

Монослоевые дисперсии дихалькогенидов переходных металлов в синтезе интеркаляционных соединений

А.С.Голубь, Я.В.Зубавичус, Ю.Л.Словохотов, Ю.Н.Новиков

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095) 135–5085*

Обобщены данные о химических способах расслаивания дихалькогенидов переходных металлов в жидкой среде с образованием монослоевых дисперсий, содержащих квазидвумерные слои этих соединений. Систематизированы данные о строении дисперсий и их применении в синтезе гетерослоистых соединений различных типов. Обсуждены особенности структуры, электронного строения и физико-химические свойства полученных интеркаляционных соединений. Сопоставлены возможности рассмотренного метода синтеза и методов традиционного твердофазного интеркалирования слоистых кристаллов.

Библиография — 192 ссылки.

Оглавление

I. Введение	138
II. Особенности строения слоистых дихалькогенидов металлов	139
III. Твердофазное интеркалирование дихалькогенидов металлов и типы их интеркаляционных соединений	141
IV. Монослоевые дисперсии дихалькогенидов металлов	144
V. Слоистые соединения, полученные из монослоевых дисперсий	145
VI. Структурные превращения дихалькогенидных матриц при монослоевом диспергировании	152
VII. Перспективы применения материалов, полученных методом монослоевого диспергирования	154
VIII. Заключение	155

I. Введение

Кристаллическая структура слоистых дихалькогенидов переходных металлов TX_2 состоит из чередующихся бесконечных трехатомных слоев $\text{X}-\text{T}-\text{X}$ (где Т — атом переходного металла, X — атом халькогена — S, Se или Te).¹ Внутри слоев соседние атомы металла и халькогена связаны прочными ковалентными связями, а между слоями существует слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие. Эти соединения нашли практическое применение в качестве материалов, используемых в электронике (источники тока), различных областях техники (смазки) и нефтехимии (катализаторы); они также привлекли внимание ученых как объекты фунда-

ментальных исследований физических и химических свойств низкоразмерных соединений.

При изучении (а также для модификации) свойств дихалькогенидов разных металлов можно применять общие подходы, что обусловлено их структурным сходством. В одном из подходов учитывается тот факт, что данные вещества способны образовывать интеркаляционные соединения благодаря наличию межслоевого пространства между соседними слоями TX_2 . Это позволяет получать системы с чередованием монослоев TX_2 и слоев иной, неорганической или органической, природы. В таких гетерослоистых системах за счет переноса заряда между компонентами, а также изменения природы и концентрации интеркалированных веществ (а следовательно, промежутков между слоями TX_2), можно модифицировать как электронную структуру слоев, так и их свойства.

Одно из необычных химических свойств дихалькогенидов переходных металлов, обнаруженное сравнительно недавно, — способность образовывать достаточно устойчивые системы, которые содержат квазидвумерные мономолекулярные слои, разделенные молекулами растворителя (монослоевые дисперсии). Это свойство в какой-то степени аналогично свойству расслаивания в водных средах слоистых алюмосиликатов или слоистых кислых фосфатов циркония,² что позволяет предположить общий характер этого явления для слоистых структур. На его основе может быть создан универсальный способ синтеза новых интеркаляционных соединений и нанокомпозитных материалов, в том числе в виде пленок. Такой способ особенно важен для синтеза гетерослоистых систем, которые не удастся получить обычными методами химии твердого тела. В этом контексте

А.С.Голубь. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИНЭОС РАН. Телефон: (095)135–9326, e-mail: golub@ineos.ac.ru

Я.В.Зубавичус. Кандидат химических наук, младший научный сотрудник того же института. Телефон: (095)135–9304, e-mail: Yan.Zubavichus@urz.uni-heidelberg.de

Ю.Л.Словохотов. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник того же института. Телефон: (095)135–9304, e-mail: slov@ineos.ac.ru

Ю.Н.Новиков. Доктор химической науки, заведующий лабораторией элементоорганической химии твердого тела того же института.

Телефон: (095)135–9213, e-mail: novik@ineos.ac.ru

Область научных интересов авторов: низкоразмерные соединения, нанокомпозиты, рентгеновская спектроскопия, структурные исследования.

Дата поступления 24 октября 2002 г.

создание научных основ синтеза интеркаляционных соединений с использованием монослоевых дисперсий TX_2 представляется актуальной задачей, решению которой, по нашему мнению, может способствовать и данный обзор.

В настоящем обзоре обобщена информация о природе монослоевых дисперсий TX_2 , их использовании в синтезе новых гетерослоистых материалов, а также типах, свойствах и структурных особенностях этих материалов, опубликованная в последние годы. Для оценки реакционной способности монослоевых дисперсий нам представлялось целесообразным сопоставить ее с реакционной способностью кристаллических слоистых дихалькогенидов металлов в реакции их интеркалирования в твердом состоянии. Следует отметить, что различные аспекты твердофазного интеркалирования рассмотрены в ряде публикаций (см., например,^{3–9}), появившихся в 1980–1990-е годы, однако исследования по монослоевому диспергированию до настоящего времени представлены только в одной обзорной работе¹⁰, посвященной химии дисульфида молибдена.

II. Особенности строения слоистых дихалькогенидов металлов

Многие переходные металлы, для которых характерна степень окисления +4 (металлы подгрупп IVB, VB, VIB, некоторые металлы подгрупп VIIIB (Tc, Re) и VIIIIB (Pt)), образуют дихалькогениды слоистого строения.¹ Их кристаллическая структура может быть описана как кладка плотных гексагональных сеток, состоящих из халькогенид-анионов, с атомами переходных металлов, занимающими каждый второй межслоевой промежуток (рис. 1). При плотнейшей упаковке анионов их наложение соответствует принципу «атом над центром равностороннего треугольника из атомов

соседнего слоя», и во всех случаях сетки халькогена, не имеющие в промежутке атомов металла и связанные друг с другом лишь ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями (образующие ван-дер-ваальсову щель), упаковываются именно в соответствии с этим принципом. При таком размещении в межслоевом пространстве между соседними трехатомными слоями $\text{X}-\text{T}-\text{X}\cdots\text{X}-\text{T}-\text{X}$ существуют октаэдрические и тетраэдрические пустоты в отношении 1:2. Взаимное расположение сеток халькогена внутри слоев $\text{X}-\text{T}-\text{X}$ определяется электронной конфигурацией атома металла Т, задающей его октаэдрическое (что отвечает плотнейшей упаковке анионов) или тригонально-призматическое (с нарушением плотнейшей упаковки) ближайшее окружение атомами халькогена. В соответствии с квантово-химическими расчетами^{11–13} тригонально-призматическая координация предпочтительна в случае электронной конфигурации атома металла d^2 (металлы подгруппы VIB — Mo, W), а в случае электронной конфигурации атома металла — d^0 (металлы подгруппы IVB — Ti, Zr) характерно октаэдрическое координационное окружение. Для металлов подгруппы VB — Nb, Ta (с электронной конфигурацией d^1) — оба типа окружения близки по энергии, поэтому в реальных структурах встречаются и тригонально-призматическая, и октаэдрическая координации.

В структурах дихалькогенидов металлов, помимо координационного полиэдра (октаэдр и тригональная призма), могут варьироваться мотивы наложения слоев $\text{X}-\text{T}-\text{X}$, а также распределение катионов металла друг относительно друга в соседних слоях.¹⁴ Эти три фактора вместе определяют сингонию (гексагональную (H), тригональную (T) или ромбоэдрическую (R)) и пространственную группу кристаллического соединения. Так, в единственном случае октаэдрического окружения атома металла реализуется однослойная упаковка, соответствующая тригональной пространственной группе $P3m$ (полиморф 1Т). В случае тригонально-призматической координации вариантов наложения слоев гораздо больше. Для двухслойной упаковки возможны три структурных типа, различающиеся взаимным расположением катионов в соседних заполненных слоях (полиморф 2Н, полиморфы 2H_a , 2H_b и 2H_c).³ Известны также трех-, четырех- и шестислойные упаковки, а также более экзотические длинно-периодические структуры. Для ряда соединений реализуются структуры со смешанным типом координации, в которых слои с октаэдрическим и тригонально-призматическим ближайшим окружением атомов металла могут чередоваться.^{1,3} Основные полиморфные модификации и полиморфы слоистых дихалькогенидов перечислены в табл. 1 и схематично изображены на рис. 1.

Электронная структура слоистых дихалькогенидов TX_2 также определяется природой металла Т. Установлено, что структура валентной зоны TX_2 состоит из двух подзон, в нижнюю из которых вносят основной вклад ns -, а в верхнюю — np -состояния атомов халькогена ($n = 3, \text{X} = \text{S}; n = 4, \text{X} = \text{Se}$) (рис. 2). Нижние свободные состояния вакантной зоны (зоны проводимости) образуют в основном d -орбитали переходного металла. При расщеплении d -орбиталей металла Т кристаллическим полем халькогена наиболее низкую энергию приобретает d_{z^2} -орбиталь, которая образует отдельную подзону. Для дихалькогенидов металлов подгруппы IVB (конфигурация d^0) эта орбиталь находится целиком в вакантной зоне, для металлов подгруппы VB (конфигурация d^1) эта орбиталь заполнена наполовину, а для халькогенидов металлов подгруппы VIB (конфигурация d^2) — целиком заполнена и входит в валентную зону.^{11, 15–17} Так, в соответствии с расчетными и экспериментальными данными (измерение проводимости, магнитных свойств,^{18, 19} фотоэлектронных спектров,^{17, 20} тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (X-Ray Absorption Near-Edge

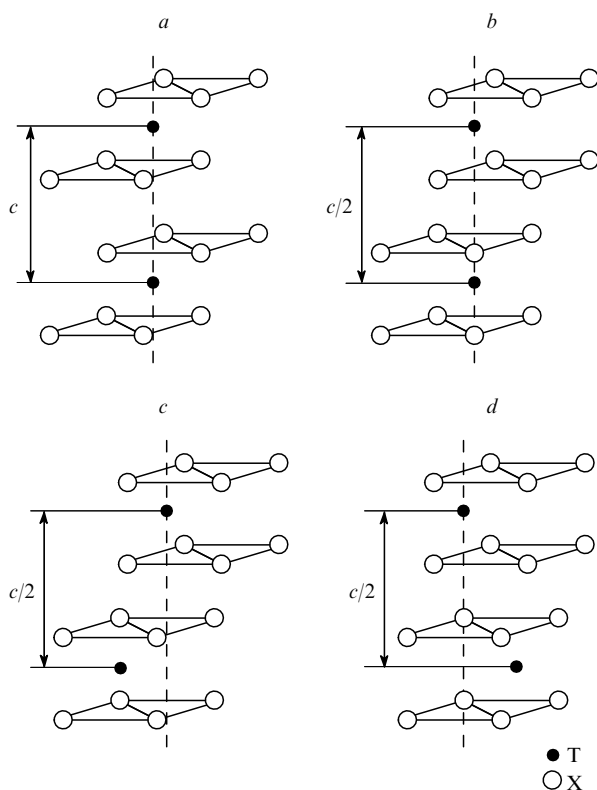


Рис. 1. Основные типы кристаллических структур дихалькогенидов переходных металлов.

Полиморфы: а — 1Т, б — 2H_a , в — 2H_b , д — 2H_c .

Таблица 1. Структурные типы дихалькогенидов переходных металлов.³

Поли- морф	Поли- тип	Тип коор- дина- ции	Мотив наложения слоев ^a	Простран- ственная группа	При- меры
1Т	1Т	О	AbC	$P\bar{3}m$	TiS ₂ , VS ₂ , TaS ₂
2Н	2Н _a	ТП	AbACbC	$P6_3/mmc$	NbS ₂ , TaS ₂
	2Н _b	ТП	AbABcB	$P6m2$	NbSe ₂ , TaSe ₂
	2Н _c	ТП	AbABaB	$P6_3/mmc$	MoS ₂ , WS ₂
3R	3R	ТП	AbACaCbC	$R\bar{3}m$	MoS ₂ , WS ₂
4Н	4Н _a	ТП	BcBACaBcBaC	$P\bar{6}m2$	NbSe ₂ , TaSe ₂
	4Н _b	О + ТП	BcBCaBcCaBaC	$P6_3/mmc$	TaS ₂ , TaSe ₂
	4Н _c	ТП	BcBACaBaBCaC	$P6_3mc$	TaSe ₂
6R	6R	О + ТП	BcBCaBcCaBcBaC	$R\bar{3}m$	TaS ₂ , TaSe ₂

Примечание. Приняты следующие обозначения: О — октаэдрическая координация, ТП — тригонально-призматическая координация, О + ТП — смешанная координация.

^a Заглавные буквы обозначают положения атомов халькогена, а строчные — атомов металла; совпадение букв соответствует ситуации, когда атомы из соседних слоев находятся точно друг под другом.

Structure, XANES)²¹ и оптических спектров отражения²²) в 1Т-TiS₂ занятые и свободные уровни разделяет очень узкая энергетическая щель (0.1–0.2 эВ), в 2Н-TaS₂ они перекрываются, а в 2Н-MoS₂ и 2Н-WS₂ энергетическая щель достигает ~1.5 эВ.

Рассмотрим подробнее структуру MoS₂, поскольку он инертен в реакциях твердотельного интеркалирования матриц и является наиболее частым объектом исследований по монослоевому диспергированию. Дисульфид молибдена — единственный из слоистых дихалькогенидов металлов, встречающийся в природе. Минерал молибденит содержит его наиболее стабильную модификацию 2Н (политип 2Н_c, см. табл. 1), в которой наложение слоев соответствует последовательности AbABaB с тригонально-призматической координацией атомов молибдена (пр. гр. $P6_3/mmc$, $a = 3.16$, $c = 12.30$ Å, $Z = 2$ (см.²³)). Другой термодинамически стабильной модификацией MoS₂ является 3R, характеризующаяся трехслойной упаковкой AbACaCbC также с тригонально-призматической координацией атомов молибдена (пр. гр. $R\bar{3}m$, $a = 3.16$, $c = 18.37$ Å, $Z = 3$ (см.²⁴)). Ионообменной реакцией хлорида молибдена с сульфидом щелочных металлов в неводных растворителях может быть получен практически аморфный дисульфид молибдена, представляющий собой сильно разупорядоченные фрагменты 2Н-структуры.²⁵ Появились сообщения о получении дисульфида молибдена в виде многослойных полиэдрических структур, напоминающих углеродные «луковицы» и нанотрубки, при сульфидировании ультрадисперсных оксидов молибдена^{26,27} или восстановлении MoS₃ водородом.²⁸ Атомная структура таких систем пока детально не исследована, но предполагается, что они достаточно близки к 2Н-модификации с определенной концентрацией дефектов, необходимых для искажения плоского слоя S—Mo—S до требуемой кри-

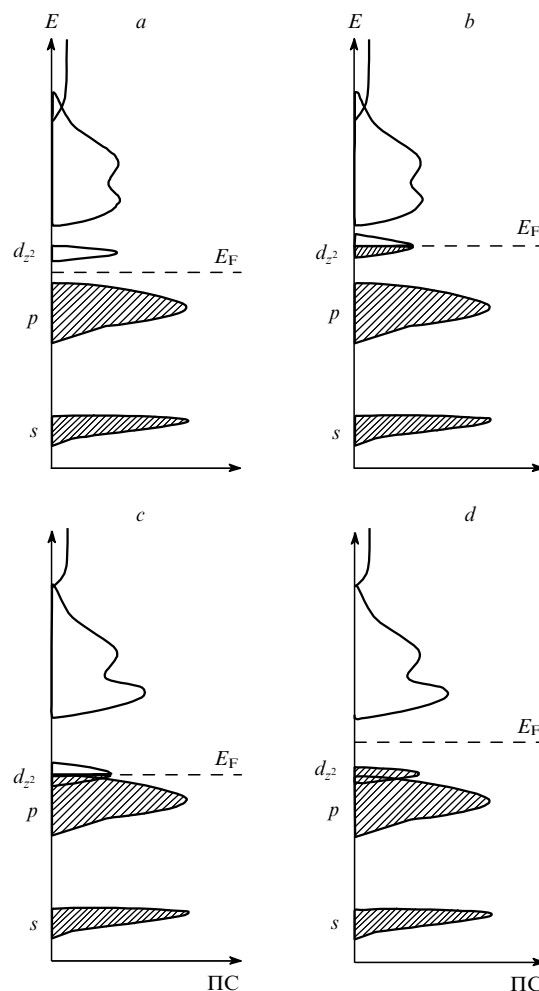


Рис. 2. Зонные структуры дихалькогенидов переходных металлов подгрупп IVB (a), VB (b, c) и VIB (d) для октаэдрической (a, b) и тригонально-призматической (c, d) координации центрального атома.¹¹

визны. Минимальный диаметр частиц MoS₂ (2–3 слоя) составляет 30–50 Å.²⁹ Плоские однослойные наноразмерные кластеры дисульфида молибдена примерно такого же диаметра были получены при взаимодействии MoCl₄ с H₂S в растворе мицеллообразующего агента.³⁰

В работе³¹ сообщено о синтезе метастабильной модификации дисульфида молибдена, предположительно с октаэдрической координацией атомов молибдена и однослойной упаковкой, которая может быть отнесена к полиморфу 1Т (см. табл. 1). Для синтеза этого вещества использовали интеркаляционное соединение K_{0.7}MoS₂, которое подвергали контролируемой гидратации до состава K_{0.33}(H₂O)_{0.6}MoS₂ и последующему электрохимическому или химическому окислению (с использованием дихромата калия в разбавленной серной кислоте или иода в ацетонитриле). По данным метода порошковой дифрактометрии структура полученного соединения относится к гексагональной сингонии с параметрами ячейки: $a = 5.597$, $c = 5.994$ Å,³¹ межслоевое расстояние в ней на ~0.16 Å меньше, чем в 2Н-MoS₂, а в плоскости слоя ab наблюдается сверхструктура $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$. Это соединение имеет отрицательный температурный коэффициент электропроводности и проявляет парамагнетизм Паули — свойства, характерные для металлов. Результаты термического анализа показали, что оно разлагается при ~100°C с небольшим экзотермическим эффек-

том, при этом образуется сильно разупорядоченный 2H-MoS_2 . Авторами работы³² методом электронографии проведено структурное исследование 1T-MoS_2 , подтвердившее сохранение гексагональной симметрии слоя MoS_2 и образование сверхструктуры $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ за счет смещения атомов молибдена из идеальных позиций в слое. Этой структурной модели не противоречат данные, полученные методом сканирующей туннельной микроскопии,³³ а также результаты квантово-химических расчетов.³⁴ Тем не менее, поскольку атомная структура рассматриваемой модификации MoS_2 до сих пор не определена, называть ее 1T-модификацией следует с осторожностью. В частности, высказано предположение,³⁵ что « 1T-MoS_2 » является продуктом внедрения протонов в дисульфид молибдена — $\text{H}_x^+(\text{MoS}_2)^{x-}$. (Подобные интеркаляционные соединения с водородом известны для ряда дихалькогенидов металлов подгруппы VB.^{36, 37})

III. Твердофазное интеркалирование дихалькогенидов металлов и типы их интеркаляционных соединений

В литературе описаны интеркаляционные соединения TX_2 с различными электронодонорными веществами: щелочными металлами и их комплексами с сольватирующими молекулами, переходными и постпереходными элементами, органическими молекулами (основаниями Льюиса) и металлокомплексными с низкими потенциалами ионизации. К основным традиционным методам, применяемым при интеркалировании порошкообразных кристаллических дихалькогенидов TX_2 , относятся термически активируемое введение гостя (атомов металлов, молекул электронодонорных веществ) в межслоевое пространство TX_2 , интеркалирование в процессе электролиза, в котором TX_2 является катодом, а также (в случае щелочных металлов) воздействие на TX_2 восстановителей (например, *n*-бутиллития или NaBH_4). Ранние работы, посвященные методам получения и строению отдельных классов интеркаляционных соединений, обобщены в ряде обзоров (см., например,^{3–6, 38}).

Неоднократно отмечалось, что классическими методами химии твердого тела кристаллы дихалькогенидов металлов IVB- и VB-подгрупп могут быть интеркалированы всеми перечисленными выше типами соединений, тогда как в дихалькогениды молибдена и вольфрама в аналогичных условиях можно интеркалировать только щелочные металлы. Наблюдаемые различия в реакционной способности матриц можно объяснить различиями в их электронном строении. Действительно, с учетом приведенной выше модели зонной структуры TX_2 и приближения жестких зон (достаточно хорошо соблюдающегося для большинства дихалькогенидов) следует ожидать, что заполнение вакантных орбиталей матрицы электронами гостя будет происходить наиболее легко в случае матриц на основе металлов подгрупп IVB и VB, а наиболее затруднен этот процесс для дихалькогенидов металлов подгруппы VIB, у которых d_{z^2} -орбиталь заполнена, и электроны гостя должны поступать на более высокие несвязывающие уровни.

В соответствии с этой моделью реакционная способность новой 1T-модификации дисульфида молибдена с металлическим типом проводимости в реакциях интеркалирования должна быть выше, чем у 2H-MoS_2 . Подтверждением этому служит тот факт, что 1T-MoS_2 вступает в реакции интеркалирования с металлической ртутью,³⁹ а также катионами Ag^+ и Cu^+ (см.⁴⁰).

Однако даже в случае TX_2 , у которых электронная структура благоприятствует акцептированию электронов, ключевой стадией, определяющей скорость интеркалирования, по-видимому, является стадия электронного переноса на слои матрицы. Данные по кинетике интеркалирования гидразина

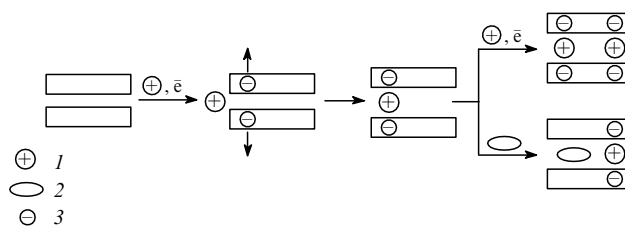


Рис. 3. Схема активации кристаллической слоистой матрицы в реакции интеркалирования.

1 — катион, 2 — нейтральная молекула, 3 — отрицательный заряд на слое.

в NbSe_2 из газовой фазы,⁴¹ а также кобальтоцена в TaSe_2 из раствора⁴² показывают, что стадии заполнения межслоевого пространства предшествует индукционный период, который связан с «активацией» матрицы в результате ее взаимодействия с адсорбированными молекулами. На лимитирующее влияние этой стадии указывает и эффект ускорения интеркалирования TiS_2 различными аминами при введении в систему небольших добавок амидов лития или бутиллития, способных легко восстанавливать слои матрицы. Вероятно, матрица активируется в результате переноса на слои некоторого числа электронов, появление которых ослабляет притяжение между слоями (за счет кулоновского отталкивания), вследствие чего облегчается вхождение катионов в межслоевое пространство.⁴³

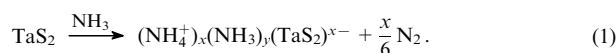
Для следующих стадий существенно, чтобы катионы могли легко диффундировать в межслоевом пространстве, освобождая краевые позиции для вхождения новых ионов или молекул (рис. 3). Очевидно, что подвижность интеркалируемых соединений уменьшается с увеличением их радиуса и с усилением ковалентной составляющей связи гость — матрица. Это обуславливает довольно жесткие условия введения многих соединений-гостей в межслоевое пространство, что существенно ограничивает круг соединений, которые можно интеркалировать в кристаллические дихалькогениды TX_2 .

1. Соединения с молекулярными электронодонорами

Для интеркалирования молекулярных соединений в дихалькогенидные матрицы в большинстве случаев необходим длительный (часто многодневный) нагрев порошка TX_2 , находящегося в контакте с жидким или парообразным интеркалантом.³ В этом процессе существенную роль играют стерические факторы. Поэтому часто используют двухстадийные методы синтеза. Например, TaS_2 интеркалировали аммиаком, молекулы которого затем замещали на более объемные молекулы пиридина⁴⁴ или *n*-алкиламинов.⁴⁵

Вхождение гостя в ван-дер-ваальсову щель приводит к значительному увеличению межслоевого расстояния (Δc), которое может меняться от 3 (в случае NH_3) до 50 Å (в случае амида стеариновой кислоты),⁴⁴ и сопровождается существенным понижением степени общей структурной упорядоченности материала. В полученных соединениях взаимное расположение слоев матрицы определяется ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями гость — матрица и ориентацией молекул гостя, поэтому для них часто характерно отсутствие взаимных корреляций при наложении соседних слоев матрицы, т.е. турбостратная упаковка слоев. Молекулы гостя чаще всего образуют в межслоевом пространстве матрицы упаковку, близкую к плотной, что предполагает ван-дер-ваальсово взаимодействие гость — гость. В дифракционной картине периодичность внутри слоя гостя, как правило, проявляется слабо или совсем не проявляется.

Первоначально считали, что интеркаляционные соединения этого типа содержат только нейтральные молекулы, взаимодействие которых с матрицей происходит за счет перекрывания орбитали неподеленной пары электронов гетероатома с вакантными орбиталями матрицы.^{44,46,47} Такое предположение до сих пор можно встретить в литературе (см., например,⁴⁸), хотя оно не согласуется с установленными фактами значительного переноса заряда от интеркаланта в вакантную зону матрицы (в частности, до 0.3e на 1 атом тантала в соединении TaS_2 с пиридином⁴⁹). Дальнейшие исследования показали, что помимо нейтральных частиц в межплоскостном пространстве интеркаляционных соединений содержатся ионы, образующиеся в результате различных реакций, которые сопровождают процесс интеркалирования. Так, в случае интеркалирования аммиака в TaS_2 при 25°C в отсутствие кислорода и воды методом масс-спектрометрии было обнаружено выделение азота, что свидетельствует о протекании окислительно-восстановительной реакции между матрицей и интеркалантом с образованием катионов аммония, которые интеркалируются в TaS_2 вместе с нейтральными молекулами NH_3 (см.⁶)



Состав соединения TiS_2 с аммиаком, содержание катионных частиц в котором достигает 20%,⁵⁰ может быть записан как $(\text{NH}_4^+)_{0.2}(\text{NH}_3)_{0.8}(\text{TiS}_2)^{0.2-}$. При 147°C из него удается удалить все нейтральные молекулы, после этого оно представляет аммонийный аналог полностью ионных интеркаляционных соединений с щелочными металлами.

2. Соединения с щелочными металлами

Существует несколько методик введения щелочных металлов (А) в межслоевое пространство кристаллических дихалькогенидов TX_2 :

- 1) из паровой фазы щелочных металлов;⁴
- 2) из растворов щелочных металлов в жидком аммиаке;^{38,51,52}
- 3) из расплавов галогенидов щелочных металлов;⁵³
- 4) электрохимическим интеркалированием из неводных растворов солей щелочных металлов;³⁸
- 5) действием на TX_2 соединений щелочных металлов (Bu^nLi /гексан, ABH_4);^{54,55}
- 6) другими методами, не включающими прямого интеркалирования.

Следует отметить, что при парофазном синтезе по методу 1 в случае тяжелых щелочных металлов и повышенных температур часто протекает побочная реакция — восстановление TX_2 до низшего халькогенида с образованием соответствующего A_2X .⁴ По методике 2 образуются в основном интеркаляционные соединения с щелочными металлами, сольватированными аммиаком.³⁸ Примером синтеза интеркаляционного соединения MoS_2 по методике 6 может служить восстановление тиомолибдата соответствующего щелочного металла A_2MoS_4 водородом.³²

Полученные в таких реакциях интеркаляционные соединения A_xTX_2 самопроизвольно гидратируются в присутствии следов влаги и самовозгораются на воздухе, что значительно затрудняет изучение их строения и свойств. Структурные данные, которые можно найти в литературе, получены на поликристаллических образцах. Попытки синтезировать монокристаллы A_xTX_2 не увенчались успехом. Так, отмечено,⁵⁶ что из-за сильных локальных напряжений и деформаций слоев в процессе интеркалирования монокристаллы дисульфида титана разрушались.

Содержание щелочных металлов в A_xTX_2 варьирует в интервале от 0.3 до 1.0 атома на 1 атом Т в зависимости от

природы А и методики получения A_xTX_2 . Максимальное содержание щелочного металла ($x \geq 1$) достигнуто в случае $\text{A} = \text{Li}$.⁵⁷ Для всех соединений A_xTX_2 наблюдается увеличение межслоевого расстояния с увеличением ионного радиуса A^+ .

На примере Li_xTiS_2 методом ЯМР твердого тела показано, что атомы гостя в соединениях с щелочными металлами практически полностью ионизированы.^{58,59} Таким образом, учитывая предельную стехиометрию этих соединений, перенос заряда на вакантные орбитали матрицы может достигать 1e на 1 атом титана. Несмотря на то, что атомы серы принимают участие в акцептировании электронной плотности (данные метода XANES^{21}), она в основном попадает на орбитали титана, образующие нижнюю по энергии вакантную зону. Это приводит к формальному восстановлению титана, что согласуется с данными метода рентгеновской спектроскопии. Так, с использованием эмиссионных спектров $\text{Ti K}_{\alpha 1}$ установлено, что зарядовое состояние титана в LiTiS_2 такое же, как в $\text{TiS}_{1.5}$.⁶⁰

Вследствие переноса заряда закономерно изменяются электрофизические свойства материалов. В частности, интеркалирование щелочными металлами дихалькогенидов металлов подгруппы IVB приводит к смене типа проводимости с полупроводникового на металлический. В случае дихалькогенидов металлов подгруппы VB, наоборот, с увеличением концентрации металла-гостя свойства фазы меняются от металлических к полупроводниковым.⁶¹ Для многих соединений этого ряда была обнаружена сверхпроводимость. По-видимому, максимальная температура перехода в сверхпроводящее состояние $\sim 6.9\text{K}$ у соединений MoS_2 с рубидием и цезием.⁴

Интеркалирование щелочными металлами часто не сводится только к простому заполнению октаэдрических и тетраэдрических пустот (вакансий) в исходных TX_2 , но также инициирует и структурные перестройки. Например, в случае 1T-TiS_2 в процессе интеркалирования происходит сдвиг слоев S-Ti-S друг относительно друга, так что атомы гостя при определенных отношениях гость:хозяин оказываются в тригонально-призматическом окружении. Подобный структурный переход описан для Na_xTiS_2 и K_xTiS_2 .⁵¹

Другой тип трансформаций, изменяющих геометрию самого слоя TX_2 , происходит при интеркалировании лития в 1T-TaS_2 . В этом случае в окружении атомов тантала наблюдался переход октаэдр $\rightarrow$ тригональная призма.⁶² Изменение координационного окружения металла матрицы в обратном направлении, по-видимому, имеет место при интеркалировании щелочными металлами дихалькогенидов металлов подгруппы VIB. Так, при исследовании процесса электрохимического внедрения лития в 2H-MoS_2 обнаружено, что при составе $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2$ происходит структурный фазовый переход, проявляющийся в виде плато на вольтамперограмме.⁵⁷ Рентгенографическое исследование образующейся конечной поликристаллической фазы состава LiMoS_2 показало, что интеркалирование лития приводит не только к увеличению параметров решетки ($a = 3.36$, $c = 6.30\text{Å}$) по сравнению с параметрами решетки исходного 2H-MoS_2 ($a = 3.16$, $c = 2 \cdot 6.15\text{Å}$), но и к изменению мотива наложения слоев с двухслойного на однослойный и, соответственно, к изменению координационного окружения атомов молибдена с тригонально-призматического на октаэдрическое. Для интеркалатов с высоким содержанием лития (Li_xMoS_2 , $x > 1$) методом электронографии зафиксировано образование сверхструктуры $2a \times 2a$, необратимо исчезающей при прогреве образца.⁶³ Данный эффект был интерпретирован как следствие упорядочения ионов лития в октаэдрических вакансиях. Однако причиной появления сверхструктурных рефлексов скорее всего является упорядочение не только в интеркали-

рованном слое, но и в слоях матрицы. Подтверждением этого можно считать данные метода EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) на *K*-крае молибдена,^{39,64} свидетельствующие о значительном перераспределении длин связей Mo—Mo в LiMoS₂, а также результаты анализа функции радиального распределения атомов (РРА)⁶⁵ этого соединения.

Перенос заряда на слои матрицы MoS₂ от других щелочных металлов-гостей, по-видимому, приводит к аналогичным изменениям в этих слоях. Так, изучение методами микронзондовой электронной дифракции и порошковой рентгеновской дифрактометрии интеркаляционного соединения K_{0.7}MoS₂, полученного восстановлением тиомолибдата калия водородом, показало наличие сверхструктуры 2a × 2a в слое MoS₂.³² С учетом наложения соседних слоев кристаллическая структура K_{0.7}MoS₂ (как и в случае LiMoS₂ (см.⁶⁵)) не соответствовала гексагональной симметрии и была описана триклинной элементарной ячейкой с параметрами *a* = *b* = 6.6, *c* = 8.0 Å, α = 76.2°, β = 88.3°, γ = 60.3° (пр. гр. P1).³²

3. Слоистые сольваты

Слоистые сольваты интеркаляционных соединений TX₂ с щелочными металлами A_x(solv)_yTX₂ могут быть получены при взаимодействии A_xTX₂ с сольватирующими агентами (водой, жидким аммиаком, диметилсульфоксидом, диметоксизтаном, диметилформамидом) или непосредственно в реакции прямой интеркаляции TX₂, если ее проводят в требуемом растворителе.^{66–70} Эти соединения представляют интерес как непосредственные предшественники монослоевых дисперсий.

Как правило, содержание щелочных металлов в сольватированных фазах ниже, чем в аналогичных интеркаляционных соединениях с несольватированными катионами металлов: типичные значения *x* лежат в интервале 0.1–0.33. В соединениях этого типа сохраняется разделение зарядов гость–хозяин, т.е. атомы щелочных металлов в них остаются практически полностью ионизированными. Увеличение межслоевого расстояния по сравнению с таковым в структуре исходного TX₂, наблюдаемое у этих соединений, слабо зависит от ионного радиуса щелочного металла и определяется, в первую очередь, ван-дер-ваальсовой толщиной слоя сольватирующих молекул. Поэтому расстояние между соседними слоями может меняться скачкообразно в зависимости от того, образуют ли сольватирующие молекулы монослой, бислой и т.д. В случае сольватирования водой установлено, что ионы, характеризующиеся высокой энергией гидратации (с отношением *n/r* ≥ 1, где *n* — заряд катиона, *r* — ионный радиус в Å), такие как Li⁺, Na⁺, склонны образовывать интеркаляционные соединения, содержащие два слоя молекул воды, тогда как остальные катионы стабилизируют только однослойную упаковку воды в межслоевом пространстве (рис. 4).^{66,71}

Для большинства слоистых сольватов структурными методами установлен только период в направлении, перпендикулярном слоям. Более подробные структурные данные известны лишь для единичных примеров. Так, для интеркаляционного соединения K_{0.33}(H₂O)_{0.66}MoS₂ методами порошковой рентгеновской дифрактометрии и микронзондовой электронной дифракции найдена^{31,32} моноклинная ячейка с параметрами *a* = 5.70, *b* = 3.24, *c* = 9.46 Å, β = 100.5°. Таким образом, в этом соединении межслоевое расстояние на 3.15 Å больше, чем аналогичное расстояние в 2H-MoS₂, что близко к ван-дер-ваальсовой толщине монослоя из молекул воды.

Упорядоченность и динамическое поведение молекул воды и катионов щелочных металлов в межслоевом про-

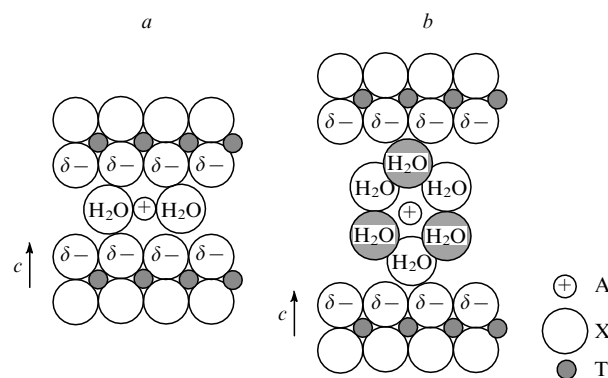


Рис. 4. Координация интеркалированного катиона щелочного металла с молекулами воды при их однослойной (а) и двуслойной (б) упаковке в соединениях A_x(H₂O)_yTX₂.⁷¹

странстве MoS₂ для серии интеркаляционных соединений A_x(H₂O)_yMoS₂ (A = Li, Na, K, Cs) были исследованы методом ЯМР (¹H, ⁷Li, ²³Na, ¹³³Cs) твердого тела с вращением под магическим углом.⁷¹ Показано, что катионы щелочных металлов имеют сильно искаженное октаэдрическое окружение, а молекулы воды в интеркалированном слое обладают высокой подвижностью, причем хаотическое движение молекул воды возникает уже при 20°C.

Катионы щелочных металлов в таких соединениях способны вступать в реакции ионного обмена, например с алкиламмонийными катионами, в результате которых образуются новые интеркаляционные соединения.⁶⁷

4. Соединения с переходными и постпереходными металлами

Соединения состава M_xTX₂ (M = 3*d*-металл, Cu, Ag и др.) получают термическим синтезом при 600–1100°C, который обычно проводят в ампулах, куда загружают смеси TX₂ и M или смесь трех элементов T, M и X в нужной стехиометрии. Заметим, что эту реакцию, особенно в последнем варианте, едва ли можно рассматривать как интеркалирование слоистой матрицы. Однако со структурной точки зрения соединения этого состава, являющиеся тройными халькогенидами металлов, можно рассматривать как интеркаляционные, поскольку в них можно выделить слои матрицы-хозяина и гостя. Из-за сильной ковалентности связи M—X для этих соединений характерно незначительное увеличение межслоевого расстояния при размещении атомов M в межслоевых пустотах, а для ряда 3*d*-металлов (Co, Ni) наблюдается даже его сокращение.⁷² Кристалличность соединений M_xTX₂ обычно достаточно высока. При использовании газотранспортных реакций (например, в присутствии иода или хлора) удалось вырастить монокристаллы Co_{0.25}TiS₂,⁷³ Fe_{0.34}TiSe₂,⁷⁴ Ag_{0.6}NbS₂⁷⁵ и In_{0.67}TaS₂.⁷⁶

В большинстве описанных в литературе соединений M_xTX₂ атомы гостя M локализуются в октаэдрических пустотах, образованных атомами халькогенов соседних слоев, хотя известны случаи заполнения и тетраэдрических пустот (Cu, Ag (см.⁷⁷)). Предельная концентрация атомов гостя в M_xTX₂ лимитируется, не только числом доступных пустот, но и «емкостью» *d*₂-подзоны, вакантной в неинтеркалированной матрице. Эта подзона согласно жесткозонной модели составляет 2 и 1 е на 1 атом T для дихалькогенидов металлов подгрупп IVB и VB соответственно. Действительно, экспериментально найденные предельные значения *x* для M_xTX₂ в случае интеркалирования 3*d*-металлов (Mn, Fe, Co, Ni), имеющих формальный заряд 2+ во всем диапазоне

изменения x , близки к ожидаемым и составляют, например, для TiS_2 и NbS_2 0.75 и 0.5 соответственно.^{78, 79} Заполнение d_{22} -подзоны, близкое к предельному, может стимулировать структурные перестройки, как это наблюдали,⁸⁰ например, в случае систем Ga_xNbSe_2 и Ga_xTaSe_2 , структура которых переходила при $x = 0.12$ в структуру шпинели. В зависимости от состава фаз M_xTX_2 реализуются различные режимы упорядочения атомов-гостей или образуются структуры без дальнего порядка в слое гостя. Упорядочение происходит, если концентрация атомов-гостей в межслоевом пространстве превышает определенное значение, т.е. когда начинают проявляться взаимодействия гость–гость. Например, для интеркаляционных соединений состава $\text{M}_{0.25}\text{TX}_2$ и $\text{M}_{0.33}\text{TX}_2$ часто наблюдают сверхструктуры $2a \times 2a$ и $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$, образовавшиеся за счет регулярного заполнения атомами-гостями соответственно каждой четвертой и каждой третьей октаэдрической пустоты (см., например,^{78, 79}). В серии родственных соединений $(\text{Cr}, \text{Ni})_{0.33}\text{TX}_2$ ($T = \text{Nb}, \text{Ta}$ и $X = \text{S}, \text{Se}$), содержащих в межслоевом пространстве TX_2 атомы двух разных металлов, методами рентгеновской и нейтронной дифракции при изменении отношения $\text{Cr} : \text{Ni}$ обнаружен ряд структурных переходов,⁸¹ сопровождающихся (по данным метода XAFS) изменением степени упорядоченности в локальном окружении атомов T .⁸²

Методом высокотемпературного синтеза были получены слоистые тройные сульфиды молибдена с $3d$ -металлами стехиометрии $\text{M}_{0.5}\text{MoS}_2$.^{83–89} Для некоторых представителей этого ряда соединений было проведено полное рентгеноструктурное исследование монокристаллов.^{85, 87, 88} Полученные данные, например для $\text{Co}_{0.5}\text{MoS}_2$ (близкую структуру имеет $\text{Fe}_{0.5}\text{MoS}_2$),^{85, 87} свидетельствуют о том, что атомы молибдена в слое находятся в искаженном октаэдрическом окружении атомов серы, а ближайшие межатомные расстояния $\text{Mo} - \text{Mo}$ не одинаковы (как в 2H-MoS_2), а имеют широкое распределение — от ~ 2.75 до $3.8 \text{ \AA}$. Межслоевое расстояние в этом соединении несколько меньше, чем в 2H-MoS_2 . Сообщалось о синтезе других слоистых тройных сульфидов молибдена (в частности, с индием и с оловом^{90, 91}) с межслоевыми расстояниями, практически совпадающими с таковыми в 2H-MoS_2 , однако детальные данные о структуре этих соединений отсутствуют. Интересно, что взаимодействие матрицы TaReSe_4 , изоэлектронной 2H-MoS_2 , с индием или оловом приводит к ее интеркалированию, а с $3d$ -металлами или галлием — сначала к диспропорционированию на TaSe_2 и $\text{Ta}_{1-y}\text{ReSe}_{4-2y}$, а затем к интеркалированию образующихся фаз.⁹¹

Поскольку интеркалированные металлы являются донорами электронов для TX_2 , то в случае $3d$ -металлов образуются системы с различным типом магнитного упорядочения (см., например,^{61, 89, 92}) или спиновые стекла.^{93, 94}

Формально (по составу) к рассматриваемому классу можно отнести интеркаляционные соединения Hg_xTS_2 ($T = \text{Ti}, \text{Ta}$; $x = 1 - 1.3$), содержащие атомы ртути в межплоскостном пространстве.^{95–97} В отличие от других халькогенидов состава M_xTX_2 эти соединения образуются даже при 20°C . Атомы ртути образуют в межслоевом пространстве цепочки или гексагональные плотноупакованные сетки,⁹⁷ «толщина» которых ($2.95 - 3 \text{ \AA}$) примерно соответствует атомному радиусу $\text{Hg}(0)$. Перенос заряда гость $\rightarrow$ матрица в таких соединениях невелик, например в HgTiS_2 он составляет $\sim 0.2 \text{ e}$ на 1 атом Hg .⁹⁶ Интересно, что 2H-MoS_2 не вступает в данную реакцию, но метастабильная фаза дисульфида молибдена, получаемая деинтеркаляцией лития из LiMoS_2 (предположительно модификация $1T$), участвует в ней.³⁹ Образование цепочек и гексагональных плотноупакованных сеток, стабилизированных частичным переносом заряда, по-видимому, является характерной особенностью ртути, которая проявляется и в родственных слоистых соединениях

с графитом состава KHgC_4 (см.⁹⁸), и в кристаллах комплексов низковалентной ртути с гексафторид-анионом (Hg_3MF_6 , $M = \text{Nb}, \text{Ta}$).⁹⁹

IV. Монослоевые дисперсии дихалькогенидов металлов

Расслаивание кристаллических интеркаляционных соединений TX_2 при определенных условиях в растворителе с образованием высокодисперсных систем, содержащих монослой $X - T - X$, впервые наблюдали на примере TaS_2 , интеркалированного водородом. Фазу состава H_xTaS_2 получали электролизом раствора серной кислоты с использованием дисульфида тантала в качестве катода.³⁶ Гидратация полученного соединения большим избытком воды приводила к образованию опалесцирующих темно-коричневых растворов, устойчивых в течение $\sim 1 \text{ ч}$.⁶⁹ Рентгенографическое изучение этих растворов, а также растворов NbS_2 , образованных в аналогичных условиях, показало отсутствие в них межслоевого упорядочения.⁶⁹

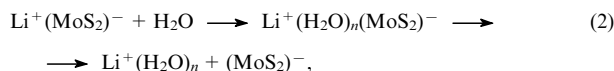
Образование темно-синих коллоидных растворов наблюдали и при сольватации N -метилформамидом интеркаляционного соединения Na_xTiS_2 .⁶⁶ Было отмечено, что в инертной атмосфере эти растворы оставались устойчивыми длительное время, а содержащиеся в них монослоевые частички несли отрицательный заряд, так как при электрофорезе двигались в сторону положительного электрода.⁶⁶

Другим способом разделения слоев, который получил наиболее широкое распространение, является гидратация интеркаляционных соединений TX_2 с литием под действием ультразвука. Впервые он был применен Фриндтом и соавт.¹⁰⁰ для диспергирования LiMoS_2 . Аналогичный метод позднее был использован для получения дисперсий интеркаляционных соединений лития с матрицами TiS_2 ,¹⁰¹ NbSe_2 ,¹⁰² TaS_2 ,¹⁰³ WS_2 (см.^{104, 105}) и MoSe_2 .¹⁰⁶

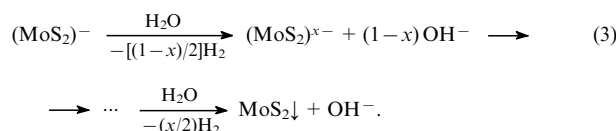
Структура монослоев MoS_2 в водном растворе подробно исследована различными методами.^{107–111} Полное разрушение трехмерной структуры надежно доказано^{106–109} методом порошковой дифрактометрии: для монослоевой дисперсии характерно отсутствие рефлексов, соответствующих трансляционной периодичности вдоль оси c (серии линий $00l$), а также уширение и асимметрия линий $hk0$, свидетельствующие о двумерной дифракции (эффект Уоррена¹¹²). На основании анализа формы рефлексов $hk0$ предположено,¹¹⁰ что в монослоевых дисперсиях MoS_2 , MoSe_2 и WS_2 атомы T имеют не тригонально-призматическую (как в исходных TX_2), а октаэдрическую координацию (в случае MoS_2 это дополнительно подтверждено данными спектроскопии комбинационного рассеяния). Кроме того, в дифракционной картине этих дисперсий отмечены дополнительные линии $hk0$, которые могут быть отнесены к сверхструктуре в слоях TX_2 .^{106, 107, 109} Методом EXAFS в случае дисперсий этих же дихалькогенидов металлов^{106, 109} были выявлены существенные искажения локального окружения атомов молибдена и вольфрама, в частности, появление коротких контактов $T - T$ ($\sim 2.8 - 2.9 \text{ \AA}$), соответствующих связям металл–металл. На перестройку зонной структуры слоев $(\text{MoS}_2)_x^-$ в монослоевой дисперсии указывают оптические спектры поглощения, в которых отсутствует характерная для исходной матрицы полоса перехода валентная зона $\rightarrow$ зона проводимости при $\sim 700 \text{ нм}$.¹⁰⁹

Наличие заряда на слоях дисульфида TS_2 , диспергированного в апротонных средах (например, в упомянутой выше системе $\text{Na}_x\text{TiS}_2 - N$ -метилформамид), представляется достаточно очевидным. В случае же дисперсий, полученных гидратацией интеркаляционных соединений с литием, первоначально считалось, что они содержат только нейтральные слои TX_2 .^{100, 113, 114} Однако на основании экспериментальных

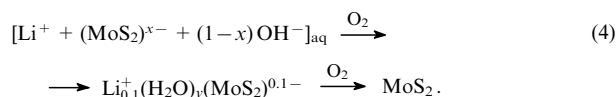
данных можно утверждать, что и такой процесс диспергирования приводит к возникновению ионной системы, в которой присутствуют макроанионы $(MX_2)^{x-}$, сохраняющие частичный отрицательный заряд, сольватированные катионы лития и гидроксид-ионы.^{115, 116} Действительно, взаимодействие с водой исходного ионного соединения, например $Li^+(MoS_2)^-$, в котором валентные электроны лития находятся на слоях дисульфида молибдена, должно включать два процесса: гидратацию катионов лития, приводящую к разделению слоев матрицы



и редокс-взаимодействие между отрицательно заряженными слоями $(MoS_2)^-$ и молекулами воды, приводящее к осаждению MoS_2



Замедление редокс-взаимодействия (3) по мере уменьшения числа электронов на слоях и сохранение таким образом на этих слоях частичного отрицательного заряда в течение длительного времени, по-видимому, является причиной относительно долгой (до 24 ч) агрегативной устойчивости водных диспергированных систем состава $[Li^+ + (MoS_2)^{x-} + (1-x) OH^-]_{aq}$. Это предположение подтверждает факт ускоренного осаждения кристаллического MoS_2 при снятии отрицательного заряда со слоев действием кислоты или воздуха на монослоевую дисперсию.^{115, 117} В случае кислоты процесс заканчивается довольно быстро и при низких pH приводит сразу к осаждению нейтрального дисульфида молибдена; в случае воздуха процесс идет значительно более медленно и вначале происходит осаждение слоистого соединения $Li_{0.1}(H_2O)_y(MoS_2)^{0.1-}$ (см.¹¹⁵)



Состав этого соединения указывает на число электронов, находящихся на слоях матрицы к моменту коагуляции. Таким образом, минимально необходимая величина отрицательного заряда, обеспечивающая устойчивость данной диспергированной системы в воде, составляет $\sim 1 \bar{e}$ на 10 атомов молибдена.

V. Слоистые соединения, полученные из монослоевых дисперсий

Как было отмечено выше, интеркалирование кристаллов TX_2 традиционными методами химии твердого тела предполагает активацию матрицы путем переноса электронов в ее вакантную зону, что для дихалькогенидов металлов подгруппы VIB, ввиду достаточно широкой запрещенной зоны, реализуется только в реакциях с сильными восстановителями. Поэтому многие типы гетерослоистых систем на основе этих слоистых матриц не удается получить данными методами. Кроме того, такие методы ограниченно применимы и для других дихалькогенидных матриц, если потенциальные гости не обладают достаточной термической устойчивостью или когда их диффузия в межслоевом пространстве матрицы существенно затруднена, например, как в случае полимеров. Использование монослоевых дисперсий в качестве прекурсоров для получения интеркаляционных со-

единений позволяет снять активационные и диффузионные ограничения, так как в дисперсиях монослои уже несут отрицательный заряд, и вся их «поверхность» доступна для адсорбции или химического связывания интеркаланта. Именно поэтому монослоевое диспергирование чаще всего применяют для получения слоистых соединений на основе дисульфидов молибдена и вольфрама, а также в синтезе нанокмпозитов, содержащих молекулы полимеров.

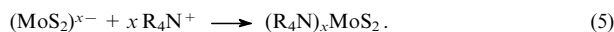
1. Соединения с органическими и металлокомплексными молекулами

Образование интеркаляционных соединений с органическими молекулами-гостями наблюдали при добавлении к водным монослоевым дисперсиям дисульфида молибдена органических растворителей, не смешивающихся с водой.¹¹⁸ В этом случае на границе раздела фаз в виде тонких пленок образуются слоистые соединения, содержащие молекулы данного растворителя или растворенного в нем органического соединения. Указанным методом была получена целая серия интеркаляционных соединений с гостевыми молекулами бензола, стирола, гексена,¹¹⁸ тетрафторэтилена,^{119, 120} ферроцена¹¹⁸ и его производных,¹²¹ кластеров $Co_6X_8(PR_3)_6$ ($X = S, Se, Te$; $R = Alk$).¹¹⁴ К сожалению, приведенные в этих работах экспериментальные данные не позволяют сделать выводы о механизме образования полученных соединений и, в частности, ответить на вопрос, сохраняется ли отрицательный заряд на слоях матрицы? Действительно, согласно ионной модели строения монослоевых дисперсий, слои дихалькогенида металла отрицательно заряжены. Если этот заряд хотя бы частично остается на слоях матрицы в интеркаляционных соединениях с перечисленными выше нейтральными гостями (которые к тому же в большинстве случаев не являются донорами электронов), то наряду с ними должны присутствовать катионы, например Li^+ или H^+ . Так, в реакции нейтральных диалкиламинов с диспергированным MoS_2 зафиксировано образование соединений $Li_{0.1}(HNR_2)_y MoS_2$,¹²² в которых катионы лития, вероятно, компенсируют остаточный отрицательный заряд слоев матрицы.

Вместе с тем не исключено, что макроанионы $(MoS_2)^{x-}$ могут полностью разряжаться в процессе формирования слоистых соединений. Движущей силой окклюирования нейтральных молекул между незаряженными слоями матрицы может быть снижение поверхностной энергии квазидвумерных слоев за счет сорбции молекул гостя. На возможность такого механизма указывают, например, данные по осаждению слоистого соединения с нафталином из водной литийсодержащей дисперсии MoS_2 и раствора нафталина в CH_2Cl_2 . Авторы работы¹²³ отметили, что выдерживание системы дисперсия – органическая фаза в течение длительного времени (до 14 сут) не приводило к образованию осадка, но после подкисления дисперсии до pH 2 осаждалось соединение $(C_{10}H_8)_x(H_2O)_y MoS_2$, содержавшее только следы лития. С увеличением времени перемешивания от 1 до 14 сут значение x в полученных соединениях увеличивалось от 0.07 до 0.20.

Однозначные подтверждения ионного строения водных дисперсий MoS_2 и WS_2 получены при изучении их взаимодействия с катионными соединениями. Как было отмечено,¹¹⁵ при замене катионов лития в составе дисперсий на катионы, обладающие меньшей способностью к гидратации (например, катионы тетраалкиламмония), практически мгновенно начинается осаждение слоистых соединений, содержащих монослои соответствующих катионов. В таких соединениях нет молекул воды в качестве гидратной оболочки катионов между слоями, они также не содержат замет-

ных количеств галогена, что согласуется с ионным механизмом их образования



Аналогичный вывод о ионном механизме реакции был сделан и при изучении интеркалирования катионного кластера $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ (AL13) в матрицы MoS_2 и WS_2 с использованием их водных монослоевых дисперсий, приготовленных гидратацией литийсодержащих интеркаляционных соединений и предварительно отмытых водой до нейтрального pH.¹²⁴ Тот же механизм подтверждают результаты интеркалирования AL13, $\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{PEt}_3)_6^{2+}$ и Cr_2Co^+ в TaS_2 с использованием монослоевых дисперсий, полученных расщеплением Na_xTaS_2 в среде вода – *N*-метилформамид.^{125, 126}

Как и следовало ожидать, в соответствии с ионным механизмом реакции (5) содержание интеркалированных катионов в осажденных продуктах определяется величиной отрицательного заряда, сохраняющегося на монослоях к моменту образования соединения, и геометрическими размерами катионов (точнее, минимальной площадью слоя матрицы, занимаемой соответствующим катионом). В серии соединений $(\text{R}_4\text{N})_x\text{MoS}_2$ такой заряд, как было показано,^{115, 127} может достигать $\sim 0.3\text{e}$ на 1 атом Mo при интеркаляции катионов Me_4N^+ или RMe_3N^+ , образующих плотноупакованные монослои между соседними слоями MoS_2 . В этом случае длинноцепные *n*-алкильные заместители R в RMe_3N^+ ориентируются перпендикулярно слоям (рис. 5). Для катионов R_4N^+ , занимающих большую площадь слоя матрицы (например, в случае R = Et, Pr и т.д.), содержание катионов $x = 0.3$ в плотном интеркалированном монослое получить нельзя (в силу действия пространственных факторов). Поэтому в процессе формирования соединений даже при избытке соли R_4NX заряд на монослоях MoS_2 уменьшается до стехиометрически разрешенного значения x (табл. 2). Можно также отметить, что упаковка органических катионов между слоями дисульфида молибдена зависит от их содержания в соединении, и во всех случаях реализуется упаковка, отвечающая минимальному межслоевому расстоянию при данном содержании гостя. Таким образом, варьируя природу и концентрацию интеркалированных катионов, можно изменять толщину органического слоя в соединениях от минимальной, которая для всех тетразамещенных катионов алкиламмония составляет $\sim 5\text{ \AA}$ (она соот-

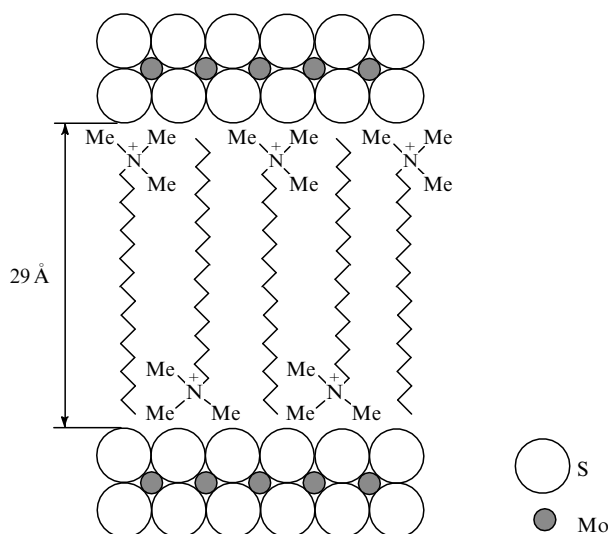


Рис. 5. Ориентация интеркалированных катионов тетраалкиламмония в слоистом соединении $(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Me}_3\text{N})_{0.25}\text{MoS}_2$.¹²⁷

Таблица 2. Состав и структурные параметры интеркаляционных соединений $(\text{R}_4\text{N})_x\text{MoS}_2$, полученных из водных монослоевых дисперсий.¹²⁷

Гость	Гость : хозяин, моль · моль ⁻¹	Δc , Å
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	0.29	4.9
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$	0.17	4.8
$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$	0.14	5.4
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$	0.15	7.9
	0.12	5.2
$(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_4\text{N}^+$	0.12	8.3
	0.05	5.0
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$	0.16	8.2
	0.15	8.2
	0.08	4.8
$n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$	0.19	12.2
	0.05	5.0
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$	0.27	27.1
	0.05	4.9
$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$	0.25	29.2
	0.05	4.9

ветствует ориентации тетраэдров NC_4 , показанной на рис. 6), до $\sim 29\text{ \AA}$ в случае соединений с $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{Me}_3\text{N}^+$ (см.¹²⁷).

Источником катионов, инициирующих образование интеркаляционных соединений из монослоевых дисперсий MoS_2 , также могут быть азотсодержащие основания, которые при протонировании в водном растворе интеркалируются в виде смеси катионных частиц и нейтральных молекул. Так, в работе¹²⁸ описан синтез двух типов соединений MoS_2 с 1,10-фенантролином (phen), структура которых зависит от кислотности реакционной среды. В соединении $(\text{phen})_{0.1}\text{MoS}_2$ плоские молекулы фенантролина ориентированы параллельно ($\Delta c = 3.5\text{ \AA}$), а в $(\text{phen})_{0.3}\text{MoS}_2$ — наклонно к слоям дисульфида молибдена ($\Delta c = 8.8\text{--}9.4\text{ \AA}$), по-видимому, образуя стопки (рис. 7). Предложенные структурные модели для соединений с фенантролином подтверждены данными спектроскопии энергетических потерь электрона (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS), полученными на ориентированных частицах. Расчеты объемов, занимаемых гостем, показали, что в обоих случаях молекулы фенантролина образуют плотноупакованные слои в межслоевом пространстве MoS_2 . Плотную упаковку наблюдали и при интеркалировании в MoS_2 молекул другого гетероциклического соединения — гексаметилтетраазоциклотетрадекануксусной кислоты. В этом случае молекулы гостя ориентировались параллельно слоям матрицы.¹²⁹

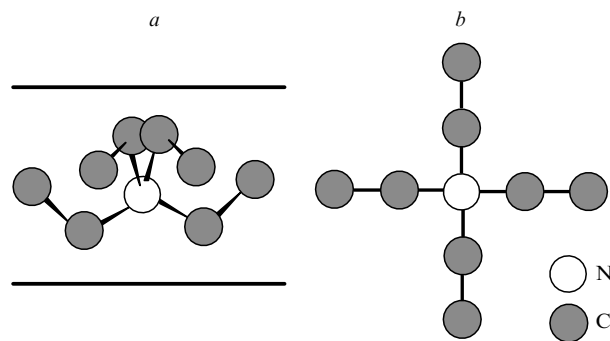


Рис. 6. Ориентация катионов Et_4N^+ относительно слоев матрицы, соответствующая минимальной толщине слоя гостя.¹²⁷ Проекция на плоскости *ac* (a) и *ab* (b).

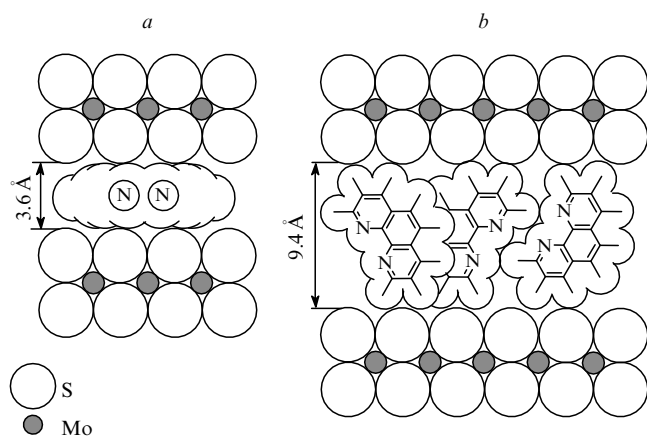


Рис. 7. Схема, иллюстрирующая строение двух типов интеркаляционных соединений MoS_2 с фенантролином.¹²⁸
 а — $(\text{phen})_{0.1}\text{MoS}_2$, б — $(\text{phen})_{0.35}\text{MoS}_2$.

Однако известны примеры, когда в интеркаляционных соединениях, полученных из монослоевых дисперсий, пустоты между частицами гостя заполняют молекулы растворителя. Это наблюдали, в частности, при упомянутой выше соинтеркаляции нафталина и воды в MoS_2 .¹²³ В случае интеркаляции в MoS_2 полиоксоанионов AL13 их содержание (0.04 моль на 1 моль MoS_2) было меньше теоретически возможного для плотноупакованного монослоя (0.06 моль на 1 моль MoS_2), и в межслоевом пространстве содержалось до 20 молекул воды на каждый кластер,¹²⁴ а в соединении $[\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{PET}_3)_3]_{0.05}\text{TaS}_2$ на каждый интеркалированный катион приходилось до ~40 молекул H_2O или *N*-метилформамида (по данным химического и термогравиметрического анализов¹²⁶).

Следует отметить, что благодаря мягким условиям проведения реакций, монослоевые дисперсии оказались достаточно удобным «инструментом» для интеркалирования катионных комплексов. Кроме приведенных выше примеров, можно отметить также получение интеркаляционных соединений MoS_2 с трисфенантролиновыми и трисбипиридилными катионными комплексами 3*d*-металлов,¹³⁰ комплексами Fe(III) с порфирином,¹³¹ а также аренрутениевыми аква-комплексами.¹³²

В ряде случаев интеркалирование комплексов даже при комнатной температуре сопровождается их химическими превращениями. Так, для халькогенидфосфиновых кластерных комплексов кобальта $\text{Co}_6\text{X}_8(\text{PR}_3)_6^{2+}$ (см.^{114, 133}) и их железосодержащего аналога $\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{PET}_3)_6^{2+}$ (см.¹²⁵) при образовании слоистых соединений отмечено отщепление трех фосфиновых лигандов. Образовавшиеся слоистые системы имели толщину интеркалированного слоя от 9.5 до 15.3 Å в зависимости от строения лигандов. Освободившиеся координационные места у атомов металлов, по-видимому, первоначально занимали не атомы серы слоев TX_2 , а молекулы растворителя. Это следует из ориентации комплексов в межслоевом пространстве (ось C_3 октаэдра Fe_6 перпендикулярна слоям TX_2 (рис. 8,а), предложенной на основании рентгенодифракционного изучения распределения электронной плотности в направлении оси *c* в соединении $[\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{PET}_3)_3]_{0.05}\text{TaS}_2$ ($\Delta c = 11.5$ Å).^{125, 126} Прогрев этих соединений при 200°C,^{114, 126} а также действие электронного пучка в микроскопе¹³³ приводят к отщеплению и выделению оставшихся фосфиновых лигандов и уменьшению толщины интеркалированного слоя до 6–8 Å. С учетом этого было предположено, что в межслоевом пространстве остаются частицы Co_6X_8 или Fe_6S_8 . Заметим, что такие кластеры, скорее всего,

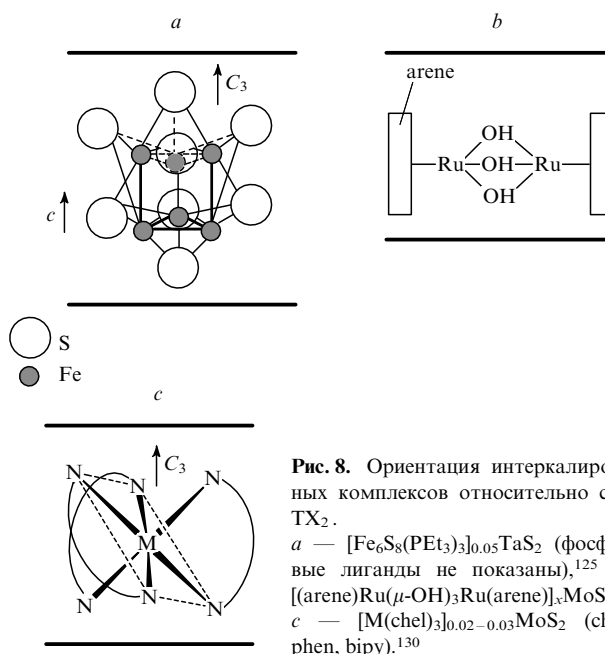


Рис. 8. Ориентация интеркалированных комплексов относительно слоев TX_2 .

а — $[\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{PET}_3)_3]_{0.05}\text{TaS}_2$ (фосфиновые лиганды не показаны),¹²⁵ б — $[(\text{arene})\text{Ru}(\mu\text{-OH})_3\text{Ru}(\text{arene})]_x\text{MoS}_2$,¹³² в — $[\text{M}(\text{chel})_3]_{0.02-0.03}\text{MoS}_2$ (chel = phen, bipy).¹³⁰

химически связаны с атомами серы, находящимися в слоях матрицы.

Взаимодействие монослоевой дисперсии MoS_2 с катионными аренрутениевыми аква-комплексами $[(\text{arene})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ также может сопровождаться их химическими превращениями. Авторами работы¹³² было показано, что в зависимости от pH реакционной среды комплексы интеркалируются в мономерной форме (слабокислая среда) или в форме биядерных комплексов $[(\text{arene})\text{Ru}(\mu\text{-OH})_3\text{Ru}(\text{arene})]^+$, образующихся *in situ* в результате конденсации при проведении реакции в слабощелочных средах. Межатомные расстояния Ru—C, Ru—O, Ru...Ru в интеркалированных комплексах, определенные в случае бензольного производного методом EXAFS, соответствовали расстояниям в известном димерном комплексе $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu\text{-OH})_3\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$. Наблюдаемые для интеркаляционных соединений с биядерными комплексами $[(\text{arene})\text{Ru}(\mu\text{-OH})_3\text{Ru}(\text{arene})]_x\text{MoS}_2$ межслоевые расстояния и составы зависели от заместителей в лигандах и были равны 6.0 ($x = 0.12$), 10.6 ($x = 0.11$) и 5.8 Å ($x = 0.06$) для бензольных, 1,2,4,5-тетраметилбензольных и 1-метил-4-изопропилбензольных производных соответственно. Эти данные хорошо согласуются со структурной моделью, в которой аренновые лиганды ориентированы перпендикулярно слоям матрицы (рис. 8,б), а комплексы полностью заполняют межслоевое пространство.¹³²

Заполнение межслоевого пространства дисульфида молибдена трисфенантролиновыми и трисбипиридилными комплексами металлов $\text{M}(\text{chel})_3^{2+}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; chel = phen, bipy) в их реакциях с водной монослоевой дисперсией MoS_2 сопровождается частичной диссоциацией этих комплексов.¹³⁰ Например, в случае комплексов железа об этом свидетельствуют оксиды (гидроксиды) металла, найденные в продуктах реакции методом мессбауэровской спектроскопии. Оксидные примесные соединения удаляют кислотной обработкой. Мессбауэровские параметры комплексов, оставшихся в межслоевом пространстве, соответствуют параметрам их низкоспиновых кристаллических аналогов и указывают на несколько большие искажения лигандного окружения атомов железа в интеркалированных катионных комплексах.¹³⁰ Межслоевые расстояния в соединениях $[\text{M}(\text{chel})_3]_x\text{MoS}_2$ ($x = 0.02-0.03$) в случае фенантролиновых

(8 Å) и бипиридилных (8.5 Å) лигандов согласуются с ориентацией оси третьего порядка C_3 соответствующих комплексов перпендикулярно слоям (рис. 8,с).

Сообщалось также об интеркаливании в MoS_2 комплексов щелочных металлов с краун-эфирами (12-краун-4, 15-краун-5 и 18-краун-6), однако полученные слоистые соединения оказались неустойчивыми и промывание их водой приводило к выделению интеркаланта.¹³⁴

2. Наноккомпозиты с полимерами

К настоящему времени описано большое число соединений, в которых межслоевое пространство TX_2 заполнено полимерными молекулами.^{101–103, 134–148} Такие соединения, состоящие из двух разных по химической природе протяженных структур, являются наноккомпозитными материалами. В табл. 3 приведены экспериментальные данные для наноккомпозитных материалов на основе TS_2 и полимеров. Следует отметить, что в последнее время синтез гибридных композиционных материалов полимер–неорганическая матрица приобретает черты целого направления, популярность которого стремительно растет (см., например,¹⁴⁹). Для получения таких наноккомпозитов на основе дихалькогенидов металлов в основном используют водные монослоевые дисперсии TX_2 , к которым добавляют растворы полимеров в воде. В ряде случаев используют и другие растворители, например *N*-метилпирролидон для PANI,¹³⁵ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ для найлона-6 и декалин для полиэтилена.¹³⁸ В последнем случае образование наноккомпозитов может проходить и в двухфазных системах вода–органический растворитель. Для пиррола¹⁴⁷ и стирола¹⁴⁸ была реализована полимеризация *in situ*. В случае пиррола в водную дисперсию вводили мономер и FeCl_3 , а макромолекулы, образующиеся в результате

окислительной полимеризации, заполняли пространство между слоями дисульфида молибдена. Полимеризация стирола, как считают авторы работы¹⁴⁸, протекала в межслоевом пространстве. Интересной модификацией метода получения материалов этого типа является послойное нанесение на подложку монослоев MoS_2 из его дисперсий и слоев полимера из раствора поли(аллиламин)гидрохлорида.¹⁴³ Авторы отметили, что независимо от времени адсорбции прирост толщины пленки в каждом цикле нанесения соответствовал монослою, что согласуется с механизмом роста, основанным на взаимной компенсации зарядов монослойных полианионов дисульфида молибдена $(\text{MoS}_2)^{x-}$ и поликатионного полимера.

Наибольшее число наноккомпозитов с полимерами получено с использованием монослоевых дисперсий дисульфида молибдена (см. табл. 3), однако аналогичный подход применяли и в случае других дихалькогенидных матриц, образующих дисперсии, например таких, как NbSe_2 ,¹⁰² TaS_2 ,¹⁰³ TiS_2 и MoSe_2 .¹⁰¹ В качестве матрицы в синтезе наноккомпозитов с полимерами было использовано и мисфитное соединение $(\text{PbS})_{1.18}(\text{TiS}_2)_2$,¹⁴⁶ в структуре которого несоизмеримые слои¹⁵⁰ чередуются в последовательности $\text{S}-\text{Ti}-\text{S}\cdots\text{S}-\text{Ti}-\text{S}\cdots\text{PbS}$. Синтез наноккомпозита проводили путем интеркалирования в это соединение лития, затем происходило расслаивание непосредственно в водном растворе PEO. Данные, полученные методами рентгеновской и электронной дифракции,¹⁴⁶ согласуются с данными по заполнению молекулами полимера ван-дер-ваальсовых щелей только между двумя соседними слоями TiS_2 .

Во многих случаях отмечено, что в межслоевое пространство матрицы вместе с полимером входят катионы щелочного металла в количестве 0.1–0.2 атома на 1 атом Т.^{101, 103, 139, 140, 144, 145} Это согласуется с сохранением

Таблица 3. Наноккомпозитные материалы на основе TX_2 и полимеров.

Состав ^a	Δc , Å	σ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	Ссылки	Состав ^a	Δc , Å	σ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	Ссылки
<i>Полимер — полиэтиленоксид</i>				<i>Полимер — полипропиленгликоль</i>			
$(\text{PEO})_{1.0}\text{MoS}_2$	8.35	0.02	136, 138	$(\text{PPG})_{0.5}\text{MoS}_2$	8.25	0.20	136, 138
$(\text{PEO})_{0.92}\text{MoS}_2$ (см. б)	10.1	0.10	136, 138	<i>Полимер — поливинилпирролидон</i>			
$\text{Li}_{0.12}(\text{PEO})_{1.34}\text{MoS}_2$	8.4	—	139	$(\text{PVP})_{0.76}\text{MoS}_2$	14.95	0.003	136, 138
$\text{Li}_{0.1}(\text{PEO})_{1.0-1.3}\text{MoS}_2$	8.0	—	101	$(\text{PVP})_{0.14}\text{NbSe}_2$	17.7	140	102
$\text{Li}_{0.1}(\text{PEO})_{0.5}\text{MoS}_2$	5.4	0.0005	145	$\text{Li}_{0.2}(\text{PVP})_{0.95}\text{TaS}_2$	25.1	31	103
$\text{Li}_{0.1}(\text{PEO})_{1.0}\text{MoS}_2$	10.2	0.0066	145	$\text{Li}_{0.2}(\text{PVP})_{1.28}(\text{H}_2\text{O})_{0.35}\text{TaS}_2$	24.7	0.5	103
$\text{Li}_{0.09}(\text{PEO})_{1.28}\text{MoS}_2$	8.2	—	144	<i>Полимер — метилцеллюлоза</i>			
$\text{Li}_{0.21}(\text{PEO})_{1.6}\text{MoS}_2$	10.0	0.061	134	$(\text{MCEl})_{0.26}\text{MoS}_2$	14.25	0.0004	136, 138
$\text{Na}_{0.13}(\text{PEO})_{0.8}\text{MoS}_2$	6.4	0.0011	134	<i>Полимер — полиэтиленмин</i>			
$\text{K}_{0.22}(\text{PEO})_{0.3}\text{MoS}_2$	3.3	0.047	134	$(\text{PEI})_{0.83}\text{MoS}_2$	4.05	0.005	136, 138
$\text{Rb}_{0.17}(\text{PEO})_{0.6}\text{MoS}_2$	3.5	0.084	134	$\text{Li}_x(\text{PEI})_{0.82}\text{TaS}_2$	4.0	125	103
$\text{Cs}_{0.45}(\text{PEO})_{1.0}\text{MoS}_2$	10.0	0.0004	134	$\text{Li}_x(\text{PEI})_{3.2}(\text{H}_2\text{O})_{0.56}\text{TaS}_2$	30.8	0.18	103
$\text{K}_{0.1}(\text{PEO})_{0.5}\text{MoS}_2$	4.8	—	140	<i>Полимер — найлон-6</i>			
$\text{K}_{0.1}(\text{PEO})_{1.2}\text{MoS}_2$	9.0	—	140	$(\text{Nylon-6})_{3.6}\text{MoS}_2$	11.35	$< 10^{-6}$	136, 138
$\text{M}_{0.3}(\text{PEO})_{0.8}\text{TiS}_2$ (M = Li, Na)	8.2	—	101	<i>Полимер — полиэтилен</i>			
$\text{Li}_{0.15}(\text{PEO})_{1.14}(\text{H}_2\text{O})_{0.56}(\text{PbS})_{1.18}(\text{TiS}_2)_2$	8.5	—	146	$[(\text{CH}_2)_n]_3\text{MoS}_2$	4.15	$< 10^{-6}$	136, 138
$\text{Li}_{0.25}(\text{PEO})_{1.79}(\text{H}_2\text{O})_{0.88}(\text{PbS})_{1.18}(\text{TiS}_2)_2$	8.4	—	146	<i>Полимер — полианилин</i>			
$\text{Li}_x(\text{PEO})_y\text{MoSe}_2$	7.9	—	101	$(\text{PANI})_{0.35}\text{MoS}_2$	10.4	0.4	135, 136
$(\text{PEO})_{0.94}\text{NbSe}_2$	13.3	250	102	<i>Полимер — полипиррол</i>			
$(\text{PEO})_{0.80}\text{NbSe}_2$ б	12.5	240	102	$(\text{PPY})_{0.24}\text{MoS}_2$	4.5	—	147
$\text{Li}_{0.2}(\text{PEO})_{1.36}\text{TaS}_2$	9.6	19	103	<i>Полимер — полиаллиламин</i>			
$\text{Li}_{0.2}(\text{PEO})_{1.68}\text{TaS}_2$	9.5	3.0	103	См. с	8.65	—	143
$\text{Li}_{0.2}(\text{PEO})_{1.51}(\text{H}_2\text{O})_{0.23}\text{TaS}_2$	9.2	2.2	103				
$\text{Li}_{0.2}(\text{PEO})_{0.75}(\text{H}_2\text{O})_{0.06}\text{TaS}_2$	9.1	17	103				

Примечание. Приняты следующие обозначения: PEO — полиэтиленоксид; PPG — полипропиленгликоль; PVP — поливинилпирролидон; MCEl — метилцеллюлоза; PEI — полиэтиленмин; Nylon-6 — найлон-6; PANI — полианилин; PPY — полипиррол.

^a Состав отражает содержание мономерных звеньев полимера на формульную единицу TX_2 . ^b Использован низкомолекулярный полимер с $M_w < 10\,000$. ^c Пленка, полученная послойным нанесением полимера и MoS_2 .

в интеркаляционном соединении разделения зарядов гость — хозяин, как и в случае молекулярных гостей.

Катионы, находящиеся в межслоевом пространстве дихалькогенида металла, могут образовывать комплексы с полимерами (это особенно характерно для PEO). Ранее, на основе анализа спектров ЯМР ^{23}Na отмечено, что в родственных системах с алюмосиликатами имеют место сильные взаимодействия катион — полимер.¹⁵¹ Подобный вывод сделан и при изучении спектров ЯМР ^7Li и распределения электронной плотности по дифракционным данным в фазах $\text{Li}_x(\text{PEO})_y\text{MoS}_2$,¹⁰³ а также на основании данных ИК-спектроскопии для $\text{Li}_x(\text{PEO})_y(\text{PbS})_{1.18}(\text{TiS}_2)_2$.¹⁴⁶ Комплексообразующие свойства полиэтиленоксида по отношению к щелочным металлам были использованы для направленного получения нанокомпозитов с MoS_2 .¹³⁴ Осаждение проводили из водных растворов PEO и ACl (A — щелочной металл). В составе полученных нанокомпозитов отсутствовал хлор, а относительные количества A и PEO зависели от природы щелочного металла. Толщина слоев, содержащих полимер, также зависит от природы металла. В продуктах реакции она варьирует от 3.3 до $\sim 10 \text{ \AA}$ (см. табл. 3), что, по-видимому, связано с различной геометрией комплексов, образованных металлом и звеньями полимера.

Изучение конформации полиэтиленоксида в нанокомпозите состава $\text{Li}_{0.09}(\text{PEO})_{1.28}\text{MoS}_2$ методом ЯМР ^{13}C не дало однозначного ответа на вопрос об упаковке полимера. Найдено, что $\sim 90\%$ фрагментов $\text{O}—\text{C}—\text{S}—\text{O}$ его цепи находятся в *goin*-конформации, в то время как согласно расчетам в вытянутых полимерных молекулах, вписывающихся в туннели диаметром 8 $\text{ \AA}$, содержание таких фрагментов должно составлять 50 и 100% при хаотичной и упорядоченной спиралеобразной упаковке соответственно (в последнем случае все *goin*-конформеры имеют один знак).¹⁴⁴ Следует отметить, что спиралеобразная упаковка характерна для комплексов $\text{PEO}—\text{ACl}$.¹⁵² Еще одной моделью, учитывающей возможную сольватацию катионов лития атомами кислорода полимера, является образование звеньями полимера плоских циклов, напоминающих краун-эфиры, в которых атомы кислорода обращены внутрь. В этом случае содержание звеньев $\text{O}—\text{C}—\text{S}—\text{O}$ в *goin*-конформациях (знаки которых альтернируют) может достигать 75% или превышать это значение, однако в последнем случае требуется смещение конформационного равновесия фрагментов $\text{C}—\text{O}—\text{C}—\text{S}$ цепи от *trans*-конформеров в сторону *goin*-конформеров.

Во многих работах, посвященных исследованию нанокомпозитов дисульфида молибдена с полимерами, отмечено существенное увеличение их электропроводности (σ) по сравнению с электропроводностью 2H- MoS_2 , которая составляет $\sim 6 \cdot 10^{-6}$ (см.¹³⁴) или $2 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (см.¹⁴⁵). Несмотря на различия значений σ (см., например, в табл. 3 соединения с PEO), это увеличение надежно зарегистрировано для нанокомпозитов как с проводящими полимерами типа PANI, так и с непроводящими, например с PEO. Исключения составляют соединения с нейлоном и полиэтиленом, для которых повышения проводимости не наблюдали. Электропроводность композитов незначительно увеличивается с ростом температуры, а при 50–300 K эти материалы проявляют парамагнетизм Паули,^{136, 138} что позволяет отнести их к полуметаллам. Увеличение электронной проводимости в нанокомпозитах на основе MoS_2 обычно связывают со структурной перестройкой слоев исходного MoS_2 (и соответственным изменением типа электронной структуры) от 2H (полупроводник) к 1T (полуметалл) в процессе диспергирования. В ряде случаев установлено, что проводимость соединений постепенно понижается при старении или прогреве при 100–200°C,^{136, 138} что интерпретируют как постепенный обратный переход структуры 1T $\rightarrow$ 2H, который ранее

наблюдали³¹ для чистого 1T- MoS_2 . Однако следует отметить, что в присутствии полимерного гостя и(или) при наличии заряда на слоях матрицы 1T-модификация, по-видимому, стабилизируется. На это указывает более высокая температура (до 177°C) перехода к 2H-структуре (который проявляется в виде экзотермического эффекта на кривых дифференциально-термического анализа) у нанокомпозитов по сравнению с температурой такого же перехода у чистого 1T- MoS_2 (94°C).¹³⁸

Проводимость нанокомпозитов с полимерами на основе дихалькогенидов металлов подгруппы VB заметно выше, чем у их аналогов на основе MoS_2 , однако (в отличие от последних) она ниже проводимости соответствующих неинтеркалированных TX_2 , как и следовало ожидать на основании зонной структуры.

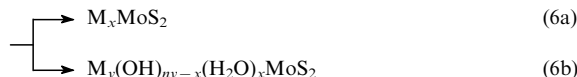
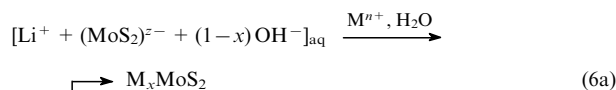
Рассматриваемые нанокомпозиты помимо электронной (σ_e) могут обладать и ионной (σ_i) проводимостью. В работе¹⁴⁵ показано, что ионная проводимость $\text{Li}_{0.1}(\text{PEO})\text{MoS}_2$ составляет $\sim 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а $\sigma_e/\sigma_i \approx 10^3$. Очевидно, что ионная проводимость этого соединения обусловлена подвижностью ионов лития, которая значительно выше в нанокомпозитах, чем в Li_xMoS_2 . Так, при 25°C коэффициент диффузии лития в $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2$ равен $4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, тогда как в $\text{Li}_{0.1}(\text{PEO})\text{MoS}_2$ и $\text{Li}_{0.1}(\text{PEO})_{0.5}\text{MoS}_2$ он достигает $5 \cdot 10^{-12}$ и $10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно.¹⁴⁵

При температурах 14–15 K для нанокомпозитов на основе MoS_2 наблюдается переход металл — изолятор,¹³⁸ а соединения на основе NbSe_2 и TaS_2 при криогенных температурах проявляют сверхпроводимость.^{102, 103} Наиболее высокая температура перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 7.1 \text{ K}$, практически равная T_c неинтеркалированной матрицы (7.2 K (см.³)), найдена для $(\text{PVP})_{0.14}\text{NbSe}_2$.¹⁰² В случае нанокомпозитов TaS_2 с PEO, PVP и PEI наблюдалось увеличение T_c (до 2.5–2.9 K) по сравнению с T_c исходного 2H- TaS_2 (0.8 K).¹⁰³

3. Соединения с металлами и гидроксидами металлов

Уже в первых работах, описывающих поведение диспергированных TX_2 , отмечено образование осадков при добавлении к монослоевым дисперсиям солей металлов. Так, Лерф и Шольхорн⁶⁶ указали на осаждение соединений неуставленного строения при действии солей лантана на дисперсию TiS_2 в *N*-метилформамиде. Осаждение порошкообразных соединений при действии на водные монослоевые дисперсии MoS_2 солей различных металлов (Al, In, Ni, Co, Ce, Sr, Cd, Zr, Zn, Pb) наблюдали авторы работы¹⁵³. По их мнению, это были «соединения включения», содержащие гидроксиды металлов, распределенные в матрице MoS_2 .

Однако более поздние исследования реакционной способности дисульфида молибдена, диспергированного в воде, показали, что природа образующихся соединений может быть различной: она определяется природой катионов металла, участвующих во взаимодействии, и условиями реакции. Если в растворе присутствуют катионы щелочных металлов, то из монослоевых дисперсий осаждаются соответствующие слоистые сольваты $\text{A}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$ ($\text{A} = \text{Li}$, $x = 0.12$; $\text{A} = \text{K}$, $x = 0.2$), которые также образуются при обмене интеркалированных органических катионов на катионы A^+ (см.¹¹⁵). В присутствии катионов металлов M, обладающих способностью к образованию координационных связей с атомами серы слоев MoS_2 , в водных монослоевых дисперсиях возможны два направления реакции.¹⁵⁴ Одно приводит к образованию соединений типа описанных выше тройных сульфидов молибдена M_xMoS_2 , другое ведет к заполнению межслоевого пространства гидроксо соединениями металлов



Очевидно, что тип образующегося соединения определяется склонностью катионов металлов к образованию сульфидных производных с MoS_2 или оксо(гидроксо)производных в водной среде. Термодинамические характеристики сульфидных макроанионов $(\text{MoS}_2)^{x-}$, в частности, константы устойчивости их комплексов, неизвестны, зато хорошо известны характеристики бинарных сульфидов металлов. Поэтому составы образующихся интеркаляционных соединений для большой серии катионов металлов были сопоставлены с разностью показателей произведения растворимости (pK_{sp}) сульфидных MS_y и гидроксидных $\text{M}(\text{OH})_n$ соединений соответствующих металлов.¹⁵⁴ Было отмечено, что если $K_{\text{sp}}[\text{MS}]$ и $K_{\text{sp}}[\text{M}(\text{OH})_2]$ различаются только на 2–4 порядка (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}), то образуются соединения, в которых слои $\text{S} - \text{Mo} - \text{S}$ чередуются с гидроксидоподобными слоями $\text{M}(\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x^{x+}$ (см. уравнение (6b)). Катионы, для которых $K_{\text{sp}}[\text{MS}] - K_{\text{sp}}[\text{M}(\text{OH})_2] \approx 10^{11} - 10^{14}$ (Pb^{2+} , Cd^{2+}), проявляют сильную тенденцию к образованию координационных связей с атомами серы MoS_2 , но могут быть интеркалированы и в виде гидроксосоединений при повышении pH. И только в том случае, когда указанная разность превышает 16 порядков, реакция образования тройных сульфидов в монослоевых дисперсиях (6a) доминирует.

а. Фазы, интеркалированные гидроксосоединениями металлов

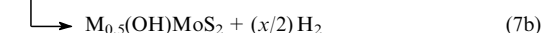
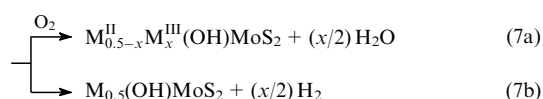
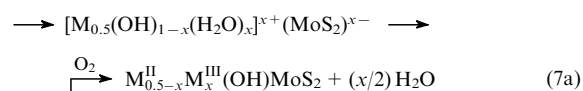
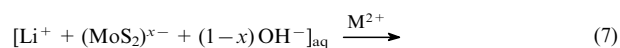
При осаждении водных монослоевых дисперсий MoS_2 в присутствии гидратированных катионов редкоземельных элементов (La^{3+} , Er^{3+} , Th^{4+} (см.¹⁵⁵)) или 3d-металлов межслоевое пространство заполняют аква(гидроксо)соединения.^{153, 155} Свежеосажденные соединения с РЗЭ обладают выраженным слоистым строением и характеризуются большим увеличением межслоевых расстояний (например, Δc в случае Er^{3+} достигает 9.8 Å), однако в течение нескольких часов происходит аморфизация таких соединений.¹⁵⁵ По-видимому, это объясняется склонностью интеркалируемых катионов образовывать соединения с большим (до 8–12) и переменным содержанием в их гидратной оболочке молекул воды, потеря которых при старении и вызывает аморфизацию.

Параметры слоистой структуры соединений MoS_2 с катионами 3d-металлов остаются неизменными при комнатной температуре в течение длительного времени. В этом случае состав (атомное отношение $\text{M}:\text{O}$, определенное методом EELS¹¹⁶) и локальная структура образующихся в межслоевом пространстве соединений (межатомные расстояния $\text{M}-\text{O}$, $\text{M}\cdots\text{M}$, определенные методом EXAFS для соединений с Mn, Co, Ni (см.^{64, 156–158})) близки к составу и структуре гидроксидов соответствующих металлов $\text{M}(\text{OH})_2$. Как известно, такие гидроксиды сами имеют слоистую гексагональную структуру, в которой атомы металла расположены в октаэдрических пустотах между двумя плотноупакованными слоями гидроксид-ионов (что соответствует политутипу 1Т в классификации дихалькогенидов переходных металлов).¹⁵⁹ Для ряда кристаллических гидроксидов 3d-металлов (Mn, Fe, Co, Ni) параметры a гексагональных решеток, определяющие расстояния $\text{M}\cdots\text{M}$ и анион–анион в слое, близки (несовпадение в пределах нескольких процентов) к тому же структурному параметру MoS_2 (табл. 4). Сорамерность решеток двух веществ разной природы, очевидно, способствует формированию в монослоевой дисперсии

Таблица 4. Структурные параметры (Å) интеркаляционных соединений $[\text{M}(\text{OH})_2]_{1/2}\text{MoS}_2$ и соответствующих дигидроксидов металлов $\text{M}(\text{OH})_2$, определенные методами порошковой дифрактометрии и EXAFS.¹⁵⁸

M	$[\text{M}(\text{OH})_2]_{1/2}\text{MoS}_2$				$\text{M}(\text{OH})_2$		
	c	Δc	$r_{\text{M}-\text{O}}$	$r_{\text{M}\cdots\text{M}}$	c	$r_{\text{M}-\text{O}}$	$r_{\text{M}\cdots\text{M}}$
Mn	11.3	5.1	2.20	3.29	4.68	2.23	3.33
Co	11.3	5.1	2.08	3.15	4.64	2.10	3.18
Ni	11.5	5.3	2.06	3.11	4.60	2.07	3.14

структуры с чередующимися металлосульфидными и металлогидроксидными слоями (рис. 9).



Можно предположить, что при образовании соединений с 3d-металлами на поверхности монослоев MoS_2^{x-} в растворе вначале формируются протяженные двумерные аква-гидроксокластеры $[\text{M}_{0.5}(\text{OH})_{1-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{x+}(\text{MoS}_2)^{x-}$ (реакция (7)), компенсирующие отрицательный заряд дисульфидного монослоя. При осаждении и в процессе старения структура таких интеркалированных кластеров трансформируется в термодинамически более устойчивую структуру чистого гидроксида металла с заменой молекул воды в его составе на ионы OH^- . Подобный переход может происходить при окислении части ионов $\text{M}(\text{II})$ в слое гостя кислородом с образованием смешанного гидроксида $\text{M}(\text{II},\text{III})(\text{OH})_2$ (реакция (7a)), а также и при восстановлении молекул воды избыточными электронами слоя матрицы с выделением молекулярного водорода (реакция (7b)).¹³⁰

Очевидно, что направлению (7a) благоприятствуют способность ионов металла переходить в состояние с более высокой степенью окисления. Методами мёссбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и электронной микроскопии

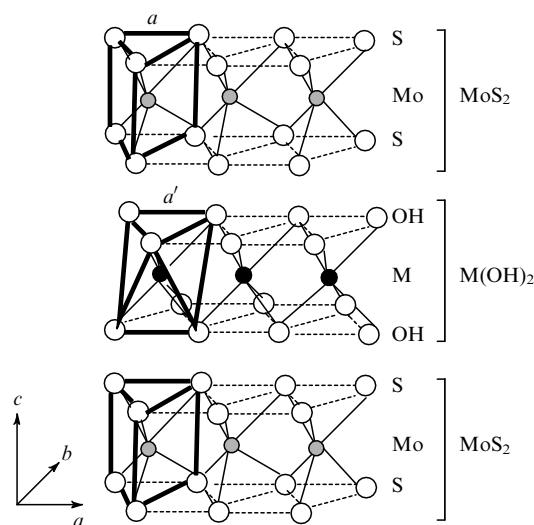


Рис. 9. Альтернирование монослоев MoS_2 и $\text{M}(\text{OH})_2$ в слоистом соединении.

было показано, что по этому направлению протекает реакция монослойовой дисперсии с $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, и продукт содержит $\text{Fe}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{III})$ в кислородном окружении.¹¹⁶ Температурная зависимость мёсбауэровских спектров для соединения с железом показывает, что магнитное упорядочение происходит одновременно в обеих формах железа в узком температурном интервале (~ 10 K), это свидетельствует о присутствии обеих форм железа в одной структуре. Характер перехода указывает на малый размер магнитных доменов и узкое распределение их по размерам. На образование двумя формами железа совместной структуры указывает также наличие между ними быстрого термически активируемого электронного обмена, приводящего к возникновению (при 300–380 K) состояния железа с промежуточными мёсбауэровскими параметрами.^{160, 161}

Направление (7b) реализуется в случае соединений $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$. Измерения магнитных характеристик продуктов осаждения указывают на присутствие ионов Co^{2+} ($\mu = 5.2$ μB) и Ni^{2+} ($\mu = 3.2$ μB) в октаэдрическом окружении, характерном для гидроксидов соответствующих металлов,¹⁶² а межатомные расстояния в интеркалированном слое, как отмечалось выше, согласуются с расстояниями в $\text{M}(\text{OH})_2$. Полное замещение H_2O на OH^- , по-видимому, происходит в течение длительного времени, поэтому слой MoS_2 в интеркаляционном соединении продолжает нести частичный отрицательный заряд. С этим согласуется факт длительного сохранения характерных искажений слоя матрицы (набора неэквивалентных расстояний $\text{Mo}-\text{Mo}$ ^{64, 157, 158} и сверхструктуры в плоскости слоев¹⁶³) в данных соединениях.

б. Фазы, интеркалированные металлами

Соединения состава M_xMoS_2 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Pd}, \text{Pb}$), при образовании которых монослой $(\text{MoS}_2)^{x-}$ выступают в роли полисульфидных макролигандов, были получены при осаждении монослойовых дисперсий MoS_2 в присутствии катионов указанных металлов.^{154, 164–166} Судя по расстояниям $\text{M}-\text{S}$, атомы интеркалированного металла образуют прямые ковалентные или ионно-ковалентные связи с атомами серы монослоев матрицы (данные EXAFS^{154, 165, 166}). Интересно, что эти соединения не имеют прямых аналогов среди описанных в литературе тройных сульфидов молибдена, полученных высокотемпературным синтезом, поскольку среди последних слой $\text{S}-\text{Mo}-\text{S}$ присутствует

только в структуре соединений с 3d-металлами ($\text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$ (см.^{83–89})), другие металлы (например, Ga, Al (см.¹⁶⁷)) образуют соединения со структурой шпинели.

Заряженные монослои дисульфида молибдена в дисперсиях проявляют восстановительные свойства по отношению к катионам с положительными окислительно-восстановительными потенциалами.¹⁵⁴ Так, в случае Ag^{2+} , Pd^{2+} и Hg^{2+} , наряду с фазами M_xMoS_2 , получали продукты восстановления катионов этих металлов ($\text{Ag}(0)$, $\text{Pd}(0)$, Hg_2^{2+}).^{154, 165, 166} В случае же использования Cu^{2+} восстановленные до Cu^+ катионы встраивались в образующееся слоистое соединение, поэтому все атомы меди в полученном $\text{Cu}_{0.35}\text{MoS}_2$ находились в состоянии окисления $+1$.¹⁶⁵ Экспериментальные данные показывают, что монослой $(\text{MoS}_2)^{x-}$ способен восстанавливать катионы металлов, если заряд x на слое превышает некоторую пороговую величину. Максимальный заряд слоя, равный 1e на 1 атом Mo в LiMoS_2 , уменьшается при диспергировании (сопровождающемся выделением водорода) и последующем старении дисперсий, что приводит к постепенному снижению восстановительной способности монослоев $(\text{MoS}_2)^{x-}$. Состав соединения $\text{Cu}_{0.35}\text{MoS}_2$, образующегося при действии на монослойовую дисперсию MoS_2 ионов Cu^{2+} , показывает, что в свежеприготовленных дисперсиях этот заряд может достигать $\sim 0.7\text{e}$ на 1 атом Mo , а при его снижении до $\sim 0.35\text{e}$ на 1 атом Mo монослой перестает восстанавливать ионы Cu^{2+} (см.¹⁶⁵).

Структурные параметры фаз M_xMoS_2 приведены в табл. 5. Видно, что увеличение межслоевого расстояния при введении атомов различных металлов в матрицу дисульфида молибдена невелико, однако оно растет с увеличением размеров катионов гостя. Заметим, что сопоставляя Δc для этих соединений и радиусы интеркалированных катионов с размерами пустот между атомами серы в межслоевом пространстве (октаэдрических с радиусом ~ 0.7 Å и тетраэдрических с радиусом ~ 0.4 Å), нельзя однозначно определить тип занимаемых пустот, так как сама матрица MoS_2 может существенно искажаться и изменять «толщину» слоев. Например, в кристаллическом $\text{Co}_{0.5}\text{MoS}_2$ (полученном высокотемпературным синтезом) координационное окружение молибдена атомами серы в слоях октаэдрическое, и межслоевое расстояние составляет 5.72 Å,⁸⁷ т.е. толщина слоев $\text{S}-\text{Mo}-\text{S}$ в этом соединении на ~ 0.5 Å меньше, чем в неинтеркалированном $2\text{H}-\text{MoS}_2$ с атомами молибдена в тригонально-призматическом окружении.

Таблица 5. Межслоевые расстояния (c), увеличение межслоевых расстояний по сравнению с таковыми в исходном MoS_2 (Δc) и параметры ближайшего окружения атомов-гостей M в тройных сульфидах M_xMoS_2 , полученных из монослойовых дисперсий.

Соединение	c , Å	Δc , Å	Радиус катиона M^{n+} (по Шеннону) при указанном к.ч.			$N_{\text{M}-\text{S}}$	$r_{\text{M}-\text{S}}$, Å	Координационный полиэдр для M	Ссылки
			r , Å	n	к.ч.				
$\text{Cu}_{0.35}\text{MoS}_2$	6.25	0.1	0.60	1+	4	3.1	2.29	Тетраэдр	165
$\text{Pd}_{0.45}\text{MoS}_2$	6.2	0.05	0.64	2+	4	2.6 ^a	2.33	»	154
(60% $\text{Pd}_{0.25}\text{MoS}_2$ + 40% Pd)									
$\text{Hg}_{0.20}\text{MoS}_2$	6.3	0.15	0.69	2+	2	1.1	2.37	Сильно искаженный октаэдр	154
$\text{Hg}_{0.02}\text{MoS}_2$	—	—	—	—	—	1.9	2.38	То же	166
$\text{Hg}_{0.32}\text{MoS}_2$	—	—	—	—	—	1.5	2.37	»	166
$\text{Cd}_{0.20}\text{MoS}_2$	6.55	0.4	0.78	2+	4	4.0	2.55	Тетраэдр	154
$\text{Ag}_{0.86}\text{MoS}_2$	7.0	0.85	1.00	1+	4	1.0 ^a	2.40	Сильно искаженный тетраэдр	154
(95% $\text{Ag}_{0.82}\text{MoS}_2$ + 5% Ag)									
$\text{Ag}_{0.61}\text{MoS}_2$	—	—	—	—	—	1.6	2.43	То же	166
$\text{Pb}_{0.18}\text{MoS}_2$	7.1	0.95	1.19	2+	6	5.7	2.87	Октаэдр	154

^a Значение $N_{\text{M}-\text{S}}$ в пересчете на фазу чистого тройного сульфида.

Для установления типа координационного окружения интеркалированных металлов были использованы данные EXAFS.^{154, 165, 166} Как и в соединениях TX_2 с металлами, синтезированных высокотемпературным синтезом, тип координации атомов гостей М атомами серы в соединениях M_xMoS_2 , полученных из монослоевых дисперсий, определяется, прежде всего, предпочтительными координационными полиэдрами М. Так, ионы Pb^{2+} занимают октаэдрические вакансии, тогда как ионы Cd^{2+} , Pd^{2+} , Cu^+ и Ag^+ имеют тетраэдрическое окружение, неискаженное в случае кадмия и искаженное в разной степени в случае палладия, меди и серебра. Для двух последних металлов на основании экспериментальных данных и сопоставления со структурами родственных сульфидных соединений предполагается смещение их атомов к одной из вершин внутри тетраэдрической пустоты. Наибольшее искажение координационного полиэдра в межслоевом пространстве M_xMoS_2 , по-видимому, характерно для соединений ртути, поскольку занимаемая базовая октаэдрическая пустота сильно деформируется, при этом реализуется наиболее характерная для Hg(II) координация с атомами S, близкая к линейной.

Данные метода EXAFS на K -крае Mo,^{154, 165, 166} а в ряде случаев также методов дифрактометрии и электронной дифракции¹⁶⁵ показали, что слоистая матрица в сульфидах M_xMoS_2 , полученных из монослоевых дисперсий, искажена вследствие образования связей Mo—Mo. В то же время, благодаря ковалентному связыванию гость—матрица, эти соединения отличаются максимальной структурной упорядоченностью среди интеркаляционных соединений, полученных из монослоевых дисперсий. В частности, как следует из рентгенографических данных,¹⁶⁸ для соединений меди и серебра характерны трехмерные корреляции при наложении слоев матрицы (упаковка не является турбостратной) на расстояниях 50–70 Å.

VI. Структурные превращения дихалькогенидных матриц при монослоевом диспергировании

Изучение атомного строения слоев TX_2 в дисперсиях и в осажденных из них слоистых материалах — нетривиальная задача, поскольку объектами исследования служат слоистые наноструктурированные частицы, в ряде случаев термодинамически метастабильные, с отсутствием дальнего порядка и с сильной анизотропией межатомных взаимодействий. Информация, полученная для них методом порошковой рентгеновской дифракции, ограничена (даже в случае осажденных соединений), так как дифракция носит в значительной степени двумерный характер из-за турбостратной упаковки слоев и не дает полной информации о строении элементарной ячейки. Поэтому для исследования структуры этих материалов необходимо применение ряда инструментальных и расчетных методов. Большинство таких исследований проводили с материалами на основе дисульфидов молибдена и вольфрама ввиду перспективности их практического использования, а также в связи с необычными структурными переходами, обнаруженными в их квазидвумерных слоях.

Отличия атомной структуры слоев MoS_2 и WS_2 в монослоевых дисперсиях и в осажденных из них продуктах от структуры наиболее устойчивых 2H-модификаций неоднократно фиксировали физическими методами, в первую очередь методом XAFS,^{64, 109, 154, 157, 158} а также методами рентгеновской и электронной дифракции.^{109, 163, 165, 169} Главной особенностью ближнего порядка в образующихся слоистых соединениях является перераспределение расстояний $\text{T}\cdots\text{T}$. В случае соединений MoS_2 в спектрах EXAFS наблюдали три неэквивалентных расстояния $\text{Mo}\cdots\text{Mo}$ (~ 2.8 , ~ 3.2 и ~ 3.8 Å) вместо одного (3.16 Å) расстояния в 2H- MoS_2 .

Кратчайший контакт Mo—Mo в модифицированном слое отвечает образованию химической связи металл—металл.

В настоящее время считается, что атомы Mo(W) в слоистых соединениях, полученных из дисперсий, имеют не тригонально-призматическое (как в 2H- MoS_2 и 2H- WS_2), а октаэдрическое координационное окружение. Хотя это предположение до сих пор не подтверждено экспериментально, оно представляется вполне вероятным, учитывая частичное сохранение отрицательного заряда на слое TS_2 , стабилизирующего октаэдрическую координацию T, во всей цепочке превращений $\text{LiTS}_2 \rightarrow \text{дисперсия} \rightarrow \text{осажденное слоистое соединение}$. Уже первые расчеты зонной структуры 2H- MoS_2 , проведенные в начале 1970-х годов,¹² показали, что при добавлении ~ 1 е на 1 атом Mo в зону проводимости, образующую преимущественно 4d-орбиталями молибдена, октаэдрическая координация атомов молибдена становится более энергетически выгодной. Таким образом, по крайней мере часть атомов в заряженном слое $(\text{TS}_2)^{x-}$ должна находиться в октаэдрическом окружении. Косвенные данные в пользу октаэдрической координации молибдена в LiMoS_2 приведены в работе⁵⁷. Кроме того, такая координация надежно установлена методом рентгеноструктурного анализа (PCA) монокристаллов для тройных сульфидов $\text{M}_{0.5}\text{MoS}_2$, полученных высокотемпературным синтезом.^{83–88} В этих слоистых производных дисульфида молибдена, как и в LiMoS_2 , формальная степень окисления молибдена равна +3. Все структурные модели для LiMoS_2 и материалов, полученных из дисперсий, строили на основе октаэдрической координации атомов молибдена, постулированной для метастабильной модификации 1T- MoS_2 .³¹

Расчеты расширенным методом Хюккеля (PMX) в приближении жестких зон показали,¹⁷⁰ что поверхность Ферми для слоистых систем с октаэдрической координацией центрального атома в электронной конфигурации d^2 или d^3 характеризуется «вложенностью».† В таких соединениях подрешетки атомов металла нестабильны, они искажаются с образованием волн зарядовой плотности, снимающих эту симметрию. Образование волн зарядовой плотности в некотором отношении аналогично ян-теллеровским искажениям в молекулярных системах,¹⁷¹ а аналогом расщепления частично заполненных вырожденных орбиталей, приводящего к понижению общей энергии системы, в случае бесконечного квазидвумерного слоя является расщепление частично заполненной d -подзоны атомов металла и появление энергетической щели между полностью заполненной валентной зоной и зоной проводимости. В результате искажений наиболее вероятно образование треугольных кластеров и бесконечных зигзагообразных цепочек, состоящих из атомов металла.^{13, 170, 171}

Расчет структуры LiMoS_2 методом DFT FLAPW (Density Functional Theory, Full-Potential Linearised Augmented Plane Wave) с оптимизацией геометрии показал,¹⁷² что образование сверхструктуры $2a \times 2a$ (зигзагообразных цепочек, образованных ромбовидными кластерами из атомов молибдена) приводит к понижению энергии системы. Полученные результаты — длины укороченных и удлинённых (по сравнению с длинами в исходном 2H- MoS_2) связей Mo—Mo — в оптимизированной структуре LiMoS_2 согласуются с результатами метода EXAFS на K -крае Mo.³⁹ Этот же тип упорядочения присутствует в структуре LiMoS_2 , модель которой построена на основании анализа функции РРА по рентгенодифракционным данным (рис. 10,а).⁶⁵ Согласно этой модели, структура в целом характеризуется триклинной симметрией ($a = 6.963$, $b = 6.386$, $c = 6.25$ Å, $\alpha = 88.60^\circ$, $\beta = 89.07^\circ$, $\gamma = 120.06^\circ$; пр. гр. $P\bar{1}$).

† Участки поверхности Ферми, совмещаемые друг с другом параллельным переносом в пространстве квазимпульсов электронов.

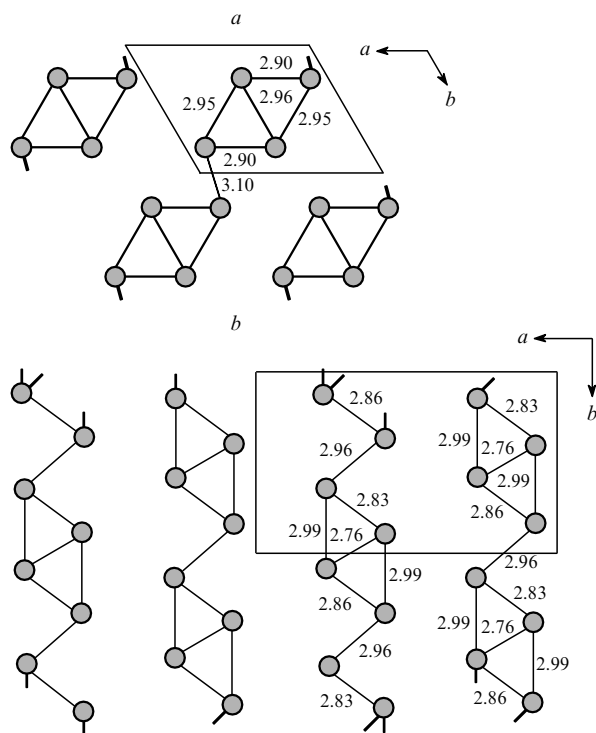


Рис. 10. Схема образования атомами молибдена цепочек в плоскости ab в LiMoS_2 (a)⁶⁵ и $\text{Co}_{0.5}\text{MoS}_2$ (b).⁸⁷ Числа — значения (в Å) межатомных расстояний, укороченных по сравнению с расстояниями в 2H-MoS_2 .

По данным РСА кластеры из атомов молибдена присутствуют и в его тройных сульфидах, полученных высокотемпературным синтезом.⁸⁷ Так, в $\text{Co}_{0.5}\text{MoS}_2$, содержащем четыре симметрически независимых атома молибдена в элементарной ячейке, имеются зигзагообразные цепочки с прямыми связями Mo-Mo (рис. 10, b). Кристаллическая решетка $\text{Co}_{0.5}\text{MoS}_2$ с учетом наложения слоев относится к гранецентрированной моноклинной сингонии (пр. гр. C_s , $Z = 4$, $a = 11.793$, $b = 6.548$, $c = 12.680$ Å; $\beta = 115.5^\circ$), а ее

параметры связаны с параметрами гексагональной ячейки 2H-MoS_2 (a_0 , c_0) соотношениями $a \approx 2\sqrt{3}a_0$ и $b \approx 2a_0$, $c\sin\beta \approx c_0$. Таким образом, смещения атомов молибдена в $\text{Co}_{0.5}\text{MoS}_2$ относительно их позиций в слое 2H-MoS_2 тоже могут быть приблизительно описаны как сверхструктура $2a \times 2a$.

На основании изучения самих монослоевых дисперсий MoS_2 методами EXAFS и рентгеновской дифрактометрии было предположено, что атомы молибдена в монослоях смещены со своих позиций в гексагональной структуре $a \times a$ и образуют ромбы (рис. 11, a, b), что должно приводить к двум расстояниям Mo-Mo (2.8 и 3.8 Å) и удвоению параметров ячейки в слое до $2a \times 2a$.^{107, 109} Лучше всего удовлетворяют экспериментальным данным такая модель при смещении атома молибдена на 0.45 Å вдоль оси a элементарной ячейки ($a = 3.27$ Å). Перераспределение расстояний Mo-Mo и сверхструктуру $2a \times 2a$ наблюдали также в слоистых соединениях MoS_2 , интеркалированных гидроксидами металлов^{157, 158} и металлами (Cu, Ag),¹⁶⁵ полученных из дисперсий. В последнем случае при сопоставлении данных методов рентгеновской и электронной дифракции найдено, что сверхструктура $2a \times 2a$ характерна для большинства частиц образца, однако присутствовал и иной тип сверхструктуры, а именно $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$. Подобный тип упорядочения, также обнаруженный методами сканирующей туннельной микроскопии и электронной дифракции в 1T-MoS_2 (продукте окисления слоистых сольватов $\text{K}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$ (см.^{32, 33})), может быть описан как результат тримеризации атомов молибдена с образованием треугольных кластеров (рис. 11, c).

На основании данных EXAFS и электронной дифракции для осажденной дисперсии MoS_2 в работе⁶⁴ предложен другой вариант кластерного упорядочения атомов молибдена (рис. 11, d). В такой модели предполагается смещение атомов молибдена в слое 2H-MoS_2 на ~ 0.5 Å в плоскости ab с образованием тригональной ячейки (пр. гр. $P3$, $a = 6.5$ Å), содержащей соответственно 2 и 4 независимых атома молибдена и серы. Таким образом, данный тип упорядочения атомов молибдена можно рассматривать как производный от сверхструктуры $2a \times 2a$ в гексагональной ячейке. Следует отметить, что в рассмотренных выше моделях предполагается наличие только двух расстояний M-M в слоях матрицы — короткого и длинного (2.8 и 3.8 Å в производных

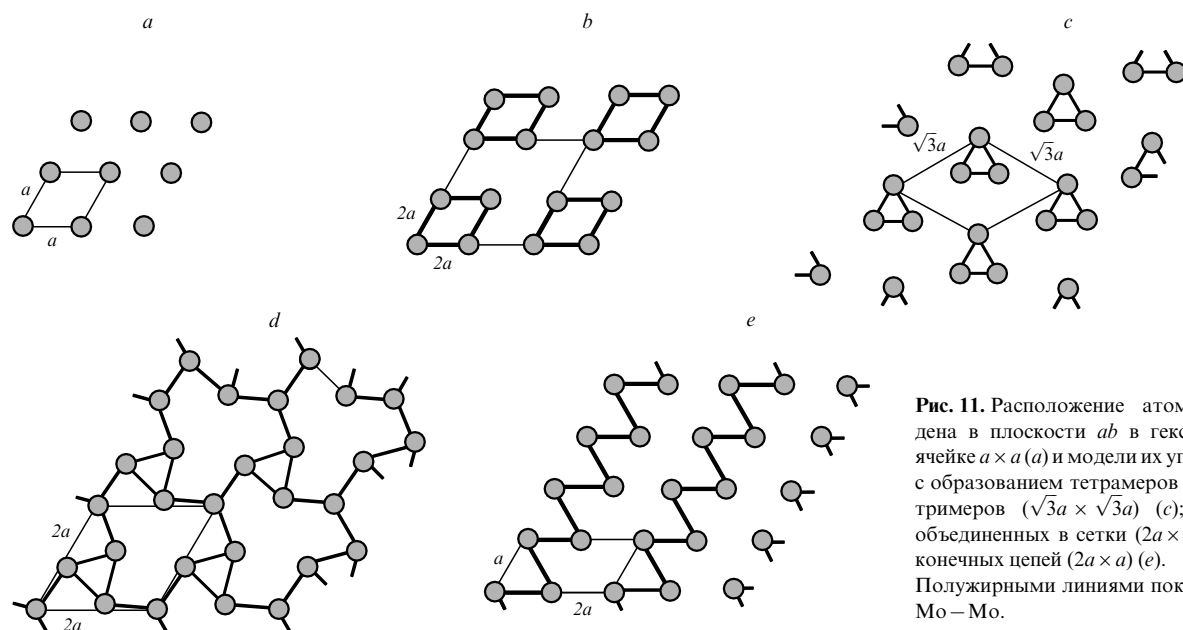


Рис. 11. Расположение атомов молибдена в плоскости ab в гексагональной ячейке $a \times a$ (a) и модели их упорядочения с образованием тетрамеров ($2a \times 2a$) (b); тримеров ($\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$) (c); тримеров, объединенных в сетки ($2a \times 2a$) (d); бесконечных цепей ($2a \times a$) (e). Полу жирными линиями показаны связи Mo-Mo .

MoS₂) — и не подразумевается промежуточного расстояния ($\sim 3.2 \text{ \AA}$), которое обычно фиксируют методом EXAFS в продуктах, осажденных из дисперсий. Это может быть связано как с неомогенностью наноматериалов, в которых присутствуют искаженные и неискаженные фрагменты слоев,⁶⁴ так и с неадекватностью структурных моделей.

На основании данных, полученных методом сканирующей туннельной микроскопии,^{111,173} для осажденных из дисперсий пленок MoS₂ предложена менее симметричная модель упорядочения атомов, которая включает образование бесконечных цепей (рис. 11,е). Этот тип упорядочения можно описать, используя периоды трансляций $2a$ и a вдоль осей a и b исходной гексагональной структуры или в плоскости ab орторомбической ячейки с параметрами $\sqrt{3}a \times a$ (a — параметр исходной гексагональной ячейки). Следует отметить, что сверхструктура подобного типа была также найдена методами сканирующей туннельной микроскопии и электронной микродифракции в слоистых сольватах с калием $K_x(H_2O)_yMoS_2$ при $0 < x < 0.3$.^{32,33} На основе анализа электронограмм авторы работы¹⁶⁹ предложили аналогичный тип упорядочения для осажденных MoS₂ и WS₂. В последнем случае симметрию слоя описали двумерной группой pg с параметрами ячейки (для MoS₂) $a = 5.47$, $b = 3.16 \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$. Это соответствует кратчайшему расстоянию Mo—Mo, равному $2.92 \text{ \AA}$, что на $\sim 0.1 \text{ \AA}$ больше расстояния, определенного из спектров EXAFS. В электронограммах многослойных частиц исследованных материалов авторы той же работы¹⁶⁹ часто наблюдали гексагональную сверхструктуру $2a \times 2a$, которая может возникать в результате наложения трех орторомбических структур $\sqrt{3}a \times a$, повернутых друг относительно друга на 120° .

Можно заметить, что в рассмотренных выше моделях учитываются только смещения атомов в плоскости ab . Между тем есть надежно установленные структуры дихалькогенидов металлов, в которых модуляции волн зарядовой плотности приводят к гофрировке слоев TX₂. Примером может служить структура диселенида рения¹⁷⁴ с сильным искажением 1Т-полиморфа и гофрированными слоями (пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 6.72$, $b = 6.60$, $c = 6.73 \text{ \AA}$, $\alpha = 104.9^\circ$, $\beta = 91.8^\circ$, $\gamma = 118.9^\circ$). Среднее отклонение атомов рения от плоскости слоя составляет $\sim 0.1 \text{ \AA}$. Атомы рения имеют сильно искаженное октаэдрическое окружение, состоящее из атомов селена (межатомные расстояния Re—Se лежат в интервале $2.35\text{--}2.66 \text{ \AA}$), и образуют вдоль оси b зигзагообразные цепочки из неправильных ромбов Re₄ со связями Re—Re. Мотив «кластерообразования» в ReSe₂ близок к мотиву, предложенному для LiMoS₂ на основе расчетов и данных РРА,^{65,172} хотя в последнем случае слой MoS₂ плоский.

Другой тип упорядочения структур с гофрированными слоями найден для WTe₂,¹⁷⁵ в котором атомы вольфрама также находятся в сильно искаженном октаэдрическом окружении и образуют бесконечные цепочки (рис. 12,а,б). Используя модель с подобным гофрированным слоем и комбинируя данные дифрактометрии и EXAFS, авторы работы¹⁰⁶ нашли, что параметр гофрировки такого слоя (h на рис. 12,с) для монослоевых дисперсий MoS₂, MoSe₂ и WS₂ составляет соответственно 0.46 , 0.45 и $0.09 \text{ \AA}$. Интересно, что при осаждении MoSe₂ из дисперсии в слоях сохраняются цепочки атомов, однако гофрировка слоя исчезает.

Фактически тот же тип цепочек (структурный мотив WTe₂), но в плоском варианте, ранее был использован для описания строения осажденного WS₂ авторами статьи¹⁷⁶, исходившими из анализа его функции РРА. Структура была охарактеризована как моноклинная (пр. гр. $P112_1$, $a = 3.27$, $b = 5.71$, $c = 12.31 \text{ \AA}$, $\gamma = 88.48^\circ$). Важно, что с помощью данной модели можно объяснить наличие всех трех расстояний металл—металл в искаженном слое.

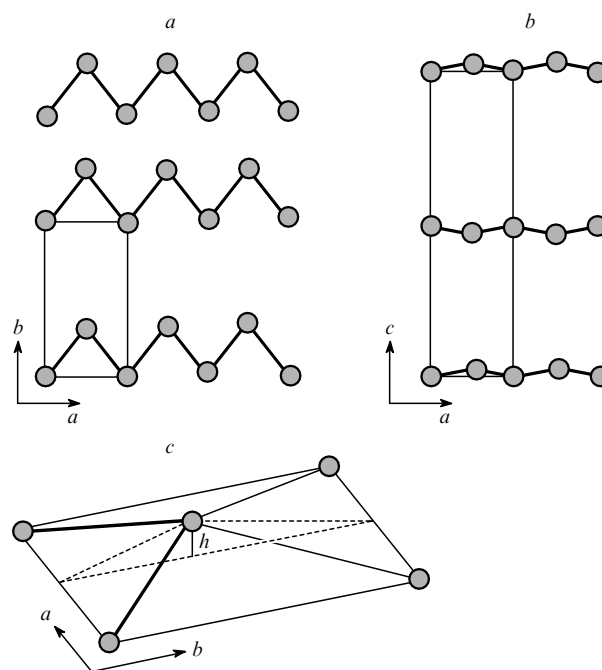


Рис. 12. Проекция на плоскость ab (а), ac (б) и определение параметра гофрирования h (с) для гофрированного по типу WTe₂ слоя атомов Т.¹⁰⁶

Таким образом, внутрислойная структура дихалькогенидных матриц на основе молибдена и вольфрама, подвергнутых монослоевому диспергированию, модулирована регулярными искажениями с образованием прямых связей металл—металл, и эти модуляции распространяются, по крайней мере, на десятки ангстрем. Интересно, что электронное взаимодействие исходных матриц MoS₂ и MoSe₂ с примесными атомами на их поверхности также приводит к модулированию их структуры, однако в данном случае оно носит локальный характер и не распространяется дальше одного расстояния Mo—Mo.¹⁷⁷ Заметим, что различные варианты сверхструктур, предложенные разными исследователями, могут отражать действительные различия геометрии слоя в разных соединениях и даже в разных частичках одного материала. Видоизменение структуры слоя в зависимости от заряда, сохранившегося на нем после образования интеркаляционного соединения (а в случае осаждения неинтеркалированных дихалькогенидов TX₂ — от времени старения), представляется вполне вероятным. На это указывают, например, данные о разной геометрии слоев в диспергированном MoSe₂ и в MoSe₂ после осаждения,¹⁰⁶ а также результаты работы¹⁷⁸, авторы которой на большой серии соединений MoS₂ с катионными гостями показали, что соотношение трех расстояний Mo—Mo зависит от содержания гостя.

VII. Перспективы применения материалов, полученных методом монослоевого диспергирования

Слоистые наноструктурированные материалы на основе TS₂, полученные из монослоевых дисперсий, имеют хорошие перспективы применения в гетерогенном катализе,^{179–185} в качестве твердых смазок,¹⁸⁶ реагентов для экстракции тяжелых металлов,¹⁶⁴ сенсорных химических датчиков,¹⁸⁷ новых магнитных материалов^{188,189} и сверхпроводников.¹⁰²

В настоящее время высокодисперсный дисульфид молибдена, допированный 3d-металлами (Co, Ni), является наибо-

лее эффективным коммерческим катализатором гидропереработки нефти. Поэтому обоснованными представляются попытки использования материалов на основе переосажденного MoS_2 в процессах гидрообессеривания.^{180, 190} Кроме того, материалы на основе переосажденного MoS_2 предлагали в качестве высокоактивных и селективных катализаторов гидрирования оксида углерода до метана^{181, 184} и ожигения угля.¹⁸³ Активность нанесенных катализаторов окисления метана $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ также удается значительно повысить при нанесении на частицу Al_2O_3 мономолекулярного слоя MoS_2 .¹⁸⁵

В промышленности (крупнотоннажное производство) чистый дисульфид молибдена применяют как основу антифрикционных композитов и твердых смазок, работающих в широком интервале температур и давлений, а также в химически агрессивных средах и вакууме. Интеркалирование MoS_2 органическими соединениями, которое стало возможно с появлением метода монослоевого диспергирования, позволяет улучшать свойства трибоматериалов по сравнению с материалами аналогичного состава, представляющими смеси компонентов.¹⁸⁶ Интересным представляется подход к созданию магнитных смазок для ферромагнитных поверхностей на основе осажденного дисульфида молибдена, допированного магнитными соединениями $3d$ -металлов.¹⁹¹

Монослоевые дисперсии MoS_2 способны связывать катионы тяжелых металлов (прежде всего Hg^{2+}), поэтому их можно рассматривать как потенциальные реагенты для экстракции, например при очистке промышленных сточных вод.¹⁶⁴ При этом исходный MoS_2 и металлическая ртуть могут быть легко регенерированы при нагревании образующегося Hg_2MoS_2 в вакууме при относительно низких температурах ($\sim 400^\circ\text{C}$) с сохранением связывающей способности дисульфида молибдена на протяжении, по крайней мере, 3–5 полных рабочих циклов.

В работе¹⁸⁷ предложено использовать тонкие частично кристаллические ориентированные пленки MoS_2 на подложке Al_2O_3 , допированные платиновыми металлами, в чувствительных и селективных определителях молекулярного водорода. Электропроводность таких пленок линейно зависит от концентрации H_2 в окружающей среде. В отличие от традиционных сенсоров на основе полупроводниковых оксидов переходных металлов, данные системы способны работать в интервале температур ($25 - 150^\circ\text{C}$), они устойчивы во многих окисляющих и восстанавливающих газовых средах.

При термоллизе металлосодержащих интеркаляционных соединений дихалькогенидов металлов образуются наноразмерные кластеры металлов, распределенные в слоистой матрице TX_2 . Подобные материалы могут проявлять уникальные магнитные свойства, поэтому они перспективны для различных приложений в микроэлектронике.^{188, 189} Кроме того, ориентированные пленки, межслоевое расстояние в которых можно варьировать в широких пределах, представляют потенциальный интерес для оптики, например для разработки новых рентгеновских зеркал и монохроматоров.¹⁹²

Ставшие доступными гетерослоистые соединения на основе TX_2 и полимеров привлекли внимание многих исследователей как наноструктурированные проводники и ионпроводники. Отмечено, что наноккомпозиты на основе NbSe_2 могут быть использованы для создания пластичных сверхпроводников.¹⁰²

VIII. Заключение

К настоящему времени метод интеркалирования дихалькогенидов металлов, основанный на их монослоевом диспергировании, вошел в арсенал методов химии твердого тела. С помощью этого метода можно, используя протяженные

структурные блоки TX_2 и введенные в раствор реагенты, достаточно легко при комнатной температуре конструировать слоистые материалы.

Следует отметить, что проведенные к настоящему времени исследования имели в основном синтетическую направленность. В них показаны возможности и выявлены преимущества метода монослоевого диспергирования для синтеза новых интеркаляционных соединений. Как было показано выше, круг гостей, которые можно вводить с помощью этого метода в материалы, достаточно широк: катионы и нейтральные молекулы органических веществ, полимеры, полиядерные металлоорганические комплексы, катионы металлов, металлогидроксидные кластеры. Метод позволил существенно расширить гамму слоистых соединений, получаемых на основе TX_2 , в первую очередь за счет интеркаляционных соединений дисульфидов молибдена и вольфрама, а также наноккомпозитных материалов на основе различных TX_2 и полимеров.

Одновременно были выявлены и направления, по которым, как нам представляется, данный метод предстоит совершенствовать. К ним относится, в частности, использование новых неводных растворителей, обеспечивающих устойчивость диспергированных систем и возможность проведения последующих операций по «сборке» слоистых соединений. В большинстве опубликованных исследований были использованы водные (или водно-органические среды), что накладывает ограничения на природу гостей. Эту проблему отчасти можно решить при проведении реакций в двухфазных системах, с использованием водных сред для диспергирования и несмешивающихся с водой жидкостей для растворения гостя. Однако и в этом случае в качестве гостей не могут быть использованы гидролитически нестабильные соединения. Кроме того, при методе, который подразумевает образование слоистых соединений на границе раздела фаз, затруднено их выделение, и до сих пор такой метод использовали только для получения материалов в виде пленок.

Другое направление совершенствования метода — улучшение структурной упорядоченности получаемых соединений. Обычно она недостаточно высока, потому что «сборка» слоистых соединений происходит в неравновесных условиях. Последствиями этого могут быть

— неоднородность заполнения гостем межслоевых промежутков и трудность регулирования химического состава соединений, особенно при низком содержании гостей (как правило, минимальное содержание лимитируется составом соединений, при котором система в данных условиях синтеза еще не содержит макроскопической фазы неинтеркалированного TX_2 ; кроме того, в межслоевое пространство, помимо молекул гостя, могут входить молекулы растворителя или катионы щелочного металла);

— турбулентное наложение слоев;

— невозможность в большинстве случаев повысить структурную упорядоченность получаемых материалов путем отжига, поскольку даже прогрев при умеренных температурах ($100 - 200^\circ\text{C}$) часто инициирует структурные перестройки матрицы и процессы деинтеркалирования.

Очевидно, что оптимизацию параметров соединений в дальнейшем следует проводить с учетом конкретных областей приложений отдельных типов материалов (например, в электронике, в катализе или в производстве покрытий), поскольку специалисты, работающие в этих областях, предъявляют совершенно разные требования к степени организации получаемых наноструктур.

Необходимо отметить, что информация о строении новых интеркаляционных соединений фрагментарна. Часто новые соединения характеризуют единственным структурным параметром — увеличением межслоевого расстояния, получаемым из данных метода порошковой рентгеновской

дифракции. Работы, посвященные детальному изучению атомной структуры интеркалированного слоя и слоев матрицы, пока немногочисленны. Практически отсутствуют работы по изучению морфологии материалов. Тем не менее в ряде случаев с использованием комплексного подхода были установлены химическая природа и локальная структура слоев гостя, выявлены и проанализированы искажения матрицы-хозяина, к которым приводит интеркалирование, и предложены структурные модели для исследованных классов интеркаляционных соединений, не противоречащие всему массиву экспериментальных данных.

На наш взгляд, существует еще одно перспективное направление, которое пока не получило должного развития, — изучение реакционной способности двумерных структур TX_2 и гостя в слоистых соединениях, осажденных из дисперсий. Способность к химическим превращениям таких ультрадисперсных систем может существенно отличаться от реакционной способности соответствующих компонентов в массивном образце, и это также можно использовать для создания новых материалов с разнообразными практически важными характеристиками.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-03-32544) и программы Российской академии наук «Наноматериалы и супрамолекулярные системы».

Литература

1. A.A.Balchin. In *Crystallography and Crystal Chemistry of Materials with Layered Structure*. (Ed. F.Lévy). Reidel, Dordrecht, 1976. P. 1
2. A.J.Jacobson. In *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. Vol. 7. (Eds G.Alberti, T.Bein). Pergamon Press, New York, 1996. P. 315
3. G.V.Subba Rao, M.W.Shafer. In *Intercalated Layered Materials*. (Ed. F.Lévy). Reidel, Dordrecht, 1979. P. 99
4. R.B.Somoano, J.A.Woolam. In *Intercalated Layered Materials*. (Ed. F.Lévy). Reidel, Dordrecht, 1979. P. 307
5. R.Schöllhorn. *Physica B + C*, **99**, 89 (1980)
6. R.Schöllhorn. *Inclusion Comp.*, **1**, 249 (1984)
7. J.Rouxel. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, **83**, 841 (1986)
8. R.Schöllhorn. *Chem. Mater.*, **8**, 1747 (1996)
9. P.Hagenmuller. *J. Phys. Chem. Solids*, **59**, 503 (1998)
10. E.Benavente, M.A.Santa Ana, F.Mendizabal, G.Gonzalez. *Coord. Chem. Rev.*, **224**, 87 (2002)
11. J.A.Wilson, A.D.Yoffe. *Adv. Phys.*, **18**, 193 (1969)
12. L.F.Mattheiss. *Phys. Rev. B*, **8**, 3719 (1973)
13. M.Kertesz, R.Hoffmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3453 (1984)
14. D.E.Brown, D.J.Beerntsen. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **18**, 31 (1965)
15. A.D.Yoffe. *Solid State Ionics*, **39**, 1 (1990)
16. G.Gruener, A.Zettl. *Phys. Rep.*, **119**, 117 (1985)
17. D.Gonbeau, K.Dartigeas, L.Benoist, G.Pfister-Guillouzo, G.Ouvrard, A.Levasseur. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **83**, 45 (1997)
18. M.J.McKelvy, W.S.Glaunsinger. *Mater. Res. Bull.*, **21**, 835 (1986)
19. A.Amara, Y.Fronglio, M.J.Aubin, S.Jandl, J.M.Lopez-Castilio, J.P.Gerin. *Phys. Rev. B*, **36**, 6415 (1987)
20. H.Martinez, C.Auriel, G.Pfister-Guillouzo, S.F.Matar. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **87**, 19 (1997)
21. Z.Y.Wu, S.Lemaux, P.Moreau, P.Gressier, F.Lemoigno, G.Ouvrard. *J. Phys. IV, Colloq. C2*, **7**, 257 (1997)
22. A.R.Beal, W.Y.Liang. *Philos. Mag.*, **27**, 1397 (1973)
23. R.G.Dickinson, L.Pauling. *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 1466 (1923)
24. R.E.Bell, R.E.Herfert. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3351 (1957)
25. R.R.Chianelli. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **2**, 127 (1982)
26. A.York. *Chem. Ber.*, **36**, 40 (2000)
27. R.Tenne. *Mater. Sci. Forum*, **232**, 275 (1996)
28. M.Nath, C.N.R.Rao. *Adv. Mater.*, **13**, 283 (2001)
29. P.A.Parilla, A.C.Dillon, K.M.Jones, G.Riker, D.I.Schulz, D.S.Ginley, M.J.Heben. *Nature (London)*, **397**, 114 (1999)
30. V.Chikan, D.F.Kelley. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3794 (2002)
31. F.Wypych, R.J.Schöllhorn. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1386 (1992)
32. F.Wypych, C.Solenthaler, R.Prins, Th.Weber. *J. Solid State Chem.*, **144**, 430 (1999)
33. F.Wypych, T.Weber, R.Prins. *Chem. Mater.*, **10**, 723 (1998)
34. V.Alexiev, R.Prins, T.Weber. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1815 (2000)
35. J.Heising, M.G.Kanatzidis. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11720 (1999)
36. D.W.Murphy, G.W.Hull Jr. *J. Chem. Phys.*, **62**, 173 (1975)
37. C.Liu, O.Singh, P.Joensen, A.E.Curzon, R.F.Frindt. *Thin Solid Films*, **113**, 165 (1984)
38. J.Rouxel. In *Intercalated Layered Materials*. (Ed. F.Lévy). Reidel, Dordrecht, 1979. P. 201
39. S.Lemaux, A.S.Golub, P.Gressier, G.Ouvrard. *J. Solid State Chem.*, **147**, 336 (1999)
40. F.Wypych, M.Tsunoda. *Quim. Nova*, **16**, 543 (1993)
41. A.R.Beal, J.V.Acrivios. *Philos. Mag. B*, **37**, 409 (1978)
42. D.O'Hare, J.C.O.Evans, A.Fogg, S.O'Brien. *Polyhedron*, **19**, 297 (2000)
43. А.С.Голубь, Ю.А.Кафтанова, Ю.Н.Новиков, М.Е.Вольпин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2627 (1987)
44. F.R.Gamble, J.H.Osiecki, M.Cais, R.Pisharody, F.J.DiSalvo, T.H.Gebale. *Science*, **174**, 493 (1971)
45. R.Schöllhorn, E.Sick, A.Weiss. *Z. Naturforsch. B*, **28**, 168 (1973)
46. A.Zunger, A.J.Freeman. *Phys. Rev. B*, **16**, 906 (1977)
47. J.V.Acrivios, J.R.Salem. *Philos. Mag.*, **30**, 603 (1974)
48. H.Ogata, H.Fujimori, S.Miyajima, K.Kobashi, T.Chiba, R.E.Taylor, K.Endo. *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 701 (1997)
49. R.Schöllhorn, H.D.Zagefka, T.Butz, A.Lerf. *Mater. Res. Bull.*, **14**, 369 (1979)
50. M.J.McKelvy, W.S.Glaunsinger. *J. Solid State Chem.*, **67**, 142 (1987)
51. M.A.Le Blanc, M.Danot, R.Trichet, J.Rouxel. *Mater. Res. Bull.*, **9**, 191 (1974)
52. W.Rüdorff. *Angew. Chem.*, **71**, 487 (1959)
53. R.Schöllhorn, M.Kuempers, D.Plorin. *J. Less-Common Met.*, **58**, 55 (1978)
54. M.G.Kanatzidis, T.J.Marks. *Inorg. Chem.*, **9**, 783 (1987)
55. M.B.Dines. *Mater. Res. Bull.*, **10**, 287 (1975)
56. M.Remskar, A.Popovic, H.I.Starnberg. *Surf. Sci.*, **430**, 199 (1999)
57. M.A.Py, R.R.Haering. *Can. J. Phys.*, **61**, 76 (1983)
58. B.G.Silbernagel, M.S.Whittingham. *J. Chem. Phys.*, **64**, 3670 (1976)
59. R.L.Kleinberg. *Phys. Chem. Solids*, **43**, 285 (1982)
60. Р.Л.Баринский, Е.П.Шевченко, И.М.Куликова, А.С.Голубь, Ю.Н.Новиков, М.Е.Вольпин. *Докл. АН СССР*, **274**, 1381 (1984)
61. R.H.Friend, A.D.Yoffe. *Adv. Phys.*, **36**, 1 (1987)
62. P.Ganal, W.Olberding, T.Butz, G.Ouvrard. *Solid State Ionics*, **59**, 313 (1993)
63. K.Chrissafis, M.Zamani, K.Kambas, J.Stoemenos, N.A.Economu. *Mater. Sci. Eng., B*, **3**, 145 (1989)
64. K.E.Dungey, M.D.Curtis, J.E.Penner-Hahn. *Chem. Mater.*, **10**, 2152 (1998)
65. V.Petkov, S.J.L.Billinge, P.Larson, S.D.Mahanti, T.Vogt, K.K.Rangan, M.G.Kanatzidis. *Phys. Rev. B*, **65**, 92102 (2002)
66. A.Lerf, R.Schöllhorn. *Inorg. Chem.*, **16**, 2950 (1977)
67. R.Schöllhorn, A.Weiss. *J. Less-Common Met.*, **36**, 229 (1974)
68. J.O.Besenhard, H.Meyer, R.Schöllhorn. *Z. Naturforsch. B*, **31**, 907 (1976)
69. C.Lui, O.Joensen, A.E.Curzon, R.F.Frindt. *Thin Solid Films*, **113**, 165 (1984)
70. F.Wypych, M.Tsunoda. *Quim. Nova*, **17**, 9 (1994)
71. V.Alexiev, H.Meyer zu Altenschildesche, R.Prins, Th.Weber. *Chem. Mater.*, **11**, 1742 (1999)
72. Y.Arnaud, M.Chevreton, A.Ahouandjinou, M.Danot, J.Rouxel. *J. Solid State Chem.*, **18**, 9 (1976)
73. M.Danot, R.Brec. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **31**, 1674 (1975)
74. J.W.Lyding, M.T.Ratajack, C.R.Kannewurf, W.H.Goodman, J.A.Ibers. *J. Phys. Chem. Solids*, **43**, 599 (1982)
75. H.J.M.Bouwmeester. *Solid State Ionics*, **16**, 163 (1985)
76. W.Abriel, A.Lerf. *Mater. Res. Bull.*, **23**, 673 (1988)

77. H.J.M. Bouwmeester, A. van der Lee, S. van Smaalen, G.A. Wiegers. *Phys. Rev. B*, **43**, 9431 (1990)
78. M. Danot, J. Rouxel. *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **271**, 998 (1970)
79. J. Rouxel, A. LeBlanc, A. Royer. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2019 (1971)
80. В.С.Первов, В.В.Волков, Е.В.Махонина, А.Ю.Завражнов, Д.Н.Турчен. *Неорг. матер.*, **35**, 416 (1999)
81. Л.Г.Аксельруд, Ж.Андре, Л.М.Куликов, Г.А.Такзей, А.А.Семенов-Кобзарь, Л.П.Ромака. *Неорг. материалы*, **34**, 489 (1998)
82. Yu.L.Slovokhotov, Y.V.Zubavichus, A.S.Golub, Yu.N.Novikov, L.G.Akselrud, L.M.Kulikov, A.A.Semenov-Kobzar. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, **470**, 295 (2001)
83. R.Chevrel, M.Sergent, J.Prigent. *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **267**, 1135 (1968)
84. J.M. Van den Berg. *Inorg. Chim. Acta*, **2**, 216 (1968)
85. K.Anzenhofer, J.J.de Boer. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **25**, 1419 (1969)
86. J.Guillevic, R.Chevrel, M.Sergent. *Bull. Soc. Fr. Minéral Cristallogr.*, **93**, 495 (1970)
87. J.Guillevic, J.Y.LeMarouille, D.Grandjean. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **30**, 111 (1974)
88. H.Wada, M.Onoda, H.Nozaaki, I.Kawada. *J. Solid State Chem.*, **63**, 369 (1986)
89. M.P.Vaqueiro, M.L.Kosidowski, A.V.Powell. *Chem. Mater.*, **14**, 1201 (2002)
90. S.K.S.Astava, B.Avasthi. *Synth. Met.*, **11**, 193 (1985)
91. Н.В.Елизарова, В.С.Первов, А.Т.Фалькенгоф, Е.В.Махонина, Б.М.Жигарновский. *Журн. неорг. химии*, **39**, 1061 (1994)
92. M.Danot, J.Rouxel, O.Gorochoy. *Mater. Res. Bull.*, **9**, 1383 (1974)
93. M.A.Buhanic, P.Colombet, M.Danot. *Solid State Commun.*, **59**, 77 (1986)
94. Y.Kuroiwa, M.Nishimura, R.Nakajima, H.Abe, Y.Noda. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63**, 4278 (1994)
95. E.W.Ong, M.J.McKelvy, G.Ouvrard. *Chem. Mater.*, **4**, 14 (1992)
96. P.Moreau, P.Canal, G.Ouvrard. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **244**, 325 (1994)
97. P.Moreau, P.Canal, A.M.Marie, G.Ouvrard. *Inorg. Chem.*, **34**, 5496 (1995)
98. P.Lagrange, M.El Marrini, A.Herold. *Rev. Chim. Minér.*, **20**, 229 (1983)
99. Н.В.Первушина, С.А.Магарилл, С.В.Борисов, Г.В.Романенко, Н.А.Пальчик. *Успехи химии*, **68**, 683 (1999)
100. P.Joensen, R.F.Frindt, S.R.Morrison. *Mater. Res. Bull.*, **21**, 457 (1986)
101. J.P.Lemmon, J.Wu, C.Oriakhi, M.M.Lerner. *Electrochim. Acta*, **40**, 2245 (1995)
102. H.L.Tsai, J.L.Schindler, C.R.Kannewurf, M.G.Kanatidis. *Chem. Mater.*, **9**, 875 (1997)
103. L.Wang, M.G.Kanatidis. *Chem. Mater.*, **13**, 3717 (2001)
104. B.K.Miremadi, S.R.Morrison. *J. Appl. Phys.*, **63**, 4970 (1988)
105. D.Yang, R.F.Frindt. *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 1113 (1996)
106. R.A.Gordon, D.Yang, E.D.Crozier, D.T.Jiang, R.F.Frindt. *Phys. Rev. B*, **65**, 125407 (2002)
107. D.Yang, S.Jiménez-Sandoval, W.M.R.Divigalpitiya, J.C.Irwin, R.F.Frindt. *Phys. Rev. B*, **43**, 12053 (1991)
108. D.Yang, R.F.Frindt. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, **244**, 355 (1994)
109. P.Joensen, E.D.Crozier, N.Alberding, R.F.Frindt. *J. Phys. C*, **20**, 4043 (1987)
110. S.Jiménez-Sandoval, D.Yang, R.F.Frindt, J.C.Irwin. *Phys. Rev. B*, **44**, 3955 (1991)
111. X.R.Qin, D.Yang, R.F.Frindt, J.C.Irwin. *Ultramicroscopy*, **42–44**, 630 (1992)
112. D.Yang, R.F.Frindt. *J. Appl. Phys.*, **79**, 2376 (1996)
113. A.V.Powell, L.Kosidowski, A.McDowall. *J. Mater. Chem.*, **11**, 1086 (2001)
114. R.Bissessur, J.Heising, W.Hirpo, M.Kanatidis. *Chem. Mater.*, **8**, 318 (1996)
115. А.С.Голубь, Г.А.Проценко, Л.В.Гумилева, А.Г.Буяновская, Ю.Н.Новиков. *Изв. АН. Сер. хим.*, **4**, 672 (1993)
116. M.Danot, J.L.Mansot, A.S.Golub, G.A.Protzenko, P.B.Fabritchnyi, Yu.N.Novikov, J.Rouxel. *Mater. Res. Bull.*, **29**, 833 (1994)
117. B.K.Miremadi, T.Cowan, S.R.Morrison. *J. Appl. Phys.*, **69**, 6373 (1991)
118. W.M.R.Divigalpitiya, R.F.Frindt, S.R.Morrison. *Science*, **246**, 369 (1989)
119. D.Guay, W.M.R.Divigalpitiya, D.Belanger, X.H.Feng. *Chem. Mater.*, **6**, 614 (1994)
120. X.Zhou, D.Yang, R.F.Frindt. *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 1137 (1996)
121. H.Tagaya, T.Hashimoto, M.Karasu, T.Izumi, K.Chiba. *Chem. Lett.*, **12**, 2113 (1991)
122. V.Sanchez, E.Benavente, M.A.Santa Ana, G.Gonzalez. *Chem. Mater.*, **11**, 2296 (1999)
123. L.Kosidowski, A.V.Powell. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2201 (1998)
124. J.Heising, F.Bonhomme, M.G.Kanatidis. *J. Solid State Chem.*, **139**, 22 (1998)
125. L.F.Nazar, A.J.Jacobson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 570 (1986)
126. L.F.Nazar, A.J.Jacobson. *J. Mater. Chem.*, **4**, 1419 (1994)
127. A.S.Golub, Ya.V.Zubavichus, Yu.L.Slovokhotov, Yu.N.Novikov, M.Danot. *Solid State Ionics*, **128**, 151 (2000)
128. A.S.Golub, I.B.Shumilova, Yu.N.Novikov, J.L.Mansot, M.Danot. *Solid State Ionics*, **91**, 307 (1996)
129. R.Bissessur, R.I.Haines, D.R.Hutchings, R.Bruning. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1598 (2001)
130. A.Golub, G.Protzenko, I.Shumilova, Y.Zubavichus, C.Payen, Yu.Novikov, M.Danot. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **311**, 377 (1998)
131. S.Nakagaki, A.S.Mangrich, F.Wypych. *Inorg. Chim. Acta*, **254**, 213 (1997)
132. A.S.Golub, I.B.Shumilova, Y.V.Zubavichus, M.Jahncke, G.Süss-Fink, M.Danot, Yu.N.Novikov. *J. Mater. Chem.*, **7**, 163 (1997)
133. J.Brenner, C.L.Marshall, L.Ellis, N.Tomeczyk, J.Heising, M.Kanatidis. *Chem. Mater.*, **10**, 1244 (1998)
134. N.Lara, E.Ruiz-Hitzky. *J. Braz. Chem. Soc.*, **7**, 193 (1996)
135. M.G.Kanatidis, R.Bissessur, D.C.DeGroot, J.L.Schindler, C.R.Kannewurf. *Chem. Mater.*, **5**, 595 (1993)
136. R.Bissessur, M.G.Kanatidis, J.L.Schindler, C.R.Kannewurf. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1582 (1993)
137. E.Ruiz-Hitzky, R.Jimenez, B.Casal, V.Manriquez, A.Santa Ana, G.Gonzalez. *Adv. Mater.*, **5**, 738 (1993)
138. R.Bissessur, J.L.Schindler, C.R.Kannewurf, M.Kanatidis. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **245**, 249 (1994)
139. J.P.Lemmon, M.M.Lerner. *Chem. Mater.*, **6**, 207 (1994)
140. F.Wypych, L.B.Adad, M.C.Grothe. *Quim. Nova*, **21**, 687 (1998)
141. F.Wypych, N.Seefeld, I.Denicolo. *Quim. Nova*, **20**, 356 (1997)
142. D.Yang, P.Westreich, R.F.Frindt. *Nanostruct. Mater.*, **12**, 467 (1999)
143. P.J.Ollivier, N.I.Kovtyukhova, S.W.Keller, T.E.Mallout. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1563 (1998)
144. D.J.Harris, T.J.Bonagamba, K.Schmidt-Rohr. *Macromolecules*, **32**, 6718 (1999)
145. G.Gonzales, M.A.Santa Ana, E.Benavente. *Electrochim. Acta*, **43**, 1327 (1998)
146. L.Hernan, J.Morales, J.Santos. *J. Solid State Chem.*, **141**, 323 (1998)
147. L.Wang, J.Schindler, J.A.Thomas, C.R.Kannewurf, M.G.Kanatidis. *Chem. Mater.*, **7**, 1753 (1995)
148. W.M.R.Divigalpitiya, R.F.Frindt, S.R.Morrison. *J. Mater. Res.*, **6**, 1103 (1991)
149. А.Д.Помогайло. *Успехи химии*, **69**, 60 (2000)
150. В.С.Первов, Е.В.Махонина. *Успехи химии*, **69**, 528 (2000)
151. P.Aranda, E.Ruiz-Hitzky. *Chem. Mater.*, **4**, 1395 (1992)
152. M.B.Armand. *Adv. Mater.*, **2**, 278 (1990)
153. M.A.Gee, R.F.Frindt, P.Joensen, S.R.Morrison. *Mater. Res. Bull.*, **21**, 543 (1986)
154. А.С.Голубь, Я.В.Зубавичус, Н.Д.Лененко, Ю.Л.Словохотов, М.Дано, Ю.Н.Новиков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2191 (2001)
155. A.S.Golub, G.A.Protzenko, I.M.Yanovskaya, O.L.Lependina, Yu.N.Novikov. *Mendeleev Commun.*, 199 (1993)

156. E.F.Valeev, Ya.V.Zubavichus, Yu.L.Slovokhotov, A.S.Golub, G.A.Protzenko, Yu.N.Novikov. *Physica B*, **208–209**, 569 (1995)
157. Y.V.Zubavichus, A.S.Golub, Y.N.Novikov, Y.L.Slovokhotov, P.J.Schilling, R.C.Tittsworth. *J. Phys. IV, Colloq. C2*, **7**, 1057 (1997)
158. Y.V.Zubavichus, Yu.L.Slovokhotov, P.J.Schilling, R.C.Tittsworth, A.S.Golub, G.A.Protzenko, Yu.N.Novikov. *Inorg. Chim. Acta*, **280**, 211 (1998)
159. А.Уэллс. *Структурная неорганическая химия*. Мир, Москва, 1987
160. M.Danot, M.I.Afanasov, P.B.Fabritcnyi, A.S.Golub, N.D.Lenenko, Y.N.Novikov, K.V.Pokholov, I.A.Presniakov. *Solid State Ionics*, **128**, 211 (2000)
161. М.И.Афанасов, М.Дано, П.Б.Фабричный, А.С.Голубь, Н.Д.Лененко, Ю.Н.Новиков, К.В.Похолок, И.А.Пресняков. *Журн. неорг. химии*, **45**, 857 (2000)
162. A.S.Golub, C.Payen, G.A.Protzenko, Yu.N.Novikov, M.Danot. *Solid State Commun.*, **102**, 419 (1997)
163. Y.V.Zubavichus, A.S.Golub, N.D.Lenenko, Yu.L.Slovokhotov, Yu.N.Novikov, M.Danot. *Mater. Res. Bull.*, **34**, 1601 (1999)
164. A.E.Gash, A.L.Spain, L.M.Dysleski, C.J.Flashenreim, A.Kalaveshi, P.K.Dorhout, S.H.Strauss. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1007 (1998)
165. A.S.Golub, I.B.Shumilova, Y.V.Zubavichus, Yu.L.Slovokhotov, Yu.N.Novikov, A.M.Marie, M.Danot. *Solid State Ionics*, **122**, 137 (1999)
166. P.G.Allen, A.E.Gach, P.K.Dorhout, S.H.Strauss. *Chem. Mater.*, **13**, 2257 (2001)
167. M.Francois, W.Lengauer, K.Yvon, H.B.Yaich-Aerrache, P.Gougeon, M.Potel, M.M.Sergent. *Z. Kristallogr.*, **196**, 111 (1991)
168. Я.В.Зубавичус. Дис. канд. хим. наук. ИИЭОС РАН, Москва, 2001
169. J.Heising, M.G.Kanatidis. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 638 (1999)
170. C.Rovira, M.-H.Whangbo. *Inorg. Chem.*, **32**, 4094 (1993)
171. M.H.Whangbo, E.Canadell. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9587 (1992)
172. X.Rocquefelte, F.Boucher, P.Gressier, G.Ouvrard. *Phys. Rev. B*, **62**, 2397 (2000)
173. X.R.Qin, D.Yang, R.F.Frindt, J.C.Irwin. *Phys. Rev. B*, **44**, 3490 (1991)
174. J.C.Wildervanck, F.Jellinek. *J. Less-Common Met.*, **24**, 73 (1971)
175. A.Mar, S.Jobic, J.A.Ibers. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8963 (1992)
176. V.Petkov, S.J.L.Billinge, J.Heising, M.G.Kanatidis. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11571 (2000)
177. K.Kataoka, H.Murata, A.Koma. *Surf. Sci.*, **478**, 131 (2001)
178. Ya.V.Zubavichus, A.S.Golub, N.D.Lenenko, Yu.N.Novikov, Yu.L.Slovokhotov, M.Danot. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **158**, 231 (2000)
179. M.D.Curtis, M.David, H.Willard. *ACS Symp. Ser.*, **653**, 154 (1996)
180. K.E.Dungey, M.D.Curtis, J.E.Penner-Hahn. *J. Catal.*, **175**, 129 (1998)
181. B.K.Miremadi, S.R.Morrison. *J. Catal.*, **103**, 334 (1987)
182. M.D.Valle, M.Avalos-Borja, J.Cruz, S.Fuentes. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **351**, 287 (1994)
183. B.C.Bockrath, D.S.Parfitt. *Catal. Lett.*, **33**, 201 (1995)
184. G.A.Scholz, S.R.Morrison. *Can. J. Chem.*, **67**, 862 (1989)
185. B.K.Miremadi, S.R.Morrison. *J. Catal.*, **131**, 127 (1991)
186. А.П.Краснов, О.В.Афоничева, В.А.Мить, А.С.Голубь, И.Б.Шумилова, Ю.Н.Новиков. *Трение и износ*, **17**, 799 (1996)
187. B.K.Miremadi, R.C.Singh, S.R.Morrison, K.Colbow. *Appl. Phys. A*, **63**, 271 (1996)
188. R.F.Frindt, A.S.Arrott, A.E.Curzon, B.Heinrich, S.R.Morrison, T.L.Templeton, R.Divigalpitiya, M.A.Gee, P.Joensen. *J. Appl. Phys.*, **70**, 6224 (1991)
189. T.L.Templeton, A.S.Arrott, A.E.Curzon, M.A.Gee, X.Z.Li, Y.Yoshida, P.J.Schurer, J.L.LaCombe. *J. Appl. Phys.*, **73**, 6668 (1993)
190. W.P.Boone, J.G.Ekerdt. *J. Catal.*, **193**, 96 (2000)
191. B.K.Miremadi, K.Colbow, S.R.Morrison. *J. Appl. Phys.*, **82**, 2636 (1997)
192. W.M.R.Divigalpitiya, R.F.Frindt, S.R.Morrison. *Appl. Surf. Sci.*, **48–49**, 572 (1991)

MONOLAYER DISPERSIONS OF TRANSITION METAL DICHALCOGENIDES IN THE SYNTHESIS OF INTERCALATION COMPOUNDS

A.S.Golub, Ya.V.Zubavichus, Yu.L.Slovokhotov, Yu.N.Novikov

A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28, Ul. Vavilova, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135–5085

Chemical methods for stratification of transition metal dichalcogenides in a liquid medium to give monolayer dispersions containing quasi-two-dimensional layers of these compounds are surveyed. Data on the structure of dispersions and their use in the synthesis of heterolayer intercalation compounds of various types are discussed and described systematically. Structural features, the electronic structure and the physicochemical properties of the resulting intercalation compounds are considered. The potential of this method of synthesis is compared with that of traditional solid-state methods for intercalation of layered crystals.

Bibliography — 192 references.

Received 24th October 2002