С, 2 ч) [63]. Кроме того, для получения композитов применим также метод CVD, состоящий во взаимодействии серы со смесью оксидов [65] или молибдатом никеля [67]. Интересно отметить, что в последнем случае в композите сохраняется исходная форма предшественника  $\text{NiMoO}_4$  (нанопроволоки) (рис. 1, *в*). Обработка никелевой пены тиомолибдатом аммония в сольвоотермальных условиях (ДМФА, 200 °С, 12 ч) также приводит к образованию бинарного композита, содержащего наряду с дисульфидом молибдена  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  [69].

Как и в случае двухстадийных процессов, в композитах, полученных одностадийным путем, часто наблюдается образование из первичных наноструктур более сложных агрегатов, представляющих собой нано- [66] или микросферы [68]. Кроме того, нельзя исключить, что морфология конечных продуктов в этих случаях очень чувствительна к реакционным условиям. Так, композиты  $\text{MoS}_2^{\text{НЛ}} @ \text{CdS}^{\text{МК}}$ , полученные по практически идентичным методикам, существенно отличаются по своему строению: в одном случае имеет место формирование веткоподобных структур сульфида кадмия с равномерным распределением по его поверхности НЛ дисульфида молибдена [60], тогда как во втором образуются

Таблица 4

**Кристаллические модификации составляющих, способ получения и морфология трехкомпонентных композитов ДХПМ/НХП**

Кристаллическая модификация		Способ получения композита	Морфология композита	Лит.
НХП	ДХПМ			
CdS	MoS <sub>2</sub>	CdS + GO + [Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + TU (CT)]	(CdS <sup>HC</sup> + MoS <sub>2</sub> <sup>HL</sup> )@G <sup>HL</sup>	[39]
CdS, гекс.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	CdS + MoS <sub>2</sub> + G (ГТ)	[(CdS <sup>HЧ</sup> и/или CdS <sup>HC</sup> ) + MoS <sub>2</sub> <sup>HL</sup> ]@G <sup>HL</sup>	[70]
CdS	MoS <sub>2</sub> , гекс.	MoS <sub>2</sub> + rGO + [CdCl <sub>2</sub> + Na <sub>2</sub> S]	CdS <sup>HЧ</sup> @MoS <sub>2</sub> <sup>HL</sup> @G <sup>HL</sup>	[71]
CdS, куб.	MoS <sub>2</sub>	CdS@G + [(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> (ФВ)] CdS@G + [Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + ТАА (ГТ)]	MoS <sub>2</sub> <sup>HЧ</sup> @CdS <sup>HЧ</sup> @G <sup>HL</sup> MoS <sub>2</sub> <sup>HL</sup> @CdS <sup>HЧ</sup> @G <sup>HL</sup>	[72]
CdS, куб.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	CdS + MoS <sub>2</sub> + GO (УЗ + перемешивание)	(CdS <sup>HЧ</sup> + MoS <sub>2</sub> <sup>HL</sup> )@GO <sup>HL</sup>	[73]
CdS, куб.	MoS <sub>2</sub> , аморф.	CdS@rGO + [(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> (ФВ)]	MoS <sub>2</sub> <sup>HL</sup> @CdS <sup>HЧ</sup> @rGO <sup>HL</sup> (pH 7) (MoS <sub>2</sub> <sup>HL</sup> + CdS <sup>HЧ</sup> )@rGO <sup>HL</sup> (pH 11)	[74]
CdS, гекс.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	CdS@N-rGO + [Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + TU (CT)] MoS <sub>2</sub> @N-rGO + [CdSO <sub>4</sub> + TU (CT)] N-rGO + [Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + CdSO <sub>4</sub> + TU (CT)]	MoS <sub>2</sub> <sup>HL</sup> @CdS <sup>HC</sup> @N-rGO <sup>HL</sup> MoS <sub>2</sub> <sup>HL</sup> @CdS <sup>HC</sup> @N-rGO <sup>HL</sup> MoS <sub>2</sub> <sup>HL</sup> @CdS <sup>HC</sup> @N-rGO <sup>HL</sup>	[75]
FeS <sub>2</sub> , куб. NiS <sub>2</sub> , куб.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	rGO + [H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> + Fe <sup>2+</sup> (Ni <sup>2+</sup> ) + Cys (ГТ)]	MS <sub>2</sub> <sup>HЧ</sup> @MoS <sub>2</sub> <sup>HL</sup> @rGO <sup>HL</sup>	[76]
CoS <sub>2</sub> , куб.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	rGO + [H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> + Co <sup>2+</sup> + Cys (ГТ)]	CoS <sub>2</sub> <sup>HЧ</sup> @MoS <sub>2</sub> <sup>HL</sup> @rGO <sup>HL</sup>	[77]
FeNi <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	MoS <sub>2</sub> , гекс. MoSe <sub>2</sub> , гекс.	MoSe <sub>2</sub> или MoS <sub>2</sub> + графит + [NiCl <sub>2</sub> + FeCl <sub>3</sub> + NH <sub>3</sub> + TU (УЗ, СТ)]	FeNi <sub>2</sub> S <sub>4</sub> <sup>HЧ</sup> @MoS <sub>2</sub> <sup>HL</sup> /G FeNi <sub>2</sub> S <sub>4</sub> <sup>HЧ</sup> @MoSe <sub>2</sub> <sup>HL</sup> /G	[78]
ZnS, куб.	MoS <sub>2</sub>	MoS <sub>2</sub> + rGO + [Zn(Ac) <sub>2</sub> + Na <sub>2</sub> S (ГТ)]	(MoS <sub>2</sub> <sup>HL</sup> + rGO <sup>HL</sup> )@ZnS <sup>HЧ</sup>	[79]
CdS, куб.	MoS <sub>2</sub>	CdS + MoS <sub>2</sub> + УНТ (УЗ)	(CdS <sup>HЧ</sup> + MoS <sub>2</sub> <sup>HL</sup> )@УНТ	[80]
CoS <sub>2</sub>	MoS <sub>2</sub>	УТ + [(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> + Co(OH) <sub>2</sub> (ГТ)]	MoS <sub>2</sub> <sup>HL</sup> @CoS <sub>2</sub> <sup>HB</sup> @УТ	[81]
Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> , куб.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	PAN + Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> + S (графитизация)	Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> <sup>HЧ</sup> @MoS <sub>2</sub> <sup>HL</sup> @УНВ	[82]
CdS	MoS <sub>2</sub>	CdS@γ-TaON + [Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + ТАА (ГТ)]	(CdS <sup>HЧ</sup> + MoS <sub>2</sub> <sup>HL</sup> )@γ-TaON <sup>HT</sup>	[83]
CdS, куб.	MoS <sub>2</sub>	CdS@UiO-66 + [(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> (ФВ)]	(CdS <sup>HЧ</sup> + MoS <sub>2</sub> <sup>HL</sup> )@UiO-66 <sup>HK</sup>	[84]
Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> , тригон.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	C/Ni + [Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + Cys (ГТ)]	MoS <sub>2</sub> <sup>HL</sup> @Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> <sup>HЧ</sup> @C <sup>HC</sup>	[85]
CdS, куб.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	(Cr или Ag)@MoS <sub>2</sub> + CdS механическое смешивание	(Cr <sup>HЧ</sup> или Ag <sup>HЧ</sup> )@MoS <sub>2</sub> <sup>HL</sup> @CdS <sup>HЧ</sup>	[86]
Cu <sub>7</sub> S <sub>4</sub> , мон.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	Cu <sub>7</sub> S <sub>4</sub> + [MoCl <sub>5</sub> + S (впрыскивание)], восстановление HAuCl <sub>4</sub>	MoS <sub>2</sub> <sup>HL</sup> @(Au <sup>HЧ</sup> @Cu <sub>7</sub> S <sub>4</sub> <sup>HЧ</sup> )	[87]
CdS, гекс.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	CdS@TiO <sub>2</sub> + MoS <sub>2</sub> (spin coating)	MoS <sub>2</sub> <sup>HL</sup> @CdS <sup>KT</sup> @TiO <sub>2</sub>	[88]
CdS	MoS <sub>2</sub> , гекс.	CdS + [(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + HA + TU (ГТ)]	(MoS <sub>2</sub> + MoO <sub>3</sub> ) <sup>HL</sup> @CdS	[89]
NiS, гекс. Zn <sub>0,2</sub> Cd <sub>0,8</sub> S, гекс.	MoS <sub>2</sub> , гекс.	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + TU (ГТ)	NiS <sup>HЧ</sup> @MoS <sub>2</sub> <sup>HL</sup> @Zn <sub>0,2</sub> Cd <sub>0,8</sub> S <sup>HC</sup>	[90]

Примечание. PAN — полиакрилонитрил, C/Ni — углерод-никелевые наностержни, HA — гидрохлорид гидроксиламмония.



гексагональные микрокристаллы CdS, неравномерно декорированные НЛ MoS<sub>2</sub> [61] (рис. 1, *z*, *d*). Необходимо также отметить, что в большинстве случаев препаративные методики рассматриваемого типа также приводят к образованию гетероструктур (табл. 3).

#### Получение трехкомпонентных композитов.

Кроме бинарных композитов, содержащих ДХПМ и НХП, в настоящее время предложены способы получения более сложных систем, содержащих три компонента (табл. 4). Одними из наиболее часто используемых добавок являются токопроводящие углеродсодержащие материалы, способствующие улучшению электронного контакта между ДХПМ и НХП, — графен (G), оксид графена (GO) либо его восстановленная форма (rGO), допированный азотом восстановленный оксид графена (N-rGO), углеродные нанотрубки (УНТ), углеродные нановолокна (УНВ) или углеродная ткань (УТ).

Необходимо отметить, что в большинстве случаев в качестве углеродсодержащего материала использовался оксид графена, полученный по методу Хаммерса. Несмотря на то что в ряде работ отмечается его восстановление до графена в использованных для получения композита препаративных условиях [70, 39, 71, 72], степень восстановления, как правило, не контролировалась, поэтому приведенные в табл. 4 обозначения графеноподобных материалов (G, GO, rGO) соответствуют таковым, использованным авторами оригинальных публикаций.

В целом для получения трехкомпонентных композитов, содержащих углеродные материалы, использовались подходы, аналогичные описанным выше для приготовления бинарных систем. В частности, в ряде работ применялось механическое смешивание трех компонентов с последующей обработкой полученных смесей УЗ (4 ч) [80] либо УЗ (2 ч) в комбинации с длительным (24 ч) механическим перемешиванием [73] или гидротермальная обработка смесей (180 °С, 12 ч) [70]. Предложены также способы, в которых третья составляющая образуется *in situ* в результате химической реакции, протекающей в присутствии двух других компонентов, находящихся в реакционной среде в виде механической смеси (A+B) либо предварительно приготовленного бинарного композита (A@B). Упомянутые химические реакции образования третьей составляющей (приведены в табл. 4 в квадратных скобках) ничем принципиально не отличаются от таковых, используемых для получения бинарных систем (табл. 2 и 3), и относятся к получению как НХП [71, 75, 79], так и ДХПМ [39, 72, 75]. В некоторых работах также использовано одновременное *in situ* получение обеих халькогенидсодержащих составляющих в присутствии углеродного материала [75—77, 81]. Интересно отметить, что

в некоторых случаях варьирование препаративных условий реакций позволяет контролировать морфологию образующихся материалов. В частности, как показано в работе [74], изменение pH реакционной среды приводит к образованию различных по строению композитов, отличающихся взаимным расположением сульфидов на подложке НЛ rGO.

Интересный способ получения композита на основе углеродных нановолокон (УНВ) предложен в работе [82]. Он состоит в графитизации в присутствии паров серы нановолокон акриламида, пропитанных растворами Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>. По мнению авторов, УНВ в данном случае являются не только механической подложкой, но и выступают в качестве как хозяина, так и реактора для иммобилизации сульфидов, образующих структуру типа ядро/оболочка. Другой нетрадиционный подход к получению трехкомпонентного композита, содержащего Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, описан в работе [85]. Для этого в качестве подложки и источника ионов никеля использованы углерод-никелевые (C/Ni) токопроводящие наностержни. Их обработка молибдатом натрия и цистеином в гидротермальных условиях (200 °С, 24 ч) приводит к образованию иерархических наностержней, имеющих структуру двойного ядра/оболочки. Необходимо также упомянуть одностадийное получение композита, содержащего сложный сульфид FeNi<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, путем УЗ-экслокации графита и СТ-синтеза с участием NiCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub> и тиомочевины в присутствии MoS<sub>2</sub> или MoSe<sub>2</sub> [78].

Разработанные в настоящее время подходы получения трехкомпонентных композитов не ограничиваются материалами, в состав которых входит углеродная составляющая. В частности, гидротермальное или фотохимическое осаждение дисульфида молибдена на бинарные композиты использовано для получения систем, содержащих полупроводниковый оксинитрид тантала (γ-TaON) [83] или металл-органический каркас UiO-66 (пористый координационный полимер на основе циркония(IV) и терефталевой кислоты) [84]. Для синтеза композитов, содержащих НЧ металлов, использовалось восстановление их солей до [86] или после получения [87] соответствующего бинарного композита. Перспективный трехкомпонентный материал, содержащий MoS<sub>2</sub> и два различных НХП, получен двухстадийным гидротермальным путем, включающим образование на первой стадии бинарного композита Zn<sub>0,2</sub>Cd<sub>0,8</sub>S/MoS<sub>2</sub>, на который без его выделения наносилась третья (NiS) составляющая, поэтому данный подход можно рассматривать как формально одностадийный синтез [90].

Среди других способов получения трехкомпонентных композитов необходимо также упомянуть

нанесение методом spin coating НЛ  $\text{MoS}_2$  на пленку, образованную КТ CdS на поверхности мезопористого диоксида титана [88], а также получение пленки CdS на токопроводящем стеклянном электроде (FTO), декорированной НЛ  $\text{MoS}_2$  и  $\text{MoO}_3$  [89]. Интересно отметить, что соотношением двух последних составляющих в композите можно управлять, варьируя длительность гидротермальной сульфидирования  $\text{MoO}_3$ , при этом наблюдаются существенные изменения морфологии образующихся продуктов.

#### Кристаллическое строение и адсорбционные характеристики композитов

Общепринятым утверждением является то, что физические свойства полупроводников существенно зависят от их кристаллического строения, поэтому установление типа той или иной кристаллической модификации составляющих рассматриваемых композитов является весьма принципиальным для объяснения их функциональных свойств. Стандартным методом выяснения данного вопроса является рентгенофазовый анализ (РФА), позволяющий на основании сравнения дифрактограмм исследуемых образцов со стандартами сделать заключение о строении веществ. Полученные в оригинальных работах данные о кристаллическом строении составляющих композитов приведены в табл. 1—4. Отсутствие таких данных свидетельствует в большинстве случаев о том, что исследования методом РФА не проводились. Однако во многих случаях на дифрактограммах композитов не наблюдаются рефлексы минорного компонента, которым, как правило, является ДХПМ. Такая особенность, как отмечалось во многих публикациях, объясняется незначительным содержанием дихалькогенида в композитах и его наноразмерной слоистой структурой, поэтому рефлексы этого соединения на дифрактограммах появляются лишь при его содержании в композите, превышающем 10 % мас. [40, 73]. Другим способом установления строения вещества в композитном материале является получение его в индивидуальном состоянии в реакционных условиях, использованных для получения композита. При этом предполагается, что наличие другого компонента не оказывает влияния на строение рассматриваемой составляющей, что, строго говоря, требует дополнительного подтверждения.

Как видно из приведенных в табл. 1—4 данных, наиболее детально изученными являются композитные материалы, в состав которых входят сульфид кадмия и дисульфид молибдена. Каждый из них существует в виде двух стабильных кристаллических модификаций. Так, кристаллы  $\text{MoS}_2$  могут относиться к гексагональной (пространственная группа

$P6_3/mmc$ ) либо ромбоэдрической ( $R3m$ ) сингонии. В свою очередь, CdS кристаллизуется в двух основных модификациях — кубической (тип сфалерита, пространственная группа  $F4(-)3m$ ) либо гексагональной (тип вюрцита, пространственная группа  $P6_3mc$ ).

Анализ опубликованных данных свидетельствует, что в состав композитов  $\text{MoS}_2/\text{CdS}$  могут входить различные модификации каждого из компонентов, что, очевидно, определяется препаративными условиями их получения. В частности, в случае сульфида кадмия при формировании композитов приблизительно с одинаковой вероятностью могут образовываться как гексагональная, так и кубическая фазы, хотя в некоторых случаях наблюдается также одновременное образование смеси этих форм [35, 36, 41].

В отличие от сульфида кадмия, основной полиморфной модификацией дисульфида молибдена в композитах является гексагональная, хотя в некоторых случаях наблюдается образование ромбоэдрической фазы [40], смеси гексагональной и ромбоэдрической форм [43] или даже аморфного  $\text{MoS}_2$  [45, 74].

Во многих случаях полученные композиты подвергались высокотемпературному отжигу. Как уже отмечалось, для материалов, полученных путем механического смешивания компонентов, это объяснялось необходимостью создания эффективного электронного контакта между составляющими [18, 19] либо контроля степени кристалличности продукта [21]. Аналогичная процедура использована и для обработки композитов, полученных химическим способом, т. е. когда халькогенид был синтезирован путем термического разложения соответствующего тиометаллата [36, 37] или гидротермального синтеза [40, 71, 85]. В этих случаях отжиг не только улучшает электрический контакт, но может приводить к изменению кристаллического строения материалов. В частности, термическая обработка способствует повышению кристалличности дихалькогенида и появлению большего количества дефектов на ребрах его НЛ, влияя тем самым на функциональные свойства композита. С другой стороны, подобный подход использован для трансформации металлоподобного  $1T\text{-MoS}_2$  в полупроводниковую форму  $1H$ -форму [15, 38]. Также установлено, что термическая обработка смеси кубической и гексагональной форм CdS приводит к увеличению содержания последней в композите, повышая тем самым его фотокаталитическую активность [36].

Как уже отмечалось, морфология рассматриваемых композитных материалов зависит от способа их получения. Если рассматривать наиболее распространенные композиты на основе CdS и  $\text{MoS}_2$ , то из данных табл. 1—4 видно, что сульфид кадмия может

находиться в их составе в виде массивного материала, микрокристаллов, нанокристаллов (наночастиц), наностержней и др. С другой стороны, дисульфиду молибдена присуще значительно меньшее разнообразие наноструктур, сводящееся практически только к нанолистам.

Весьма незначительное количество данных о кристаллическом строении других НХП, отличных от CdS, не позволяет сделать какие-нибудь обобщающие выводы. Можно только отметить, что сульфид цинка аналогично его кадмиевому аналогу может входить в состав композитов как в гексагональной [58], так и кубической модификации [68, 79]. Дисульфиды некоторых переходных металлов (железо, кобальт, никель) кристаллизуются в кубической фазе пирита [67, 76, 77]. В то же время для  $\text{In}_2\text{S}_3$  наблюдается совместное присутствие в композите гексагональной и кубической модификаций [45] либо только тетрагональной фазы [51], что объясняется различными условиями синтеза соответствующих материалов. Данные о кристаллическом строении других НХП можно найти в табл. 1—4.

Другим способом изучения композитов является исследование их адсорбционных свойств с целью выяснения их пористости. Выяснение данного вопроса является существенным для объяснения функциональных свойств композитных материалов, поскольку интуитивно подразумевается, что более пористое вещество будет характеризоваться более высокой каталитической активностью вследствие наличия большего количества доступных для субстратов активных центров. В случае рассматриваемых соединений с этой целью в ряде работ проведено измерение изотерм адсорбции азота, на основании которых рассчитаны удельные поверхности по Брунауэру — Эммету — Теллеру ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ), распределение пор по размерам и в некоторых случаях объем пор.

Как отмечалось выше, композиты на основе НХП и ДХПМ характеризуются большим разнообразием структур, поэтому вполне естественно ожидать, что их сорбционные характеристики будут сильно зависеть от морфологии, определяемой, в свою очередь, способом получения композита. В качестве иллюстрации данного утверждения можно привести значения удельной поверхности индивидуального дисульфида молибдена, полученного различными способами, которые варьируются в пределах от 25 до 90  $\text{м}^2/\text{г}$  [58, 68, 49]. Другими примерами являются данные работ [40, 70]. Так, в работе [70] показано, что величина  $S_{\text{ВЕТ}}$  композита, содержащего CdS, зависит от формы его наноструктур и меньше для наночастиц (21,6  $\text{м}^2/\text{г}$ ), чем для наностержней (53,9  $\text{м}^2/\text{г}$ ). С другой стороны, установлено, что композит  $\text{MoS}_2^{\text{НЛ}} @ \text{CdS}^{\text{НС}}$  характеризуется удельной поверх-

ностью 47,8  $\text{м}^2/\text{г}$ , однако его агрегация в наносферы приводит к увеличению  $S_{\text{ВЕТ}}$  до 66,7  $\text{м}^2/\text{г}$  [40]. При этом каталитическая активность второго образца в реакции фотовыделения водорода ниже, что противоречит высказанному ранее предположению о симбатности изменения этих характеристик. Аналогичный вывод об отсутствии корреляции между удельной поверхностью композита и его каталитическими свойствами сделан также в работе [72].

В целом имеющиеся адсорбционные данные в силу определенной ограниченности и большого разнообразия факторов, влияющих на пористость композитов, не позволяют сделать какие-либо обобщения. Тем не менее на их основании можно отметить следующее. В большинстве случаев изотермы адсорбции исследованных композитов относятся к типам IIa, III и IV по номенклатуре IUPAC с петлей гистерезиса, что свидетельствует о наличии мезо- и/или микропор [48, 52, 54, 60, 67, 68, 70], размер которых варьируется в очень широких пределах (10—100 [60], 2—160 [70] или 5—500 нм [52]). В некоторых случаях наблюдается и более узкое распределение мезопор по размерам, не превышающим 30 нм [48, 72, 79]. В целом исследованные материалы характеризуются умеренной пористостью с величинами  $S_{\text{ВЕТ}}$ , изменяющимися от 4 [40] до 180  $\text{м}^2/\text{г}$  [79], и для подавляющего их количества этот параметр находится в диапазоне 20—80  $\text{м}^2/\text{г}$ .

#### Спектральные и фотолюминесцентные характеристики композитов

Спектральные характеристики композитов являются во многих случаях главным фактором, ответственным за проявление рассматриваемыми материалами определенных функциональных свойств, поскольку полосы поглощения компонентов, их составляющих, непосредственно связаны с шириной запрещенной зоны полупроводников  $E_g$ . В свете этого изучение спектров диффузионного отражения композитов и сравнение их со спектрами индивидуальных веществ позволяет сделать определенные выводы относительно электронного строения данных материалов и взаимодействия между компонентами.

Необходимо отметить, что во многих случаях метод спектроскопии диффузного отражения используется только как способ характеристики НХП и доказательства его наличия в композите без детального анализа спектральных параметров. В первую очередь это относится к системам, содержащим менее исследованные полупроводниковые соединения, такие как  $\text{In}_2\text{S}_3$  [45, 51],  $\text{Ag}_2\text{S}$  [56],  $\text{Cu}_4\text{S}_7$  [87] и  $\text{Cu}_5\text{S}_9$  [57]. Более детально изучены спектры классических полупроводников — сульфидов кадмия и цинка.

Имеющиеся данные свидетельствуют, что как индивидуальный сульфид кадмия, полученный в усло-

виях, аналогичных условиям синтеза композита, так и CdS, входящий в данный композит, характеризуются похожими спектрами, типичным для которых является резкое уменьшение интенсивности полосы поглощения при длинах волн  $\lambda > 500$  нм (рис. 2).

Использование уравнения Тауца  $(Fhv)^n = A(hv - E_g)$  ( $n = 1/2$  для полупроводника с непрямым и  $n = 2$  для полупроводника с прямым переходом) для обработки экспериментальных спектральных данных, построенных в координатах функции Кубелки — Мунка  $(F(R))^{1/2} = [(1 - R^2)/2R]^{1/2}$ , где  $R$  — диффузное отражение), позволяет определить ширину запрещенной зоны для этого полупроводника. Она практически не зависит от формы нанобразований CdS и составляет величину, близкую к 2,4 эВ [20, 39, 40, 42, 61, 71, 72], хотя в некоторых случаях найдены как существенно более низкие (2,1 эВ [47], 2,25 эВ [41] или 2,32 эВ [75]), так и более высокие (около 2,6 эВ [22, 80, 83]) значения данного параметра. Как правило, вхождение сульфида кадмия в состав композита не приводит к существенным изменениям ширины его запрещенной зоны [17, 19, 41, 61, 83], однако в работах [48, 61, 75] отмечалось небольшое уменьшение данного параметра, которое может отражать электронное взаимодействие между компонентами композита. Аналогичное изменение величины ширины запрещенной зоны наблюдалось и в случае композитов дисульфида молибдена с  $Cu_2ZnSnS_4$  [54] и  $ZnS$  [79], однако в последнем случае авторы не связывают данный эффект с электронным взаимодействием между компонентами. В общем электронные характеристики сульфида цинка в композитах мало отличаются от таковых, присущих массивным образцам ( $E_g$  около 3,3 эВ [68, 79]), однако ограниченное количество данных для этого компонента не позволяет сделать более обобщенные выводы.

Сравнение спектров диффузного отражения НХП со спектрами композитов, содержащих дисульфид молибдена, свидетельствует, что присутствие последнего приводит к появлению дополнительного поглощения в области 550—800 нм [22, 39, 50, 60, 71—73, 79, 80, 89], вызванного тем, что  $MoS_2$  является полупроводником с меньшей шириной запрещенной зоны (рис. 2). Проявление данного эффекта является преимуществом для фотохимического применения композитов, поскольку существенно расширяет их спектральную чувствительность до практически полного видимого диапазона.

Как отмечалось выше, дисульфид молибдена в зависимости от строения может быть полупроводником с непрямым переходом ( $E_g = 1,29$  эВ, массивный) либо прямозонным полупроводником ( $E_g = 1,9$  эВ, расслоенный [91]), причем в последнем случае этот параметр зависит от количества слоев в

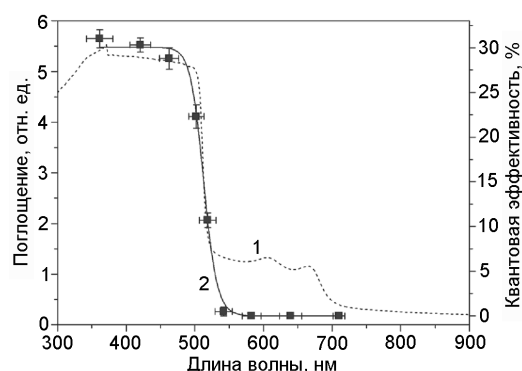


Рис. 2. Спектр отражения композита  $MoS_2@CdS$  (1) и его соответствие квантовому выходу реакции фотовыделения водорода (2) как функции от длины волны падающего света [19]. Перепечатано с разрешения [19] (Copyright © 2015, Wiley).

нанолистах  $MoS_2$ . Обработка низкоэнергетического края спектров поглощения композитов по уравнению Тауца в ряде случаев подтверждает его наноразмерную природу ( $E_g$  около 1,7 эВ [40, 43, 61]) и зависимость природы полупроводника и ширины запрещенной зоны от количества молекулярных слоев в нанолитах [19]. Необходимо отметить, что выбор той или иной модели расчета ширины запрещенной зоны (использование показателей  $n = 1/2$  или 2 в уравнении Тауца) часто диктуется предпочтениями авторов, что делает такие расчеты зонной структуры недостаточно надежными. Вероятно, для этих целей более целесообразно использование метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, как это было реализовано в работах [22, 66, 75].

Как отмечалось выше, небольшое изменение ширины запрещенной зоны НХП в композитах по сравнению с таковой в индивидуальных полупроводниках в силу небольших отличий этих параметров является ненадежным доказательством наличия электронного взаимодействия между компонентами. Как прямой метод, свидетельствующий о наличии такого эффекта, можно рассматривать влияние присутствия ДХПМ на интенсивность полосы излучения НХП в спектрах фотолуминесценции композитов. Физический механизм такого влияния состоит в том, что исчезновение экситона (электронно-дырочной пары), образовавшегося в результате поглощения кванта света полупроводником  $n$ -типа, происходит двумя путями. Он может претерпевать излучательную рекомбинацию, приводя к появлению полосы люминесценции, либо разделяться на дырку, диффундирующую к поверхности НХП, и электрон, переходящий на ДХПМ, который является полупроводником  $p$ -типа. Наблюдаемым следствием протекания второго процесса является уменьшение интенсивности люминесценции композитных мате-

риалов по сравнению с таковой для индивидуального НХП, поскольку интенсивность фотолюминесценции является функцией концентрации возбужденных электронов и дырок.

Исследования такого плана проведены для многих композитных материалов, содержащих главным образом сульфид кадмия. Данный полупроводник является хорошим люминофором и характеризуется наличием двух интенсивных полос эмиссии в области около 550 и 750 нм, отличающихся по своей природе. Первая из них является следствием возбуждения электрона из валентной зоны в зону проводимости, тогда как вторая связана с дефектами строения материала — наличием поверхностных ловушек, главным образом избыточных атомов серы [42].

Несмотря на различную природу полос, присутствие  $\text{MoS}_2$  в композитах  $\text{MoS}_2/\text{CdS}$  приводит к существенному снижению интенсивности полосы эмиссии CdS как при 550 нм [16, 39, 47, 50, 60, 84], так и при 750 нм [42]. Аналогичное снижение интенсивности люминесценции в присутствии дисульфида молибдена наблюдалось и для других НХП, таких как  $\text{In}_2\text{S}_3$  [45],  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  [54],  $\text{CdS}/\gamma\text{-TaON}$  [83] и  $\text{KT CdSe/ZnS}$  [27].

Исследование зависимости эффективности тушения люминесценции CdS от содержания  $\text{MoS}_2$  в композите показало, что интенсивность эмиссии уменьшается с увеличением количества последнего, достигая определенного содержания (в данном случае 10 % мас.), после чего наблюдается рост интенсивности излучения [40] (рис. 3, а).

Интересно отметить, что композит именно такого состава характеризуется наиболее высокой фотокаталитической активностью в реакции выделения водорода. Учитывая то, что в большинстве работ оптимальное для проявления каталитического эффекта содержание  $\text{MoS}_2$  составляет значительно меньшую величину ( $\leq 2\%$ ) (см. ниже), в настоящей работе высказано предположение, что эффективность электронного взаимодействия между НХП и сокатализатором определяется не только соотношением компонентов, но и зависит от способа получения композита, его структуры и морфологии. Дополнительным фактором, влияющим на эффективность тушения люминесценции CdS в его композитах с  $\text{MoS}_2$ , является количество слоев дисульфида молибдена в его нанолитах. Так, в работах [17, 19, 20] показано, что уменьшение этого параметра приводит к более эффективному подавлению эмиссии.

Введение в состав композита токопроводящих составляющих на основе углерода приводит к еще более сильному снижению интенсивности фотолюминесценции сульфида кадмия, поскольку этот дополнительный компонент способствует быстрому

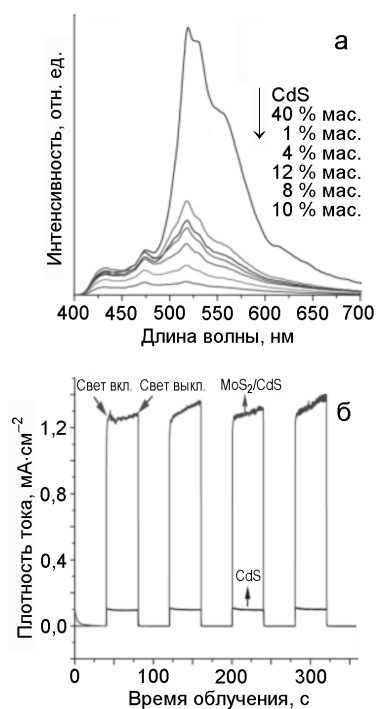


Рис. 3. Фотолюминесцентные спектры композитов  $\text{MoS}_2/\text{CdS}$  с различным содержанием  $\text{MoS}_2$  (а) и фототоки, регистрируемые при облучении композита, содержащего 10 % мас.  $\text{MoS}_2$  светом с длиной волны  $\lambda \geq 420$  нм (б) [40]. Перепечатано с разрешения [40] (Copyright © 2016, American Chemical Society).

переносу электрона между НХП и ДХПМ [39, 72, 75, 80]. В целом сделанные выше выводы о влиянии компонентов композитов на фотолюминесценцию НХП подтверждаются данными о кинетике затухания люминесценции, полученными с использованием разрешенной во времени фотолюминесцентной спектроскопии [22, 73, 80].

В заключение необходимо также упомянуть о ряде работ, посвященных взаимодействию ДХПМ (нанолитов  $\text{MoS}_2$  или  $\text{WSe}_2$ , нанотрубок  $\text{WS}_2$ ) с квантовыми точками различных полупроводников ( $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdSe/CdS/ZnS}$ ,  $\text{CdSe/CdZnS}$ ,  $\text{CdTe/CdSe}$ ,  $\text{MoSe}_2$ ) по механизму форстеровского резонансного переноса энергии [25, 26, 28, 32, 33], однако анализ полученных результатов выходит за рамки настоящей работы.

#### Фотокаталитические свойства композитов на основе НХП и ДХПМ в процессах выделения молекулярного водорода при действии видимого света

Основное количество работ, посвященных изучению функциональных свойств рассматриваемых композитов, касалось выяснения их фотокаталитического поведения в реакциях выделения моле-

кулярного водорода при облучении видимым светом растворов, содержащих различные доноры электронов. Наиболее исследованными в этом аспекте материалами являются композиты, образованные сульфидом кадмия и дисульфидом молибдена, хотя описаны и некоторые системы, содержащие другие НХП или дисульфид вольфрама (табл. 5 и 6).

Благодаря относительно небольшой ширине запрещенной зоны (около 2,4 эВ) сульфид кадмия является привлекательным полупроводниковым фотокатализатором для превращения солнечной энергии в химическую энергию молекулярного водорода [5]. В то же время для него характерны два существенных недостатка: склонность к фотокоррозии в водных средах вследствие легкого окисления образующих его сульфид-ионов фотогенерированными дырками, а также присущая всем индивидуальным полупроводникам высокая скорость рекомбинации носителей заряда, что существенно понижает эффективность фотохимических превращений с его участием. Одним из путей преодоления этого недостатка является добавление к CdS веществ (сокатализаторов), способствующих разделению зарядов и тем самым препятствующих их рекомбинации, наиболее эффективными из которых до последнего времени считались наночастицы благородных металлов, в частности платины [13, 35, 37]. Исследования последних лет показали, что удачной альтернативой дорогостоящим благородным металлам в качестве сокатализаторов являются слоистые дисульфиды переходных металлов, в частности MoS<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub>.

В общем виде механизм их действия, принятый во всех цитируемых ниже работах, может быть описан следующим образом (рис. 4, а). Экситон, образующийся при поглощении кванта света сульфидом кадмия, разделяется на носители заряда (электрон и дырку), при этом последняя диффундирует к поверхности CdS, где она взаимодействует с донором (восстановителем), а электрон переходит на сокатализатор (MoS<sub>2</sub> или WS<sub>2</sub>), на поверхности которого восстанавливает протон до атомарного водорода с последующим образованием молекулы водорода. Понятно, что такой процесс разделения зарядов будет тем эффективнее, чем более эффективным является электронный контакт между составляющими композита НХП/ДХПМ.

Как отмечалось выше, наличие такого электронного взаимодействия между компонентами следует из наблюдаемого тушения фотолюминесценции сульфида кадмия в присутствии MoS<sub>2</sub>. К другим прямым методам подтверждения наличия эффективного электронного обмена в рассматриваемых системах можно отнести результаты некоторых физических методов исследования. В частности, это

следует из наблюдающегося для всех исследованных композитов возрастания плотности фототоков по сравнению с таковыми для индивидуальных компонентов (рис. 3, б), фиксируемого в большинстве цитируемых работ, посвященных фотоэлектрофизическим исследованиям. Кроме того, изучение композитных материалов методом импедансной спектроскопии свидетельствует о более эффективном разделении зарядов и быстром переносе электронов через границу раздела фаз между НХП и ДХПМ [20, 39, 42, 49, 51, 54, 56, 71, 72, 75, 85], а также (как следует из зависимостей Мотта — Шоттки) подтверждает *n-p*-природу гетероперехода в таких системах [17, 19, 22, 45, 47, 75, 88].

Результаты исследования фотокаталитической активности бинарных и трехкомпонентных композитов, содержащих НХП и ДХПМ, приведены в табл. 5 и 6 соответственно. В качестве параметра, характеризующего каталитическую активность материала, в них использованы значения скорости выделения водорода  $\nu$ , имеющие размерность ммоль/г·ч. Поскольку во многих работах эти параметры приведены в размерности ммоль/ч, с целью унификации данные величины пересчитаны нами с учетом навески катализатора, использованного в конкретных фотохимических исследованиях. Практически во всех работах в качестве источника света использовались ксеноновые лампы со светофильтрами, отсекающими излучение с длиной волны  $\lambda < 410\text{--}420$  нм, однако в некоторых случаях для облучения применялись также лампы полного спектрального диапазона (УФ — видимая область) [58, 73, 79, 80], симуляторы солнечного света (фильтр AM 1.5G) [56] либо естественное солнечное освещение [20].

Наиболее распространенными реакционными средами являлись водные растворы, содержащие доноры электронов — молочную кислоту (МК) или эквимольную или близкую к ней смесь сульфида и сульфита натрия ( $S^{2-}/SO_3^{2-}$ ).

В большинстве публикаций авторы констатируют, что в отсутствие CdS дисульфид молибдена не проявляет фотокаталитической активности в исследованных процессах, хотя в некоторых случаях для него получены значения  $\nu$ , равные 0,14 (при УФ-облучении) [80] и около 0,02—0,07 ммоль/г·ч [19, 56, 58, 79]. WS<sub>2</sub> также является пассивным в реакциях фотовыделения водорода [37].

Приведенные в табл. 5 и 6 данные свидетельствуют, что индивидуальному сульфиду кадмия присуща несколько более высокая, чем для ДХПМ, фотокаталитическая активность. При этом необходимо отметить, что характеризующая ее величина  $\nu$  изменяется в пределах трех порядков — от 0,02 до 12 ммоль/г·ч. Такая особенность свидетельствует об очень высокой чувствительности данного параметра

Таблица 5

Скорость выделения водорода в фотокаталитических процессах с участием бинарных композитов на основе НХП и ДХПМ

Композит <sup>а</sup>	Содержание MS <sub>2</sub> (% мас.)	Восстановитель <sup>б</sup>	ν, ммоль/ч·г				Лит.
			Композит <sup>в</sup>	CdS <sup>в</sup>	N <sup>г</sup>	Pt/CdS <sup>д</sup>	
MoS <sub>2</sub> @CdS (1/15)	6	МК (20 %)	238 (53,3 %)	2,5 (0,54 %)	95,2	34,9 (4)	[20]
MoS <sub>2</sub> @CdS (1/15)	6	МК (20 %)	174 (38,7 %)	12	14,5	35 (см. <sup>е</sup> )	[17]
MoS <sub>2</sub> @CdS (10/110)	10	Этанол (20 %)	140 (66 %)				[22]
MoS <sub>2</sub> @CdS (20/50)	10	МК (20 %)	95,7 (46,9 %)	4,2	23,0		[16]
MoS <sub>2</sub> @CdS (200/200)	10	МК (10 %)	49,80 (41,4 %)	0,35	142,3		[40]
MoS <sub>2</sub> @CdS (200/300)	2	МК (30 %)	27,5 (71,6 %)	0,75	36,7	22,5 (0,65)	[21]
MoS <sub>2</sub> @CdS (20/100)	50	МК (10 %)	26,14 (0,54 %)	0,48	54,5	13,85 (см. <sup>е</sup> )	[42]
MoS <sub>2</sub> @CdS (200/300)	2	МК (30 %)	21,4 (57,2 %)			23,0 (0,65)	[18]
WS <sub>2</sub> @CdS (200/300)	3		27,5 (71,3 %)				
MoS <sub>2</sub> @CdS (100/150)	0,9	МК (10 %)	13,15	0,85	15,5	4,88 (0,2)	[38]
MoS <sub>2</sub> @CdS (200/300)	2	S <sup>2-</sup> /SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (0,35/0,35)	10,05 (30,3 %)	0,33	31,8	19,45 (0,7)	[19]
		МК (10 %)	12,95 (38,4 %)	0,20	64,75	2,21 (0,7)	
CdS@MoS <sub>2</sub> (20/100)	20	МК (10 %)	6,85 (10,5 %)	0,65 (0,4 %)	10,5		[47]
MoS <sub>2</sub> @CdS (100/200)	0,2	МК (10 %)	5,33 (7,3 %)	0,15	35,5	4,3 (0,2)	[35, 36]
CdS@MoS <sub>2</sub> (80/80)	15	S <sup>2-</sup> /SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (0,1/0,02)	4,77	0,69	6,9	0,89 (1)	[49]
MoS <sub>2</sub> @CdS (100/100)	2	МК (10 %)	4,06	0,22	20,9		[41]
Cd <sub>0,5</sub> Zn <sub>0,5</sub> S@MoS <sub>2</sub> (100/25)	1	S <sup>2-</sup> /SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (0,25/0,25)	4,04 2H-MoS <sub>2</sub> 7,70 1T-MoS <sub>2</sub>	2,2	1,8 3,5	4,27 (0,5)	[52]
MoS <sub>2</sub> @CdS (50/100)	6,9	S <sup>2-</sup> /SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (0,5/0,5)	3,6	0,23	15,6		[62]
MoS <sub>2</sub> @CdS (50/100)	10	МК (10 %)	3,07 2H-MoS <sub>2</sub> 9,11 1T-MoS <sub>2</sub>	0,44	7,0 20,7		[15]
MoS <sub>2</sub> @CdS (10/10)	10	МК (10 %)	1,47	0,12	12,25		[63]
WS <sub>2</sub> @CdS (10/10)			1,98		16,5		
MoS <sub>2</sub> @CdS (10/7)	2	МК (2,5 М)	1,1 (7,2 %)				[61]
CdS@MoS <sub>2</sub> (20/5)	см. <sup>е</sup>	S <sup>2-</sup> /SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (0,02/0,025)	0,31	0,10	3,1	0,20 (0,1)	[48]
WS <sub>2</sub> @CdS (100/200)	1	МК (10 %)	4,20 (5,0 %)	0,31	13,5	3,55 (1)	[37]
MoS <sub>2</sub> @Cd <sub>0,8</sub> Zn <sub>0,2</sub> S (20/20)	3	S <sup>2-</sup> /SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (0,35/0,25)	21,0	0,1	210		[44]
(CdSe/ZnS)@MoS <sub>2</sub> (2,5/5)	4,8	Триэтиламин (20 %)	155				[27]
MoS <sub>2</sub> @In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (30/100)	1	МК (5 %)	0,15 (0,2 %)	0,01	15	0,03	[45]
ZnS@MoS <sub>2</sub> (см. <sup>е</sup> )	см. <sup>е</sup>	Эозин Y	0,41	0,04	10,25		[58]
Ag <sub>2</sub> S@MoS <sub>2</sub> (4/20)	84	МК (10 %)	0,63	0,02	31,5		[56]

<sup>а</sup> В скобках приведено соотношение навески катализатора (мг) к объему реакционной смеси (мл); <sup>б</sup> в скобках приведена концентрация компонентов в сульфид/сульфитной среде (М); <sup>в</sup> в скобках указана квантовая эффективность фотопроцесса при облучении светом с длиной волны 420 нм; <sup>г</sup> N — соотношение величин скоростей фотовыделения водорода в присутствии композита по сравнению с индивидуальным сульфидом кадмия; <sup>д</sup> в скобках приведено содержание металла (% мас.); <sup>е</sup> в оригинальных работах значение данного параметра не приведено.

к условиям синтеза данного вещества, т. е. к тонким особенностям его строения и морфологии. Вероятно, аналогичное утверждение применимо и к композитным материалам. Учитывая это, сравнение

величин ν, полученных в различных работах, является, вероятно, не совсем корректным, поэтому при анализе различных факторов, влияющих на фотокаталитическую активность, целесообразно исполь-

Таблица 6

Скорость выделения водорода в фотокаталитических процессах с участием трехкомпонентных композитов на основе НХП и MoS<sub>2</sub>

Композит	Суммарное содержание сокатализаторов (% мас.)	Восстановитель	v, ммоль/ч·г				Лит.
			Трехкомпонентный композит	Бинарный композит MoS <sub>2</sub> /CdS	CdS	Бинарный композит A/CdS <sup>a</sup>	
(CdS+MoS <sub>2</sub> )@G (100/160)	см. <sup>б</sup>	МК (20 %)	23,2 (65,8 %)	13,4	1,8	G 2,7	[70]
(CdS+MoS <sub>2</sub> )@G (50/80)	2,5	МК (10 %)	12,43 (54,4 %)	11,0		Pt 9,0	[39]
CdS@MoS <sub>2</sub> @G (200/300)	2	МК (20 %)	9,0 (28,1 %)	6,40	0,10	G 0,40; Pt 1,4	[71]
CdS@MoS <sub>2</sub> @G (200/300)	2	S <sup>2-</sup> /SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (0,35/0,35)	6,0 (20,6 %)		0,31	G 0,84; Pt 16,5	
MoS <sub>2</sub> @CdS@G (40/80)	1	МК (10 %)	12,83 (26,8 %)	7,63	0,48	Pt 9,40	[72]
(CdS+MoS <sub>2</sub> )@GO (20/100)	2	МК (10 %)	6,85	3,29	0,10	GO 0,46	[73]
MoS <sub>2</sub> @CdS@rGO (50/100)	1,5	МК (10 %)	0,46	0,56	0,03		[74]
(CdS+MoS <sub>2</sub> )@rGO (50/100)			1,98 (9,8 %)				
MoS <sub>2</sub> @CdS@N-rGO (30/70)	2	МК (10 %)	52,7	26,7	1,7	N-rGO 15,0 Pt 10,0	[75]
(CdS+MoS <sub>2</sub> )@УНТ (20/100)	2	МК (10 %)	5,73	1,38			[80]
(CdS+MoS <sub>2</sub> )@UiO-66 (20/80)	1,5	МК (10 %)	32,50 (23,6 %)	12,75	0,54	Pt 9,5	[84]
(CdS+MoS <sub>2</sub> )@γ-TaON (200/200)	0,2	S <sup>2-</sup> /SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (0,35/0,25)	3,14			γ-TaON 0,23	[83]
(Cr или Ag)@MoS <sub>2</sub> @CdS (10/см. <sup>б</sup> )	1	S <sup>2-</sup> /SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (0,25/0,35)	107 Ag 38 Cr	18			[86]
(MoS <sub>2</sub> +rGO)@ZnS (100/100)	0,25	S <sup>2-</sup> /SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (0,005/0,005)	2,26	1,50	1,19	rGO 1,69	[79]
NiS@MoS <sub>2</sub> @Zn <sub>0,2</sub> Cd <sub>0,8</sub> S (20/60)	27	S <sup>2-</sup> /SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (0,25/0,35)	41,29 (19 %)	17,04	1,61	NiS 5,4 Pt 8,1	[90]

<sup>a</sup> А — третья составляющая композита, отличная от MoS<sub>2</sub> и CdS; <sup>б</sup> в оригинальных работах значение данного параметра не приведено.

зовать лишь данные, полученные в рамках одной и той же работы. Несмотря на это, имеющиеся данные позволяют сделать несколько обобщающих выводов и отметить общие закономерности фотохимического поведения рассматриваемых систем.

Первый из них состоит в том, что присутствие MoS<sub>2</sub> в реакционной среде даже в виде простой механической смеси с сульфидом кадмия приводит к определенному повышению (как правило, в 1,4—3 раза) скорости выделения водорода [36—38, 40, 47, 49]. В то же время фотокаталитическая активность композитных систем MoS<sub>2</sub>/CdS, в которых имеет место эффективное электронное взаимодействие между компонентами, может превышать таковую для индивидуального сульфида кадмия на несколько порядков. Следствием усиленного электронного обмена объясняется также тот факт, что по сравнению с

сульфидом кадмия для композитов характерны значительно более высокие (больше чем на порядок) квантовые эффективности фотопроцессов [47], а также отмечающаяся в многочисленных работах повышенная стабильность композитных материалов к коррозии при проведении фотокаталитических циклов [16, 20, 42, 49, 63, 74, 84].

Еще одной общей особенностью фотокаталитического поведения композитов MoS<sub>2</sub>/CdS является то, что их каталитическая активность в реакциях выделения водорода выше, чем у композитов сульфида кадмия с наночастицами благородных металлов. В работах [13, 35—37] отмечалось, что каталитическая активность металлов в данных процессах увеличивается в последовательности Au < Pd < Rh < Ru < Pt. Как видно из табл. 5, композиты с дисульфидом молибдена по своим характеристикам



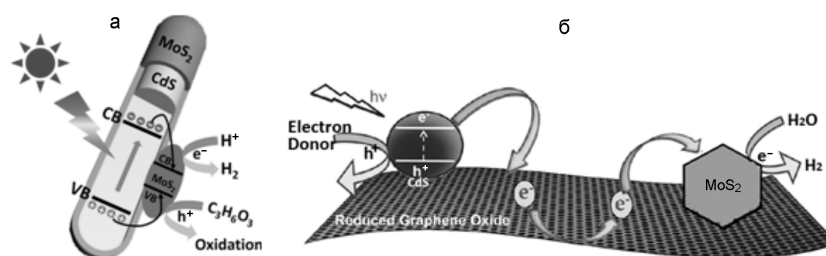


Рис. 4. Схематическое представление миграции фотогенерированных электронов и дырок при облучении видимым светом с длиной волны  $\lambda \geq 420$  нм бинарных композитов  $\text{MoS}_2^{\text{HLI}}@\text{CdS}^{\text{HC}}$  [42] (а) и трехкомпонентных композитов  $(\text{CdS}^{\text{HC}} + \text{MoS}_2^{\text{HLI}})@\text{GO}^{\text{HLI}}$  (б) [73]. Перепечатано с разрешения [42] (Copyright © 2017, American Chemical Society) и [73] (Copyright © 2014, Royal Society of Chemistry).

превышают композиты с наиболее активными НЧ платины, что делает дисульфид молибдена перспективным заменителем этого дорогостоящего металла в фотокатализаторах данного типа.

Из анализа данных, приведенных в отдельных публикациях, можно также сделать более частные выводы относительно влияния определенных факторов на протекание фотокаталитических реакций выделения водорода.

**Содержание сокатализатора в композите.** Полученные результаты свидетельствуют о том, что фотокаталитическая активность композитов не увеличивается симбатно количеству входящего в их состав дисульфида молибдена. Увеличение содержания последнего приводит сначала к возрастанию активности, однако при достижении определенного значения дальнейшее возрастание количества  $\text{MoS}_2$  приводит к уменьшению скорости выделения водорода. Одним из наиболее распространенных объяснений такого поведения, по мнению авторов многочисленных публикаций, является экранирование сульфида кадмия вследствие осаждения на его поверхности  $\text{MoS}_2$  и увеличение рассеяния падающего света. Второй причиной может служить то, что дисульфид покрывает активные центры НХП, предотвращая тем самым доступ к ним молекул восстановителя [79]. При этом необходимо отметить, что в различных композитах оптимальное содержание сокатализатора (табл. 5) варьируется в достаточно существенных пределах — от 0,2 до 50 % мас. Безусловно, такое свойство отражает определенным образом особенности электронной коммуникации между составляющими, однако более конкретный вывод о причинах этого на основании имеющихся данных сделать затруднительно.

**Длина волны возбуждающего света.** Выше уже отмечалось, что облучение реакционных смесей осуществлялось видимым светом с длиной волны  $\lambda > 400$  нм. Хотя прямое изучение характера изменения скорости выделения водорода от энергии погло-

щаемых квантов не проводилось, построение зависимости величины квантового выхода фотопроцессов от этого параметра показало, что он резко уменьшается с ростом длины волны, практически полностью коррелируя со снижением интенсивности полосы поглощения в спектре  $\text{CdS}$  [18, 19, 21] (рис. 2) или  $\text{In}_2\text{S}_3$  [45], причем такая тенденция сохраняется как для композитов на основе дисульфида молибдена [19, 21, 45], так и дисульфида вольфрама [18].

#### Природа и концентрация донора электронов.

Как отмечалось, в качестве доноров электронов в изученных процессах использовались главным образом молочная кислота или сульфид/сульфитные смеси. В первом случае концентрация восстановителя варьировалась в основном от 10 до 30 %, при этом выбор той или иной концентрации авторами не мотивировался. Только в двух публикациях проведены исследования влияния концентрации восстановителя на эффективность фотокаталитической реакции. Так, в работе [20] установлено, что увеличение концентрации молочной кислоты в реакционной смеси сначала приводит к возрастанию скорости выделения водорода, однако при превышении значения 20 % наблюдается уменьшение величины параметра  $\nu$ . Вероятными причинами такого поведения, по мнению авторов, является перенасыщение поверхности катализатора молекулами донора и продуктов его окисления и потерей света вследствие поглощения его МК. Похожая зависимость обнаружена и в работе [61], с той лишь разницей, что после достижения максимального значения  $\nu$  зависимость скорости от концентрации МК выходит на плато.

В случае сульфид/сульфитных смесей в качестве восстановителя использовались, как правило, эквимольные или близкие к ним соотношения реагентов, однако их концентрации варьировались в более широком, чем для МК, диапазоне (от 0,02 до 0,5 М).

В целом при прочих равных условиях, скорость выделения водорода зависит от природы восста-

новителя и является несколько более высокой для реакций с участием МК, чем для систем на основе  $S^{2-}/SO_3^{2-}$  [19, 71]. Эффективность других восстановителей в рассматриваемых процессах существенно ниже и уменьшается в последовательности ДМФА > вода > ацетон > этанол [16], глицерин > этиленгликоль > этанол > метанол [36] или в ряду кислот молочная > муравьиная > уксусная [61].

**Концентрация катализатора.** Как следует из данных табл. 5 и 6, при проведении реакций фотокаталитического выделения водорода использовались различные навески катализаторов, варьирующиеся от 1 до 200 мг. Поскольку объемы реакционных смесей в этих экспериментах также изменялись в широких пределах (от 5 до 200 мл), то в большинстве работ концентрация композита составляла от 0,2 до 0,7 мг/мл, хотя в некоторых случаях величина данного параметра отличалась как в сторону меньших [17, 20, 22], так и больших значений [52, 61]. Целенаправленно влияние этого фактора исследовалось только в работе [20]. Показано, что увеличение навески композита от 1 до 20 мг в 15 мл раствора сопровождается снижением скорости выделения водорода в 1,5 раза, что, по мнению авторов, объясняется уменьшением поглощения света системой за счет его рассеивания суспензией катализатора. Данный вывод нуждается в дополнительной проверке, особенно с учетом того, что столь малая навеска вносит существенную ошибку в точность определения параметра  $\nu$ . Интересно отметить, что наиболее высокие значения скорости фотовыделения водорода получены именно для систем с использованием 1 мг катализатора [17, 20].

**Строение компонентов.** Как свидетельствуют полученные данные, каталитическая активность композитов существенным образом зависит от их морфологии, которая во многом определяется способом их получения, и количества дефектов в их структуре [45]. Наиболее распространенным способом контроля последнего фактора является отжиг, применяемый к исходным компонентам [21, 36, 37, 40], и постсинтетический отжиг композитов [18, 38, 40]. Как правило, подобная обработка повышает фотокаталитическую эффективность материалов вследствие улучшения их кристалличности и образования химических связей (сульфидных мостиков) между компонентами. Однако обратной стороной повышения кристалличности является уменьшение количества дефектов в материале, являющихся каталитическими центрами, поэтому для получения наиболее эффективного катализатора необходим некий оптимум температуры отжига [21]. Другим подтверждением важной роли этого фактора являются данные работы [49], в которой проведено сравне-

ние каталитической активности композитов с использованием различных образцов  $MoS_2$ .

При рассмотрении влияния формы нанообъектов CdS в композитах с  $MoS_2$  на их фотокаталитическую активность установлено, что скорость выделения водорода  $\nu$  уменьшается при переходе от наностержней до наносфер, а далее до массивного сульфида кадмия (49,80, 32,85 и 15,85 ммоль/ч·г соответственно) [40]. В целом похожая тенденция отмечалась также для трехкомпонентного композита с графеном [70].

С другой стороны, строение дисульфида молибдена, несмотря на его слоистую структуру практически во всех полученных материалах, также влияет на свойства композитных фотокатализаторов. Одним из главных факторов при этом является количество слоев в нанолитах данного соединения. Так, переход от массивного  $MoS_2$  к монослоевому образцу приводит к 10-кратному повышению скорости выделения водорода (от 1,05 до 10,05 ммоль/ч·г в сульфид/сульфитной среде и от 1,13 до 12,95 ммоль/ч·г в растворах молочной кислоты [19]). Закономерное увеличение каталитической активности при уменьшении количества слоев в нанолитах сокатализатора отмечено также в работе [20]. В частности, величина  $\nu$  увеличивается в следующей последовательности: 10,2 (массивный) < 43,5 (многослойный) < 123,3 (несколько слоев) < 238 ммоль/ч·г (монослойный). Такая тенденция, несомненно, связана с улучшением электронного обмена между составляющими композита, как это уже отмечалось выше при анализе люминесцентных характеристик исследуемых материалов. Интересной особенностью фотокаталитического поведения композита  $MoS_2/CdS$  является отмеченный авторами [22] эффект возрастания каталитической активности в процессе выделения водорода, который был объяснен эксфолиацией дисульфида при выделении данного газообразного продукта.

Существенной для проявления фотокаталитического эффекта является также электронная природа  $MoS_2$ . Так, в работе [27] установлено, что композит, в состав которого входит 1Т-фаза данного сокатализатора, в силу своих металлоподобных свойств проявляет в 20 раз более высокую активность, чем таковой с массивным дисульфидом, однако сравнение с поведением катализатора, содержащего 2H- $MoS_2$ , не проводилось. Исследования подобного рода выполнены в работах [15, 52], где было показано, что присутствие в композите 1Т- $MoS_2$  приводит к его повышенной фотоактивности по сравнению с таковой композита на основе 2H- $MoS_2$  (табл. 5). Этим же фактором, а именно более ярко выраженными металлическими свойствами  $WS_2$  по сравнению с  $MoS_2$ , объяснена более высокая каталитическая активность композитов на основе

первого дихалькогенида в сравнимых экспериментальных условиях [18, 63].

В целом отмеченные выше закономерности взаимного влияния составляющих на фотокаталитическое поведение характерны и для трехкомпонентных композитов (табл. 6). Перспективным подходом к дальнейшему повышению фотокаталитической эффективности бинарных систем  $\text{MoS}_2/\text{CdS}$  за счет усиления электронного обмена между составляющими является их модификация путем использования в качестве дополнительных сокатализаторов углеродных материалов, обладающих токопроводящими свойствами, — графена и его производных или углеродных нанотрубок, способствующих более эффективному разделению зарядов за счет переноса электронов с сульфида кадмия на дисульфид молибдена (рис. 4, б). Изучению данного эффекта посвящено подавляющее количество цитируемых в настоящем обзоре работ, касающихся трехкомпонентных систем. Необходимо отметить, что содержание сокатализаторов в таких материалах является довольно незначительным (до 2 % мас.). Кроме того, приведенные в таблице величины характеризуют, как правило, суммарное количество  $\text{MoS}_2$  и третьего компонента (А), при этом их соотношение в конкретных композитах может отличаться довольно существенно.

Как видно из приведенных данных, каталитическая активность трехкомпонентных композитов (а также квантовая эффективность фото процессов [39]) в подавляющем большинстве случаев существенно превышает таковую для бинарных систем с аналогичным содержанием сокатализатора ( $\text{MoS}_2$ ). Более того, она существенно выше, чем для двухкомпонентных материалов, содержащих наряду с  $\text{CdS}$  близкое количество вещества А или наночастиц платины. Такая особенность позволила авторам работы [79] утверждать о наличии синергического эффекта между дисульфидом молибдена и углеродсодержащим материалом.

Как и в случае бинарных композитов, для рассматриваемых систем также существенной является морфология материала, зависящая от способа его получения. В частности, композит с графеном, полученный путем фотохимического осаждения  $\text{MoS}_2$ , проявляет более высокую фотокаталитическую активность, чем его аналог, образованный в результате гидротермального синтеза (12,83 и 7,83 ммоль/ч·г соответственно) [72]. Другой пример существенного влияния способа получения композита на его каталитические свойства приведен в работе [75]. В ней показано, что в реакции с участием трех одинаковых по составу композитов, синтезированных различными способами, наивысшая скорость выделения водорода (52,7 ммоль/ч·г) наблюдается у материала, полученного осаждением  $\text{MoS}_2$

на бинарный композит  $\text{CdS}@N\text{-rGO}$ . В то же время для композитов, синтезированных путем одновременного *in situ* синтеза сульфидов в присутствии  $N\text{-rGO}$  либо осаждением  $\text{CdS}$  на  $\text{MoS}_2@N\text{-rGO}$ , этот параметр существенно меньше и составляет 31,6 и 38,3 ммоль/ч·г соответственно.

Выше уже отмечалось, что варьирование величины pH реакционной среды при синтезе трехкомпонентных композитов с восстановленным оксидом графена влияет на морфологию продуктов, которая отличается локализацией наноллистов  $\text{MoS}_2$ , находящихся на поверхности либо наночастиц  $\text{CdS}$  (pH 7), либо наноллистов  $r\text{GO}$  (pH 11) [74]. Такая особенность приводит к различной фотохимической активности данных материалов, которая в 4 раза выше у катализатора, полученного в более щелочной среде. Необходимо также отметить, что строение углеродной составляющей также имеет существенное значение, как это продемонстрировано на примере композитов с одно- и двустенными углеродными нанотрубками [80]. В то время как композиты с первыми являются практически инертными в процессах выделения водорода, материалы, содержащие вторые, проявляют относительно высокую фотокаталитическую активность, что объясняется их большей устойчивостью к фотокоррозии.

Необходимо также отметить специфический трехкомпонентный композит, в котором на бинарную систему  $\text{MoS}_2/\text{CdS}$  нанесены наночастицы хрома или серебра [86]. Как свидетельствуют полученные данные, такое модифицирование бинарного композита приводит к существенному повышению скорости выделения водорода, объяснением чему служит то, что НЧ металлов выступают в качестве расположенных на  $\text{MoS}_2$  ловушек фотогенерированных при возбуждении сульфида кадмия электронов. Другой иллюстрацией проявления синергического эффекта двух полупроводниковых составляющих сокатализатора в трехкомпонентном композите  $\text{NiS}@MoS_2@Zn_{0,2}Cd_{0,8}S$  служат результаты работы [90], в которой его повышенная по сравнению с бинарными системами фотокаталитическая активность объяснена промотирующим эффектом  $\text{NiS}$  в процессе фотоиндуцированного переноса электрона с НХП на  $\text{MoS}_2$ .

#### Другие функциональные свойства композитов

Реакции фотохимического выделения водорода с участием композитных катализаторов являются не единственной, хотя и наиболее многочисленной иллюстрацией проявления функциональных свойств рассматриваемыми композитами. В литературе описаны также другие возможности применения таких материалов, однако ограниченность имеющихся данных и разнообразие изученных объектов с точки

зрения химической природы НХП препятствуют детальному анализу имеющихся данных, поэтому ниже будет приведено лишь краткое перечисление. Необходимо отметить также, что практически во всех цитируемых работах отмечается существенное улучшение измеряемых параметров или усиление наблюдаемых эффектов в композитах по сравнению с индивидуальными компонентами. Эти особенности, как и в случае описанных выше реакций фотовыделения водорода, в большинстве своем также связаны с повышением эффективности разделения зарядов (в фотохимических методиках) либо с улучшением электронного обмена между составляющими композитов.

В частности, показано, что композиты, состоящие из НХП и ДХПМ, являются эффективными катализаторами электрохимического выделения водорода из водных растворов. Необходимо отметить, что в состав таких материалов входят НХП, отличные от сульфида кадмия, а именно  $\text{CoS}_2$  [77, 81],  $\text{FeS}_2$  или  $\text{NiS}_2$  [67, 76],  $\text{NiSe}_2$  [66]  $\text{Cu}_7\text{S}_4$  [46] или квантовые точки  $\text{MoS}_2$  [34]. Такая особенность связана с тем, что  $\text{MoS}_2$  в этих случаях проявляет собственную каталитическую активность [92, 93], поэтому сокатализаторами, как правило, являются наночастицы перечисленных выше НХП. Кроме того, для композита, содержащего  $\text{Cu}_7\text{S}_4$  с нанесенными на него НЧ золота, обнаружена фотоэлектрохимическая активность в реакциях выделения водорода из воды [87] и разработаны способы изготовления электродов для фотоэлектрохимических ячеек выделения водорода [88, 89] и солнечных ячеек [43, 54]. Показано также, что включение в состав композитов на основе  $\text{MoS}_2$  некоторых НХП позволяет создать электро- ( $\text{Co}_9\text{S}_8$  [82],  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  [69]), фотоэлектро- ( $\text{Ag}_2\text{S}$  [56]) и фотокатализаторы ( $\text{CdS}$  [75]) полного разложения воды на водород и кислород.

Необходимо отметить, что некоторые композитные материалы данного типа проявили фотокаталитическую активность в реакциях разрушения органических красителей (метиленовый голубой, родамин Б, малахитовый зеленый) как моделей загрязнителей окружающей среды [60, 68], а также продемонстрировали каталитическую активность в реакции сочетания иодобензола с *para*-хлорфенолом [55].

Композитные материалы НХП/ДХПМ могут найти свое применение и при конструировании электронных устройств различного назначения. Так, показано, что их можно использовать для создания полевых транзисторов ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$  [65]) и фотодетекторов ( $\text{CdS}$  [50],  $\text{PbS}$  [29]), в том числе характеризующихся высоким фотооткликом в ближней ИК-области спектра ( $\text{PbSe}$  [53]). С учетом этого не вызывает удивления тот факт, что данные материалы являются перспективными при конструировании нового поколения широ-

кополосных фототранзисторов с быстрым откликом, как это показано в работах [23, 24, 30, 31].

Среди других потенциальных прикладных аспектов использования рассматриваемых композитов можно отметить их перспективность для создания суперконденсаторов [78, 85, 94], литиевых батарей [59], а также для диагностики и хемофототерапии раковых заболеваний [57, 64].

### Заключение

Рассмотренные в настоящей работе результаты исследования нанокompозитов, образованных дисульфидами молибдена и вольфрама и неорганическими халькогенидными полупроводниками, свидетельствуют о перспективности таких материалов как с точки зрения фундаментального понимания химических и физических процессов, протекающих в таких наносистемах, так и в аспекте возможностей их практического применения. Имеющиеся данные позволяют утверждать, что экспериментальные условия получения композитов являются основным фактором, определяющим их строение и тем самым химические свойства и физические характеристики. В то же время использование различных препаративных условий приводит к большому разнообразию охарактеризованных структур, что на данном этапе можно рассматривать в определенном смысле как фактор, препятствующий установлению строгих зависимостей строение — свойства для объектов данного типа. Тем не менее полученные данные свидетельствуют, что богатые возможности изменения структурных и морфологических характеристик как составных частей, так и самих композитов (размер, форма, взаимная ориентация компонентов, их химическая природа, степень дефектности, физические характеристики и др.) позволяют осуществлять целенаправленное создание новых функциональных материалов с целью их использования в фото- и электрокатализе и современной электронике.

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. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V. et al. // Science. — 2004. — 306, N 5696. — P. 666—669.
3. Лампека Я. Д., Цымбал Л. В. // Теорет. и эксперим. химия. — 2015. — 51, № 3. — С. 133—155. — [Theor. Exp. Chem. — 2015. — 51, N 3. — P. 141—162 (Engl. Transl.)].
4. Tan C., Zhang H. // Chem. Soc. Rev. — 2015. — 44, N 9. — P. 2713—2731.

5. Крюков А. И., Стрюк А. Л., Кучмий С. Я., Походенко В. Д. Нанофотокатализ. — К. : Академперіодика, 2013.
6. Kamat P. V. // Acc. Chem. Res. — 2017. — **50**, N 3. — P. 527—531.
7. Chen G., Seo J., Yang C., Prasad P. N. // Chem. Soc. Rev. — 2013. — **42**, N 21. — P. 8304—8338.
8. Lesnyak V., Gaponik N., Eychmüller A. // Chem. Soc. Rev. — 2013. — **42**, N 7. — P. 2905—2929.
9. Kershaw S. V., Sussha A. S., Rogach A. L. // Chem. Soc. Rev. — 2013. — **42**, N 7. — P. 3033—3087.
10. Gao M.-R., Xu Y.-F., Jiang J., Yu S.-H. // Chem. Soc. Rev. — 2013. — **42**, N 7. — P. 2986—3017.
11. Tan C., Zhang H. // Chem. Soc. Rev. — 2015. — **44**, N 9. — P. 2713—2731.
12. Gunjaker J. L., Kim I. Y., Lee J. M. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2014. — **118**, N 8. — P. 3847—3863.
13. Tang Z.-R., Han B., Han C., Xu Y.-J. // J. Mater. Chem. A. — 2017. — **5**, N 6. — P. 2387—2410.
14. Lu Q., Yu Y., Ma Q. et al. // Adv. Mater. — 2016. — **28**, N 10. — P. 1917—1933.
15. Liu Q., Li X., He Q. et al. // Small. — 2015. — **11**, N 41. — P. 5556—5564.
16. He J., Chen L., Wang F. et al. // ChemSusChem. — 2016. — **9**, N 6. — P. 624—630.
17. Kumar D. P., Hong S., Reddy D. A., Kim T. K. // J. Mater. Chem. A. — 2016. — **4**, N 47. — P. 18551—18558.
18. Hai X., Chang K., Pang H. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2016. — **138**, N 45. — P. 14962—14969.
19. Chang K., Li M., Wang T. et al. // Adv. Energy Mater. — 2015. — N 10. — 1402279.
20. Reddy D. A., Park H., Hong S. et al. // J. Mater. Chem. A. — 2017. — **5**, N 15. — P. 6981—6991.
21. Hai X., Zhou W., Chang K. et al. // J. Mater. Chem. A. — 2017. — **5**, N 18. — P. 8591—8598.
22. Iqbal S., Pan Z., Zhou K. // Nanoscale. — 2017. — **9**, N 20. — P. 6638—6642.
23. Ra H.-S., Kwak D.-H., Lee J.-S. // Nanoscale. — 2016. — **8**, N 39. — P. 17223—17230.
24. Jia Z., Li S., Xiang J. et al. // Nanoscale. — 2017. — **9**, N 5. — P. 1916—1924.
25. Kreizman R., Schwartz O., Deutsch Z. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2012. — **14**, N 12. — P. 4271—4275.
26. Prins F., Goodman A. J., Tisdale W. A. // Nano Lett. — 2014. — **14**, N 11. — P. 6087—6091.
27. Li X.-B., Gao Y.-J., Wu H.-L. et al. // Chem. Commun. — 2017. — **53**, N 41. — P. 5606—5609.
28. Zhang D., Wang D. Z.-R., Creswell R. et al. // Chem. Mater. — 2015. — **27**, N 14. — P. 5032—5239.
29. Kufer D., Nikitskiy I., Lasanta T. et al. // Adv. Mater. — 2015. — **27**, N 1. — P. 176—180.
30. Hu C., Dong D., Yang X. et al. // Adv. Funct. Mater. — 2017. — **27**, N 2. — 1603605.
31. Jia Z., Xiang J., Wen F. et al. // ACS Appl. Mater. and Interfaces. — 2016. — **8**, N 7. — P. 4781—4788.
32. Raja A., Montoya-Castillo A., Zultak J. et al. // Nano Lett. — 2016. — **16**, N 4. — P. 2328—2333.
33. Roy S., Neupane G. P., Dhakal K. P. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2017. — **121**, N 3. — P. 1997—2004.
34. Gopalakrishnan D., Damien D., Shaijumon M. M. // ACS Nano. — 2014. — **8**, N 5. — P. 5297—5303.
35. Zong X., Yan H., Wu G. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2008. — **130**, N 23. — P. 7176—7177.
36. Zong X., Wu G., Yan H. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2010. — **114**, N 4. — P. 1963—1968.
37. Zong X., Han J., Ma G. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2011. — **115**, N 24. — P. 12202—12208.
38. Chen G., Li D., Li F. et al. // Appl. Catal. A. — 2012. — **443/444**. — P. 138—144.
39. Lang D., Shen T., Xiang Q. // ChemCatChem. — 2015. — **7**, N 6. — P. 943—951.
40. Yin X.-L., Li L.-L., Jiang W.-J. et al. // ACS Appl. Mater. and Interfaces. — 2016. — **8**, N 24. — P. 15258—15266.
41. Xu J., Cao X. // Chem. Eng. J. — 2015. — **260**. — P. 642—648.
42. Yang Y., Zhang Y., Fang Z. et al. // ACS Appl. Mater. and Interfaces. — 2017. — **9**, N 8. — P. 6950—6958.
43. Gu W., Yang F., Wu C. et al. // Nanoscale Res. Lett. — 2014. — **9**, N 1. — P. 662—667.
44. Nguyen M., Tran P. D., Pramana S. S. et al. // Nanoscale. — 2013. — **5**, N 4. — P. 1479—1482.
45. Fang Z., Huang X., Wang Y. et al. // J. Mater. Chem. A. — 2016. — **4**, N 36. — P. 13980—13988.
46. Xu J., Cui J., Guo C. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2016. — **55**, N 22. — P. 6502—6505.
47. Zhang J., Zhu Z., Feng X. // Chem. Eur. J. — 2014. — **20**, N 34. — P. 10632—10635.
48. Liang S., Zhou Z., Wu X. et al. // Molecules. — 2016. — **21**, N 2. — 213.
49. Xiong J., Liu Y., Wang D. et al. // J. Mater. Chem. A. — 2015. — **3**, N 24. — P. 12631—12635.
50. Zheng W., Feng W., Zhang X. et al. // Adv. Funct. Mater. — 2016. — **26**, N 16. — P. 2648—2654.
51. Liu F., Jiang Y., Yang J. et al. // Chem. Commun. — 2016. — **52**, N 9. — P. 1867—1870.
52. Du H., Guo H.-L., Liu Y.-N. et al. // ACS Appl. Mater. and Interfaces. — 2016. — **8**, N 6. — P. 4023—4030.
53. Schornbaum J., Winter B., Schiefl S. P. et al. // Adv. Funct. Mater. — 2014. — **24**, N 37. — P. 5798—5806.
54. Barpuzary D., Banik A., Gogoi G., Qureshi M. // J. Mater. Chem. A. — 2015. — **3**, N 27. — P. 14378—14388.
55. Sun X., Deng H., Zhu W. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2016. — **55**, N 5. — P. 1704—1709.
56. Wang M., Ju P., Li W. et al. // Dalton Trans. — 2017. — **46**, N 2. — P. 483—490.
57. Meng X., Liu Z., Cao Y. et al. // Adv. Funct. Mater. — 2017. — **27**, N 16. — 1605592.
58. Pramoda K., Kaur M., Gupta U., Rao C. N. R. // Dalton Trans. — 2016. — **45**, N 35. — P. 13810—13816.
59. Tan C., Zeng Z., Huang X. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2015. — **54**, N 6. — P. 1841—1845.
60. Min Y., He G., Xu Q., Chen Y. // J. Mater. Chem. A. — 2014. — **2**, N 8. — P. 2578—2584.
61. Цымбал Л. В., Коржак А. В., Гродзюк Г. Я. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2017. — **53**, N 1. — С. 25—30. — [Theor. Exp. Chem. — 2017. — **53**, N 1. — P. 25—30 (Engl. Transl.)].
62. Liu Y., Yu H., Quan X., Chen S. // Int. J. Photoenergy. — 2013. — 247516.
63. Chen J., Wu X.-J., Yin L. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2015. — **54**, N 4. — P. 1210—1214.
64. Wang S., Li X., Chen Y. et al. // Adv. Mater. — 2015. — **27**, N 17. — P. 2775—2782.
65. Li Y., Huang L., Li B. et al. // ACS Nano. — 2016. — **10**, N 9. — P. 8938—8946.
66. Zhou X., Liu Y., Ju H. et al. // Chem. Mater. — 2016. — **28**, N 6. — P. 1838—1846.
67. An T., Wang Y., Tang J. et al. // J. Mater. Chem. A. — 2016. — **4**, N 35. — P. 13439—13443.

68. Joy M., Mohamed A. P., Warriar K. G. K., Hareesh U. S. // New J. Chem. — 2017. — **41**, N 9. — P. 3432—3442.
69. Zhang J., Wang T., Pohl D. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2016. — **55**, N 23. — P. 6702—6707.
70. Liu M., Li F., Sun Z. et al. // Chem. Commun. — 2014. — **50**, N 75. — P. 11004—11007.
71. Chang K., Mei Z. W., Wang T. et al. // ACS Nano. — 2014. — **8**, N 7. — P. 7078—7087.
72. Yang M.-Q., Han C., Xu Y.-J. // J. Phys. Chem. C. — 2015. — **119**, N 49. — P. 27234—27246.
73. Jia T., Kolpin A., Ma C. et al. // Chem. Commun. — 2014. — **50**, N 10. — P. 1185—1188.
74. Li Y., Wang H., Peng S. // J. Phys. Chem. C. — 2014. — **118**, N 34. — P. 19842—19848.
75. Zhang K., Kim W., Ma M. et al. // J. Mater. Chem. A. — 2015. — **3**, N 9. — P. 4803—4810.
76. Guo Y., Shang C., Zhang X., Wang E. // Chem. Commun. — 2016. — **52**, N 79. — P. 11795—11798.
77. Guo Y., Gan L., Shang C. et al. // Adv. Funct. Mater. — 2017. — **27**, N 5. — P. 1602699.
78. Shen J., Ji J., Dong P. et al. // J. Mater. Chem. A. — 2016. — **4**, N 22. — P. 8844—8850.
79. Zhu B., Lin B., Zhou Y. et al. // J. Mater. Chem. A. — 2014. — **2**, N 11. — P. 3819—3827.
80. Li M. M.-J., Mills P., Fairclough S. M. et al. // Chem. Commun. — 2016. — **52**, N 93. — P. 13596—13599.
81. Huang J., Hou D., Zhou Y. et al. // J. Mater. Chem. A. — 2015. — **3**, N 45. — P. 22886—22891.
82. Zhu H., Zhang J., Yanzhang R. et al. // Adv. Mater. — 2015. — **27**, N 32. — P. 4752—4759.
83. Wang Z., Hou J., Yang C. et al. // Chem. Commun. — 2014. — **50**, N 14. — P. 1731—1734.
84. Shen L., Luo M., Liu Y. et al. // Appl. Catal. B. — 2015. — **166/167**. — P. 445—453.
85. Li L., Yang H., Yang J. et al. // J. Mater. Chem. A. — 2016. — **4**, N 4. — P. 1319—1325.
86. Yang L., Zhong D., Zhang J. et al. // ACS Nano. — 2014. — **8**, N 7. — P. 6979—6985.
87. Cui J., Jiang R., Lu W. et al. // Small. — 2017. — **13**, N 8. — P. 1602235.
88. Raja R., Sudhagar P., Devadoss A. et al. // Chem. Commun. — 2015. — **51**, N 3. — P. 522—525.
89. Pareek A., Kim H. G., Paik P., Borse P. H. // J. Mater. Chem. A. — 2017. — **5**, N 4. — P. 1541—1547.
90. An C., Feng J., Liu J. et al. // Inorg. Chem. Front. — 2017. — **4**, N 6. — P. 1042—1047.
91. Xu M., Liang T., Shi M., Chen H. // Chem. Rev. — 2013. — **113**, N 5. — P. 3766—3798.
92. Tao H., Gao Y., Talreja N. et al. // J. Mater. Chem. A. — 2017. — **5**, N 16. — P. 7257—7284.
93. Chen Y., Yang K., Jiang B. et al. // J. Mater. Chem. A. — 2017. — **5**, N 18. — P. 8187—8208.
94. Luo W., Zhang G., Cui Y. et al. // J. Mater. Chem. A. — 2017. — **5**, N 22. — P. 11278—11285.

Поступила в редакцию 17 июня 2017 г.

В окончательном варианте 27 июня 2017 г.

## Одержання, будова і функціональні властивості нанокмполітів MoS<sub>2</sub> і WS<sub>2</sub> з неорганічними халькогенідними напівпровідниками (огляд)

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, кристалічної будови, морфології, електронних характеристик і функціональних властивостей композитів, утворених наночастинками неорганічних халькогенідних напівпровідників та нанолістами шаруватих MoS<sub>2</sub> і WS<sub>2</sub>. Показано перспективність використання таких матеріалів у фото- і електрокаталізі, а також для створення різних нових електронних пристроїв.*

**Ключові слова:** композитні матеріали, шаруваті речовини, дихалькогеніди молібдену(IV) і вольфраму(IV), сульфід кадмію, неорганічні халькогенідні напівпровідники.

## Preparation, Structure and Functional Properties of MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> Nanocomposites with Inorganic Chalcogenide Semiconductors (a Review)

Ya. D. Lampeka, L. V. Tsymbal

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, crystal structure, morphology, electronic characteristics and functional properties of the composites formed by the nanoparticles of inorganic chalcogenide semiconductors and the nanosheets of layered MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> have been analyzed. The perspectives in using of such type of materials in photo- and electrocatalysis as well as for construction of different new electronic devices were shown.*

**Key words:** composite materials, layered substances, molybdenum(IV) and tungsten(IV) dichalcogenides, cadmium sulfide, inorganic chalcogenide semiconductors.