

УДК 546.774'221

Структурный дизайн multifunctional гибридных наноматериалов на основе проводящей формы дисульфида молибдена

Головешкин Александр Сергеевич^{1(*)}golov-1@mail.ru
SPIN-код: 2664-7677Шевердина Кристина Максимовна^{1,2}

sheverdinak@list.ru

Голубь Александр Семенович¹

golub@ineos.ac.ru

¹ ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия² МФТИ, Долгопрудный, Московская обл., Россия

Аннотация. Дисульфид молибдена является одним из наиболее известных неуглеродных 2D материалов, его монослойные частицы и гетерослоистые слоистые соединения обладают уникальными свойствами, востребованными в различных областях. Для направленного структурного дизайна multifunctional материалов на основе дисульфида молибдена требуется понимание о природе и силе взаимодействий в таких системах. Для решения этой задачи в работе использован оригинальный комбинированный теоретико-экспериментальный подход. Он включает использование экспериментальных рентгенодифракционных данных для структурного моделирования таких систем с использованием сверхъядерки и оптимизацию моделей с применением теоретических расчетов методом функционала плотности с периодическими граничными условиями. Применение этого подхода позволило впервые выявить и охарактеризовать взаимодействия между органическими или неорганическими гостевыми молекулами и сульфидными слоями. Для наночастиц MoS_2 без молекул гостя проведено квантовохимическое моделирование возможности связывания водорода со слоями MoS_2 , оценена стабильность такой системы в зависимости от содержания водорода и строения сульфидных слоев.

Ключевые слова: дисульфид молибдена, слоистые наноматериалы, порошковая рентгеновская дифракция, квантовохимические расчеты, фототермические свойства, электрокатализ

Structural design of multifunctional hybrid nanomaterials based on conductive form of molybdenum disulfide

Goloveshkin Alexander Sergeevich^{1(*)}golov-1@mail.ru
SPIN-code: 2664-7677Sheverdina Kristina Maksimovna^{1,2}

sheverdinak@list.ru

Golub Alexander Semenovich¹

golub@ineos.ac.ru

¹ INEOS RAS, Moscow, Russia² MIPT, Dolgoprudny, Moscow Region, Russia

Abstract. Molybdenum disulfide is one of the most well-known 2D materials, its monolayer particles and heterolayer layered compounds have unique properties that are in

demand in various fields. The structural design of multifunctional materials based on molybdenum disulfide requires an understanding of the nature and strength of binding interactions the system. To solve this problem, the original combined theoretical and experimental approach is used in the work. It includes structural modeling from powder X-ray diffraction data and optimization of obtained models using theoretical calculations with density functional method. The application of this approach has made it possible for the first time to identify and characterize interactions between organic or inorganic guest molecules and sulfide layers. For MoS₂ nanoparticles without guest molecules, quantum chemical modeling of the possibility of hydrogen binding to MoS₂ layers was performed, and the stability of such a system was evaluated depending on the hydrogen content and structure of the sulfide layers.

Keywords: molybdenum disulfide, layered nanomaterials, powder X-ray diffraction, quantum chemical calculations, photothermal properties, electrocatalysis

Введение. Дисульфид молибдена является одним из самых известных и востребованных 2D материалов. Его кристаллическая решетка построена из слоев S–Mo–S трехатомной толщины, внутри которых атомы связаны ковалентно, тогда как связь между слоями осуществляется за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий [1, 2]. В природе наиболее распространен полиморф 2H, из него в основном состоит природный минерал молибденит, координационным полиэдром молибдена в 2H-форме является тригональная призма. В начале 90-х годов XX в. был синтезирован еще один полиморф (1T) который в обычных условиях является метастабильным [3]. От 2H–MoS₂ он отличается как координационным полиэдром, в данном случае это октаэдр, так и электронным строением, 1T–MoS₂ является проводящим материалом, тогда как устойчивый полиморф имеет полупроводящие свойства. Исследования последнего десятилетия выявили уникальные физико-химические свойства моно- и малослойных частиц дисульфида молибдена обеих структурных модификаций (с призматическим и октаэдрическим полиэдром), в том числе перспективные для создания наноэлектронных устройств, сенсоров, фототермических материалов, высокоэффективных фото- и электрокатализаторов [4, 5]. Во многих случаях достижение желаемых или улучшение имеющихся характеристик тонкослойных частиц MoS₂ достигается за счет модифицирования их электронной структуры в результате переноса заряда и нековалентного связывания с органическими соединениями [6, 7]. Важно, что стабилизация этой модификации может быть достигнута путем включения слоев 1T–MoS₂ в слоистые архитектуры с катионными молекулами [8].

Материалы и методы. Для синтеза соединений нами был применен метод монослоевого диспергирования. Прекурсором для получения монослоевых дисперсий является слоистое соединение с литием, получаемое нами из природного MoS₂ действием n-BuLi. Далее под действием воды происходит получение монослоевой дисперсии отрицательно-заряженных слоев дисульфида молибдена. При добавлении к дисперсии раствора соли органического или неорганического катиона происходит самосборка частиц гетерослоистого соединения [9]. Этим же методом в работе были получены

наночастицы неинтеркалированного MoS_2 , их сборка происходит при подкислении монослойной дисперсии [2].

Дифрактометрическое исследование соединений проводили с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance (Bruker AXS), оснащенного рентгеновской трубкой с медным анодом, никелевым фильтром и позиционно чувствительным детектором Lynx-Eye.

Квантовохимический расчет проводили с помощью программы VASP версия 5.4 [10, 11]. Оптимизация координат атомов была проведена с использованием обменно-корреляционного функционала PBE и базисного набора плоских и дисперсионной поправки (DFT-D3) [12]. Для описания остовных электронов использовались «жесткие» потенциалы PAW (projected augmented wave) [13] (размер области описываемой псевдоволновой функции наименьший).

Результаты и их обсуждение. Для всех соединений, как с молекулами гостя органической, так и неорганической природы было выявлено, что структура слоев MoS_2 отвечает 1Т-модификации MoS_2 . В ней атомы молибдена образуют цепочки, в рамках теории Бейдера показано, что эти цепочки формируются связями Mo–Mo. Поверхность сульфидных слоев в соединениях гофрирована, на ней имеются выступы и углубления, образованные атомами серы. Этот рельеф оказывает существенное влияние на расположение органических гостей в межслоевом пространстве.

В зависимости от строения органического гостя происходит формирование $\text{CH}\dots\text{S}$ взаимодействий, связывание пи-системы с атомами серы и водородных связей $\text{NH}\dots\text{S}$. Для соединений, имеющих алифатические фрагменты, наблюдается тенденция встраивания этих фрагментов в углубления, образованные атомами серы. Такое расположение позволяет образовывать множество $\text{CH}\dots\text{S}$ контактов. Установлено, что типичная энергия этих взаимодействий невелика, она равна 1–1,5 ккал. Тем не менее, за счет их большого количества данные взаимодействия имеют большую суммарную энергию. Для соединений с протонированными аминами выявлено образование сильных водородных связей $\text{NH}\dots\text{S}$, энергия этой связи в ряде соединений больше 10 ккал.

При сборке наночастиц 1Т– MoS_2 без гостевых молекул на основании литературных данных предположено, что в результате синтеза происходит формирование частиц с составом H_xMoS_2 ($x < 1$). Далее были построены модели с различными структурными мотивами распределения атомов водорода на поверхности дисульфида и определен наиболее оптимальный. Была получена теоретическая зависимость энергетической стабильности структуры от содержания водорода (x), полученные результаты были соотнесены с экспериментальными данными.

Полученные результаты позволили создать на основе полученных соединений высокоэффективные стабильные электрокатализаторы разложения воды [8, 14] и фототермические материалы, демонстрирующие отличные характеристики трансформации энергии излучения в областях терапевтической прозрачности биотканей [15].

Заключение. В работе был получен ряд слоистых соединений дисульфида молибдена с гостевыми молекулами органической и неорганической природы. Продемонстрированы высокие фототермические и электрокаталитические свойства полученных наноматериалов. В результате моделирования дифрактограмм соединений и квантовохимических расчетов установлено строение соединений, определены типы и иерархия связывающих взаимодействий между компонентами этих систем. Полученные данные подтверждают и объясняют стабилизирующее действие органических и неорганических катионов, встроенных в межслоевое пространство MoS_2 , на метастабильный полиморф дисульфида молибдена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 25-73-00292). Рентгенодифракционные исследования проведены с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 075-00276-25-00).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] Golub A.S. et al. Single-layer dispersions of transition metal dichalcogenides in the synthesis of intercalation compounds. Russian Chemical Reviews, 2003, vol. 72, no. 2, pp. 123–141.
- [2] Goloveshkin A.S. et al. Structural Properties and Phase Transition of Exfoliated-Restacked Molybdenum Disulfide. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, vol. 117, no. 16, pp. 8509–8515.
- [3] Wypych F., Schöllhorn R. 1T-MoS₂, a new metallic modification of molybdenum disulfide. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1992, no. 19, art. no. 1386.
- [4] Jaramillo T.F. и др. Identification of Active Edge Sites for Electrochemical H₂ Evolution from MoS₂ Nanocatalysts. Science, 2007, vol. 317, no. 5834, pp. 100–102.
- [5] Acerce M., Voiry D., Chhowalla M. Metallic 1T phase MoS₂ nanosheets as supercapacitor electrode materials. Nature Nanotechnology, 2015, vol. 10, no. 4, pp. 313–318.
- [6] Kwak I.H. et al. Two-dimensional MoS₂-melamine hybrid nanostructures for enhanced catalytic hydrogen evolution reaction. J. Mater. Chem. A, 2019, vol. 7, no. 39, pp. 22571–22578.
- [7] Li D. et al. Transparent 1T-MoS₂ nanofilm robustly anchored on substrate by layer-by-layer self-assembly and its ultra-high cycling stability as supercapacitors. Nanotechnology, 2017, vol. 28, no. 39, art. no. 395401.
- [8] Goloveshkin A.S. et al. Enhancement of 1T-MoS₂ Superambient Temperature Stability and Hydrogen Evolution Performance by Intercalating a Phenanthroline Monolayer. ChemNanoMat., 2021, vol. 7, no. 4, pp. 447–456.
- [9] Goloveshkin A.S. et al. Structural Significance of Hydrophobic and Hydrogen Bonding Interaction for Nanoscale Hybridization of Antiseptic Miramistin Molecules with Molybdenum Disulfide Monolayers. Molecules, 2023, vol. 28, no. 4, art. no. 1702.
- [10] Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. Computational Materials Science, 1996, vol. 6, no. 1, pp. 15–50.
- [11] Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. Physical Review B, 1996, vol. 54, no. 16, pp. 11169–11186.
- [12] Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. Journal of Computational Chemistry, 2006, vol. 27, no. 15, pp. 1787–1799.

- [13] Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 1999, vol. 59, no. 3, pp. 1758–1775.
- [14] Goloveshkin A.S. et al. Organic interlayers boost the activity of MoS₂ toward hydrogen evolution by maintaining high 1T/2H phase ratio. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, vol. 48, no. 28, pp. 10555–10565.
- [15] Ushakov I.E. и др. Molybdenum disulfide nanosheets hybridized with lysine molecules for highly efficient near-infrared photothermal energy conversion. *Physica B: Condensed Matter*. 2025. Т. 699. С. 416812.