

Химия и технология неорганических материалов
Chemistry and technology of inorganic materials

УДК 54.061

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-3-258-266>

EDN KYWKWJ



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Твердые растворы в системах дисульфидов $\text{Re(IV)S}_2\text{--Ti(IV)S}_2$, $\text{Re(IV)S}_2\text{--Mo(IV)S}_2$ и $\text{Re(IV)S}_2\text{--W(IV)S}_2$

Е.И. Ефремова, М.А. Лазов, М.Р. Кобрин✉, В.В. Фомичев

МИРЭА — Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: kobrin92@ya.ru

Аннотация

Цели. Халькогениды переходных элементов с низкой степенью окисления, а также их замещенные производные до сих пор являются малоизученным классом химических соединений. В качестве нового двумерного полупроводника дисульфид рения имеет множество отличительных особенностей и обладает большим потенциалом для применения благодаря своей необычной структуре и уникальным анизотропным свойствам, а наличие у данного соединения слабой межслойной связи и уникальной искаженной октаэдрической (1T) структуры позволяет предположить возможность создания новых фаз на его основе. Цель данной работы — получение и исследование фаз в системах $\text{Re(IV)S}_2\text{--Ti(IV)S}_2$, $\text{Re(IV)S}_2\text{--Mo(IV)S}_2$ и $\text{Re(IV)S}_2\text{--W(IV)S}_2$.

Методы. Образцы были получены методом высокотемпературного твердофазного ампульного синтеза в вакууме. Исследование проводили методами рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Результаты. Установлены области существования твердых растворов, интеркалатов и двухфазных областей в полученных системах. Для новых фаз получены дифрактограммы и рассчитаны параметры кристаллической решетки. По данным энергий связи остовных электронов с ядром показано, в каких валентных состояниях находятся элементы после синтеза, подтверждено, что все полученные в результате синтеза фазы содержат переходные элементы в степени окисления (IV).

Выводы. В богатых рением областях образуются твердые растворы по типу внедрения, в то время как в областях, близких к дисульфидам титана и молибдена, реализуются интеркалированные фазы. В системе $\text{ReS}_2\text{--WS}_2$ существует область твердых растворов, включающая 30, 50 и 70 мол. % дисульфида рения, структура которых является полиморфной модификацией структуры исходных компонентов. Подтверждено присутствие рения, молибдена и вольфрама в этих фазах в степени окисления (+IV). Полученные данные о фазообразовании в системах дихалькогенидов могут быть практически использованы при создании материалов, обладающих уникальными электронными, магнитными и оптическими свойствами с обширной областью применения.

Ключевые слова

твердые растворы, интеркалаты, дисульфиды переходных металлов, фазообразование, кристаллическая решетка, энергии связи

Поступила: 07.11.2023

Доработана: 08.12.2023

Принята в печать: 11.04.2024

Для цитирования

Ефремова Е.И., Лазов М.А., Кобрин М.Р., Фомичев В.В. Твердые растворы в системах дисульфидов $\text{Re(IV)S}_2\text{--Ti(IV)S}_2$, $\text{Re(IV)S}_2\text{--Mo(IV)S}_2$ и $\text{Re(IV)S}_2\text{--W(IV)S}_2$. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(3):258–266. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-3-258-266>

RESEARCH ARTICLE

Solid solutions in disulfide systems Re(IV)S₂–Ti(IV)S₂, Re(IV)S₂–Mo(IV)S₂, and Re(IV)S₂–W(IV)S₂

Ekaterina I. Efremova, Mikhail A. Lazov, Mikhail R. Kobrin✉, Valery V. Fomichev

MIREA — Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: kobrin92@ya.ru

Abstract

Objectives. Chalcogenides of transition elements with low oxidation states, as well as their substituted derivatives, remain a poorly studied class of chemical compounds. Rhenium disulfide has many distinctive features and great application potential as a new two-dimensional semiconductor. This is due to its unusual structure and unique anisotropic properties. The presence of weak interlayer bonding and a unique distorted octahedral (1T) structure suggests the possibility of creating new phases on its basis. The aim of this work is to obtain and study phases in systems Re(IV)S₂–Ti(IV)S₂, Re(IV)S₂–Mo(IV)S₂, and Re(IV)S₂–W(IV)S₂.

Methods. The samples were obtained by high-temperature solid-phase ampoule synthesis in a vacuum. The study was carried out using X-ray phase analysis and X-ray photoelectron spectroscopy.

Results. The regions of existence of solid solutions, intercalates and two-phase regions in the resulting systems were established. Diffraction patterns were obtained for the new phases and the crystal lattice parameters were calculated. Based on data relating to the binding energies of core electrons with the nucleus, the study showed the valence states of the elements after synthesis. The study also confirmed that all phases obtained as a result of synthesis contain transition elements in the oxidation state (IV).

Conclusions. Intercalated solid solutions are formed in areas rich in rhenium, while in areas close to titanium and molybdenum disulfides, intercalated phases are attained. In the ReS₂–WS₂ system there is a region of solid solutions, including 30, 50, and 70 mol % rhenium disulfide. Their structure is a polymorphic modification of the structure of the original components. The presence of rhenium, molybdenum, and tungsten in these phases in the oxidation state (+IV) was confirmed. The data obtained on phase formation in dichalcogenide systems can be practically used in the creation of materials with unique electronic, magnetic, and optical properties with a wide range of applications.

Keywords

solid solutions, intercalates, transition metal disulfides, phase formation, crystal lattice, binding energies

Submitted: 07.11.2023

Revised: 08.12.2023

Accepted: 11.04.2024

For citation

Efremova E.I., Lazov M.A., Kobrin M.R., Fomichev V.V. Solid solutions in disulfide systems Re(IV)S₂–Ti(IV)S₂, Re(IV)S₂–Mo(IV)S₂, and Re(IV)S₂–W(IV)S₂. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(3):258–266. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-3-258-266>

ВВЕДЕНИЕ

Слоистые дихалькогениды переходных металлов являются актуальным объектом многочисленных научных исследований благодаря разнообразию физических и физико-химических свойств материалов на основе этих соединений [1–3]. Однако халькогениды переходных элементов с низкой степенью окисления, а также их замещенные производные, до сих пор являются малоизученным классом химических соединений [4].

Дихалькогениды переходных элементов представляют интерес благодаря своей слоистой структуре и широкому спектру электрических свойств от полупроводниковых в 4-й группе (d0) к металлическим

в 5-й (d1) и обратно к полупроводниковым в 6-й (d2). Здесь d0, d1 и d2 — количество свободных валентных электронов, которые остаются после образования связи в дихалькогенидах [5]. Также дихалькогениды могут выступать как сверхпроводники [6]. Кроме того, дихалькогениды известны своими сегнетоэлектрическими, каталитическими и оптическими свойствами, а также имеют запрещенную зону переestraиваемой ширины [7].

Твердые растворы и легированные соединения дисульфидов переходных металлов являются важными объектами исследований в химической технологии (материаловедении) по причине разнообразия электронных, магнитных и оптических свойств, благодаря чему они используются

в электронике (генераторах второй гармоники, полевых транзисторах), катализе и энергетике (солнечных батареях) [2]. Сочетание разных свойств (например, свойств полупроводника и диэлектрика) может привести к интересным результатам для перспективного использования материалов [9, 10]. Переходные металлы и их сульфиды могут быть использованы как добавки для улучшения свойств исходных слоистых материалов. Например, сульфид рения используется как добавка к фотокатализатору для выделения водорода, либо к сульфиду кадмия для увеличения скорости данного процесса, что в будущем позволит полностью отойти от катализаторов на основе благородных металлов [11–13].

Дисульфид рения (ReS₂) формирует двумерные (2D) слоистые кристаллы [14]. В качестве нового двумерного полупроводника дисульфид рения имеет множество отличительных особенностей и обладает большим потенциалом для применения благодаря своей необычной структуре и уникальным анизотропным свойствам [15]. Также благодаря своей кристаллической структуре дисульфид рения имеет множество отличительных от дихалькогенидов титана, молибдена и вольфрама характеристик, а именно обладает слабой межслойной связью и уникальной искаженной октаэдрической структурой (тип структуры 1T). Такие отличительные характеристики приводят к тому, что объемный и монослойный ReS₂ имеют почти одинаковые зонные структуры, причем оба они относятся к прямозонным полупроводникам [16, 17]¹.

Можно предположить, что сочетание свойств дисульфидов 4-й и 6-й групп — титана, молибдена, вольфрама — со свойствами дисульфида рения в единой структурированной фазе типа «хозяин–гость» приведет к изменению их свойств.

Цель настоящей работы — синтез новых фаз — твердых растворов в системах Re(IV)S₂–Ti(IV)S₂, Re(IV)S₂–Mo(IV)S₂ и Re(IV)S₂–W(IV)S₂.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использованы следующие исходные вещества: рений — металлический порошок с содержанием основного компонента не менее 99.9% рения (ГОСТ 25278.16-87²), титан — металлический порошок, х.ч. (СТП ТУ КОМП 3-272-10),

вольфрам — металлический порошок, х.ч. (СТП ТУ КОМП 3-684-13), сера элементарная (*Компонент-реактив*, Россия, ос.ч., ТУ 3-304-10), дисульфид молибдена (*Спец Металл Мастер*, Россия, ТУ 48-19-133-90). Остальные дихалькогениды были получены прямым взаимодействием порошков соответствующих металлов (титана, вольфрама и рения) и элементарной серы.

Синтез дисульфида рения проводили методом, описанным нами ранее [4]. Навески металлического рения и серы элементарной помещали в кварцевую ампулу, вакуумировали (давление 10^{–5} атм), запаивали и помещали в муфельную печь. Синтез проводили в следующем режиме: в течение 5 ч ампулу с реакционной смесью постепенно нагревали до температуры 1000°C и 20 ч выдерживали при указанной температуре. Затем ампулу с образцом охлаждали в печи в течение суток. Выход продукта по сере — стехиометрический. Дисульфиды титана и вольфрама получали аналогичным способом.

Синтез образцов в двойных системах дисульфидов Re(IV)S₂–Ti(IV)S₂, Re(IV)S₂–Mo(IV)S₂ и Re(IV)S₂–W(IV)S₂ вели следующим образом. Дисульфиды были смешаны в стехиометрических количествах, полученную шихту гомогенизировали на шаровой мельнице в течение 30 мин, после чего ее запаивали в вакуумированной кварцевой ампуле. Синтез вели в муфельной печи. Нагрев до 1100°C вели в течение 10 ч, выдерживали при данной температуре 48 ч, после чего спонтанно охлаждали. Образцы двойных сульфидов готовили с соотношением основного компонента от 0 до 100%.

Рентгеновские исследования выполнены на дифрактометре XRD-6000 (*Shimadzu*, Япония) (Cu-K_α излучение, 2θ = 10°–60°, шаг съемки 0.2 град/мин, экспозиция 10 с). При идентификации фаз использовали картотеку ICDD-JCPDS³ (дисульфид рения — карточка 89-0341, тригональная кристаллическая решетка; дисульфид титана — карточка 15-853, гексагональная кристаллическая решетка; дисульфид молибдена — карточка 17-744, гексагональная кристаллическая решетка; дисульфид вольфрама — карточка 8-237, гексагональная кристаллическая решетка).

Исследования электронной структуры и состава методом рентгеновской фотоэлектронной

¹ BE Lookup Table for Signals from Elements and Common Chemical Species. URL: https://xpslibrary.com/wp-content/uploads/2019/07/BE_Lookup_table.pdf. Дата обращения 18.10.2022. / Accessed October 18, 2022.

² ГОСТ 25278.16-87. Государственный стандарт Союза ССР. Сплавы и легированные металлы. Методы определения рения. М.: Издательство стандартов; 1988. [GOST 25278.16-87. State Standard of the USSR. Alloys and foundry alloys of rare metals. Methods for determination of rhenium. Moscow: Izdatel'stvo standartov; 1998.]

³ International Center for Diffraction Data (former name—Joint Committee on Powder Diffraction Standards). <https://www.icdd.com/>. Дата обращения 28.12.2023. / Accessed December 28, 2023.

спектроскопии проводили на электронном спектрометре Kratos AXIS Ultra DLD (*Kratos Analytical*, Великобритания) с монохроматизированным рентгеновским источником Al-K_α ($h\nu = 1486.6$ эВ, энергетическое разрешение 0.5 эВ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазообразование в системе ReS₂–TiS₂

Дифрактограммы некоторых образцов системы в области, богатой титаном, приведены на рис. 1. Рассчитанные параметры элементарной ячейки этих фаз представлены в табл. 1. Необходимо отметить, что характер рентгенограмм исходных компонентов, а именно недостаточность количества рефлексов (например, для дисульфида рения количество рефлексов равно четырем согласно картотеке ICDD-JCPDS), вносит погрешность в расчеты параметров решетки твердых растворов, но не влияет на определение фазообразования синтезированных образцов. На основании результатов рентгенофазового анализа — неизменности параметров кристаллической решетки в этой области концентраций дисульфида рения — можно говорить об образовании твердых растворов состава Re_xTi_(1-x)S₂ в интервале $0 < x \leq 0.04$. При увеличении содержания Re было отмечено существование двухфазной области с присутствием TiS₂.

Анализ рис. 2 показал, что составы с содержанием дисульфида рения 50% имеют две фазы, а с содержанием 60% и больше — одну фазу. Таким образом, в широкой области, богатой рением, реализуются твердые растворы. Видно, что в составах с содержанием рения 60% и 70% присутствуют

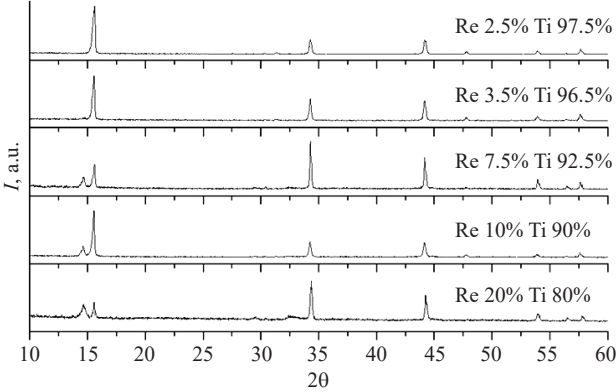


Рис. 1. Дифрактограммы некоторых образцов системы ReS₂–TiS₂, в том числе твердых растворов замещения состава Re_{1-x}Ti_xS₂ (2.5 и 3.5% Re)

Fig. 1. Diffraction patterns of some samples of the system ReS₂–TiS₂, including solid solutions of composition substitution Re_{1-x}Ti_xS₂ (2.5 and 3.5% Re)

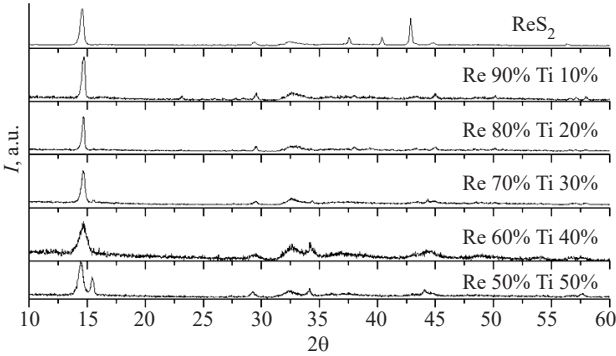


Рис. 2. Дифрактограммы исходного ReS₂ и синтезированных из него твердых растворов номинального состава Re_{1-x}Ti_xS₂

Fig. 2. Diffraction patterns of the original ReS₂ and solid solutions synthesized from it with the nominal composition Re_{1-x}Ti_xS₂

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки и энергии связей некоторых фаз Re_xTi_(1-x)S₂

Table 1. Crystal lattice parameters and bond energies of some phases Re_xTi_(1-x)S₂

Состав Composition	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	Энергия связи Re, эВ Re bond energy, eV	Энергия связи Ti, эВ Ti bond energy, eV
ReS ₂ , тригональная кристаллическая решетка ReS ₂ , trigonal crystal lattice	6.35(5)	12.78(15)	434.49	41.00	—
ReS ₂ 95%	6.39(5)	12.23(15)	432.39	42.06	—
ReS ₂ 90%	6.41(5)	12.27(15)	436.21	—	—
ReS ₂ 80%	6.55(5)	12.76(15)	474.91	—	—
ReS ₂ 70%	6.41(5)	12.28(15)	437.66	—	—
ReS ₂ 3.5%	3.40(4)	5.69(6)	56.93	40.92	456.09
TiS ₂ , гексагональная кристаллическая решетка TiS ₂ , hexagonal crystal lattice	3.40(4)	5.69(6)	57.14	—	457.20

Примечание: *a* и *c* — параметры решетки, *V* — объем элементарной ячейки.

Note: *a* and *c* are lattice measurements, *V* is unit cell volume.

рефлексы 34° и 57.7°, которые относятся к фазе дисульфида рения, что хорошо согласуется с данными из базы JCPDS (карточка 89-0341). Для полученных твердых растворов был выполнен расчет параметров кристаллической решетки (табл. 1). При анализе результатов следует иметь в виду, что ионные радиусы всех переходных элементов в степени окисления (IV), рассматриваемых в настоящей работе, примерно равны и составляют ~0.6 Å [18]. В этом случае постоянство параметров кристаллической решетки может свидетельствовать об образовании твердых растворов замещения на основе как дисульфида титана, так и дисульфида рения. В то же время можно предположить, что наблюдаемые изменения параметра *c* свидетельствует об образовании интеркалированных соединений на основе дисульфида рения. Это естественно, если учесть, что слои в структуре дисульфида рения слабо связаны, и межслоевое расстояние у дисульфида рения больше, чем у дисульфида титана. Заметными изменениями, вызванными интеркаляцией рения в TiS₂, являются уширение дифракционных максимумов (по сравнению с исходными) и снижение их относительной интенсивности. Этот эффект может быть обусловлен появлением микронапряжений в решетке «хозяина» или уменьшением размеров кристаллитов.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры измерены для сульфида титана (IV) и образцов трех составов: Re_{0.035}Ti_{0.965}S₂, Re_{0.95}Ti_{0.05}S₂ и образца из двухфазной области с содержанием сульфида рения(IV) 20% (табл. 1). Линия Ti 2p имеет энергию 457.2 эВ, что соответствует четырехвалентному титану в сульфиде. В образцах Re_{0.035}Ti_{0.965}S₂ и Re_{0.95}Ti_{0.05}S₂ оба пика титана сдвинулись, что может говорить об образовании твердых растворов в рассматриваемых системах. Других форм нахождения рения в образцах не наблюдалось.

Фазообразование в системе ReS₂–MoS₂

На рис. 3 представлены дифрактограммы образцов системы дисульфид рения–дисульфид молибдена с разным соотношением компонентов (от 20 до 90%), результаты расчета параметров кристаллической решетки представлены в табл. 2. Из таблицы видно, что параметры образцов с различным содержанием сульфидов отличаются от параметров чистых дисульфидов металлов.

Анализ полученных рентгенограмм позволяет выделить две области твердых растворов: на основе ReS₂ — до 35 мол. % MoS₂, на основе MoS₂ — до 20 мол. % ReS₂. В интервале концентраций от 20 до 65 мол. % MoS₂ в системе наблюдается двухфазная область. Твердые растворы на основе MoS₂ демонстрируют изменение обоих параметров кристаллической решетки по мере увеличения содержания рения, что может свидетельствовать об образовании твердого раствора внедрения. Со стороны дисульфида рения идет резкое изменение параметров *a* и *V* для фазы, содержащей 20 мол. % MoS₂, что позволяет говорить об образовании твердого раствора внедрения

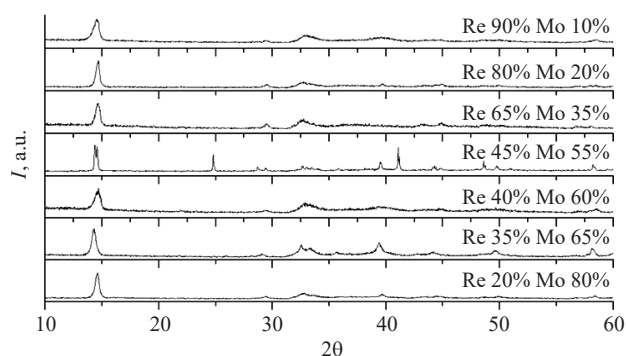


Рис. 3. Дифрактограммы образцов системы ReS₂–MoS₂

Fig. 3. Diffraction patterns of the ReS₂–MoS₂ system

Таблица 2. Параметры кристаллической решетки и энергии связей твердых растворов, образующихся в системе ReS₂–MoS₂

Table 2. Crystal lattice parameters and bond energies of solid solutions formed in the ReS₂–MoS₂ system

Состав ReS ₂ ReS ₂ composition	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	Энергия связи Re, эВ Re bond energy, eV	Энергия связи Mo, эВ Mo bond energy, eV
MoS ₂ , гексагональная кристаллическая решетка MoS ₂ , hexagonal crystal lattice	3.161(18)	12.290(4)	106.43	–	229.50
ReS ₂ 20%	3.165(25)	12.254(87)	106.30	42.67	227.21
ReS ₂ 35%	3.173(46)	12.328(16)	107.50	41.15	226.31
ReS ₂ 80%	6.749(03)	12.727(5)	501.99	41.61	226.32
ReS ₂ , тригональная кристаллическая решетка ReS ₂ , trigonal crystal lattice	6.352(52)	12.779(44)	434.49	41.00	–

на основе дисульфида рения. При наличии слабого взаимодействия между слоями ReS₂ внедрение молибдена в структуру слоя естественно будет влиять, в основном, только на параметр *a*, в то время как параметр *c* может оставаться неизменным.

Фазообразование в системе ReS₂–WS₂

По полученным рентгенограммам образцов системы ReS₂–WS₂ (рис. 4) и рассчитанным параметрам кристаллических решеток (табл. 3), можно сделать вывод об образовании твердых растворов в области с содержанием дисульфида рения от 30 до 70%. Из рис. 4 видно, что рентгенограммы образцов с содержанием дисульфида рения 70, 50 и 30% характеризуются дополнительными отражениями, что может указывать на полиморфизм в этой части двойной системы. Так как наличие полиморфных модификаций в данной системе характерно только для дисульфида вольфрама, можно предположить, что полиморфизм относится именно к данному сульфиду [19]. Уменьшение значений параметров кристаллической решетки твердых растворов по сравнению с параметрами дисульфида рения может быть связано с усилением межслоевого взаимодействия при внедрении в слой WS₂ и выравнивании их волнистого строения.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры некоторых синтезированных образцов двойных систем (табл. 1–3, рис. 5) показывают присутствие во всех случаях переходных элементов — титана, молибдена, вольфрама и рения — в степенях окисления (IV). В качестве эталонных соединений при анализе спектров использовались чистые дисульфиды рения, молибдена, вольфрама и титана, которые хорошо согласуются с литературными данными (см. сноску 1). Некоторые изменения энергии связи основных электронов этих элементов обусловлены образованием

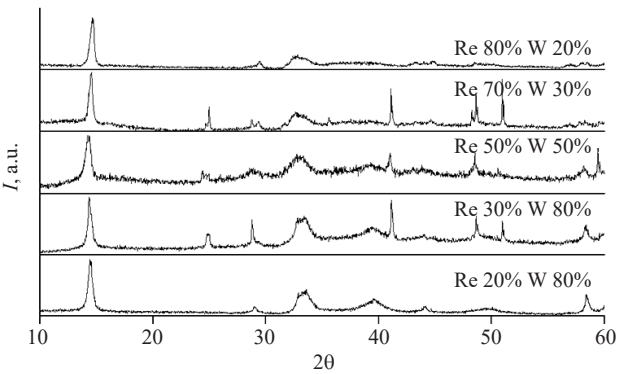


Рис. 4. Дифрактограммы твердых растворов в системы ReS₂–WS₂

Fig. 4. Diffraction patterns of solid solutions in the ReS₂–WS₂ system

твердых растворов. Это закономерно, учитывая, что в индивидуальных дисульфидах межатомные расстояния металл–металл невелики и сопоставимы с межатомными расстояниями в металлах.

Анализ химического состояния атомов (рения, молибдена и серы) на поверхности сульфидов твердого раствора Re_{0.8}Mo_{0.2}S₂ заключался в детальном изучении спектров электронных уровней Re 4f, Mo 3d и S 2p, что позволило количественно охарактеризовать энергии связей основных электронов с ядром.

В рентгеновском фотоэлектронном спектре Re 4f происходит спин-орбитальное расщепление пика; во всех образцах элемент характеризуется наличием двух линий, что соответствует литературным данным (см. сноску 1). В образцах с содержанием молибдена энергии связей обоих пиков сдвигались, что может говорить об образовании твердых растворов в рассматриваемых системах. Других форм нахождения рения в образцах не наблюдалось.

Таблица 3. Параметры кристаллической решетки и энергии связей твердых растворов, образующихся в системе ReS₂–WS₂

Table 3. Crystal lattice parameters and bond energies of solid solutions formed in the ReS₂–WS₂ system

Состав ReS ₂ ReS ₂ composition	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	Энергия связи Re, эВ Re bond energy, eV	Энергия связи W, эВ W bond energy, eV
WS ₂ , гексагональная кристаллическая решетка WS ₂ , hexagonal crystal lattice	3.15(6)	12.31(54)	153.76	—	32.00
ReS ₂ 20%	3.29(7)	12.4(87)	169.05	42.11	33.88
ReS ₂ 30%	5.75(62)	12.45(33)	519.29	41.27	32.97
ReS ₂ 70%	5.39(7)	12.64(56)	462.59	40.34	32.01
ReS ₂ 80%	5.71(98)	12.69(12)	521.08	42.62	34.67
ReS ₂ , тригональная кристаллическая решетка ReS ₂ , trigonal crystal lattice	6.35(21)	12.78(65)	649.67	41.00	—

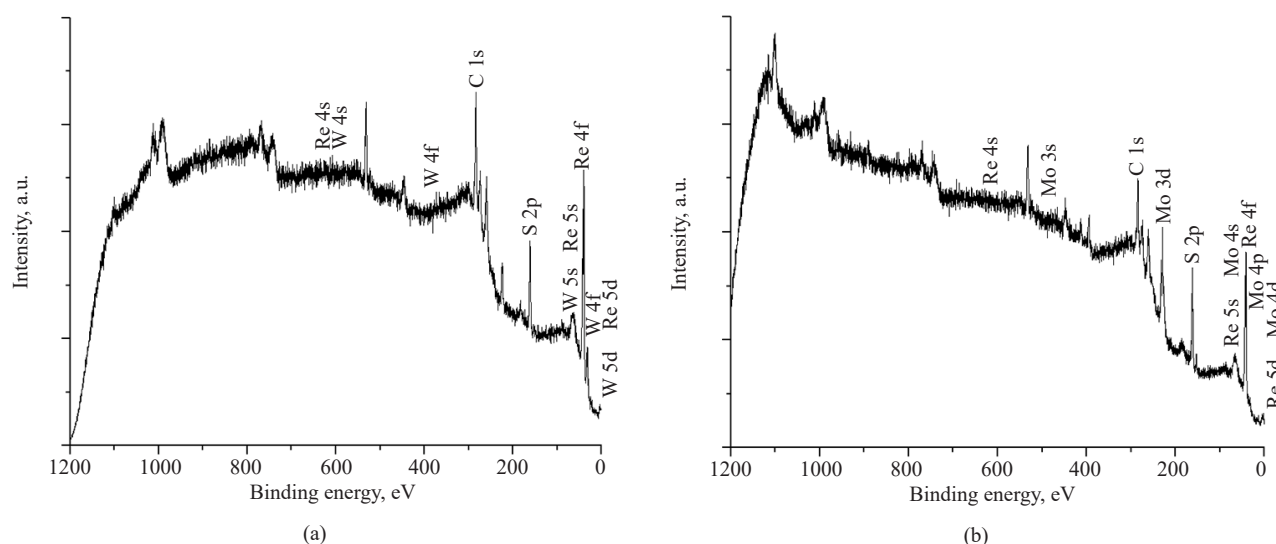


Рис. 5. Обзорный спектр твердого раствора ReS_2 35%– WS_2 65% (a) и твердого раствора ReS_2 80%– MoS_2 20% (b)

Fig. 5. Survey spectrum of the ReS_2 35%– WS_2 65% solid solution (a) and the ReS_2 80%– MoS_2 20% solid solution (b)

Молибден присутствует в спектре твердого раствора с содержанием 20% рения в двух линиях и в трех линиях в остальных образцах, что говорит о возможном образовании наряду с дисульфидом еще и оксидной формы с Mo(IV) , а также присутствии следовых количеств молибдена в более высоких степенях окисления. Наличие данных пиков не позволяет точно определить атомное соотношение элементов в полученных образцах. Выводы по перераспределению энергии делали только по энергии связи, которая соответствует молибдену в дисульфиде (табл. 2). В образцах, содержащих молибден и вольфрам, энергии связей обоих пиков сдвигались, что может говорить об образовании твердых растворов в рассматриваемых системах.

Вольфрам во всех образцах представлен одной линией, соответствующей энергии сульфида элемента с валентностью (IV). В образцах прослеживается изменение энергии связи остоновых электронов с ядром (табл. 3), что говорит о перераспределении энергии при образовании твердых растворов.

Для системы $\text{Re(IV)S}_2\text{-Ti(IV)S}_2$ были исследованы фотоэлектронные спектры трех образцов: интеркалата состава $\text{Re}_{0.035}\text{Ti}_{0.965}\text{S}_2$, твердого раствора состава $\text{Re}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{S}_2$ и двухфазной области с содержанием сульфида рения(IV) 20%. По изменению энергии связи можно судить о ее перераспределении, то есть об образовании твердых растворов и интеркалатных соединений.

Для титана в образцах с рением также просматриваются дублеты, один пик которого соответствует сульфиду титана с изменившимся значением энергии связи. Второй пик, который отсутствует в образце чистого сульфида титана, может соответствовать более

окисленной форме титана, который особым образом соединяется с рением; эти данные необходимо исследовать более подробно. Выводы по перераспределению энергии делали только по энергии связи, которая соответствует титану в дисульфиде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье были представлены результаты исследования фазообразования в системах $\text{Re(IV)S}_2\text{-Ti(IV)S}_2$, $\text{Re(IV)S}_2\text{-Mo(IV)S}_2$ и $\text{Re(IV)S}_2\text{-W(IV)S}_2$. Выполнены рентгеновское фазовое и рентгеновское фотоэлектронноскопическое исследования выделенных фаз. Установлены области существования твердых растворов в системах. Показано, что в богатых рением областях образуются твердые растворы по типу внедрения, в то время как в областях, близких к дисульфидам титана и молибдена, реализуются интеркалированные фазы. В системе $\text{ReS}_2\text{-WS}_2$ существует область твердых растворов, включающая 30, 50 и 70 мол. % дисульфида рения, структура которых является полиморфной модификацией структуры исходных компонентов (структурный тип CdI_2). Подтверждено присутствие рения, молибдена и вольфрама в этих фазах в степени окисления (IV).

Вклад авторов

Все авторы в равной степени внесли свой вклад в исследовательскую работу.

Authors' contribution

All authors equally contributed to the research work.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
 The authors declare no conflicts of interest.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Zhang E., Jin Y., Yuan X., Wang W., Zhang C., Tang L., Liu S., Zhou P., Hu W., Xiu F. ReS₂-Based Field-Effect Transistors and Photodetectors. *Adv. Funct. Mater.* 2015;25(26): 4076–4082. <https://doi.org/10.1002/adfm.201500969>
2. Al-Dulaimi N., Lewis D.J., Zhong X.L., Malik M.A., O'Brien P. Chemical Vapour Deposition of Rhenium Disulfide and Rhenium-Doped Molybdenum Disulfide Thin Films Using Single-Source Precursors. *J. Mater. Chem.* 2016;4(12): 2312–2318. <https://doi.org/10.1039/C6TC00489J>
3. Lemme M.C., Akinwande D., Huyghebaert C. 2D materials for future heterogeneous electronics. *Nat. Commun.* 2022;13(1):1392. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29001-4>
4. Ионов А.М., Кобрин М.Р., Можчи́ль Р.Н., Сигов А.С., Сыров Ю.В., Фомичев В.В. Синтез и исследование дисульфида рения(IV). *Тонкие химические технологии.* 2017;12(6):83–90. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2017-12-6-83-90>
[Ionov A.M., Kobrin M.R., Mozchil R.N., Sigov A.S., Syrov Yu.V., Fomichev V.V. Synthesis and study of rhenium(IV) disulphide. *Fine Chem. Technol.* 2017;12(6):83–90 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2017-12-6-83-90>]
5. Dalmatova S.A., Fedorenko A.D., Mazalov L.N., Asanov I.P., Ledneva A.Y., Tarasenko M.S., Enyashin A.N., Zaikovskii V.I., Fedorov V.E. XPS experimental and DFT investigations on solid solutions of Mo_{1-x}Re_xS₂ (0 < x < 0.20). *Nanoscale.* 2018;10(21):10232–10240. <https://doi.org/10.1039/c8nr01661e>
6. Liu C.X. Unconventional Superconductivity in Bilayer Transition Metal Dichalcogenides. *Phys. Rev. Lett.* 2017;118(8):087001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.087001>
7. Huang J., Li X., Jin X., Wang L., Deng Y. High-efficiency and stable photocatalytic hydrogen evolution of rhenium sulfide co-catalyst on Zn_{0.3}Cd_{0.7}S. *Mater. Adv.* 2020;1(3):363–370. <https://doi.org/10.1039/D0MA00187B>
8. Chen R., Ma M., Luo Y., Qian L., Wan S., Xu S., She X. Fabrication of Ce-ReS₂ by Molten Salt for Electrochemical Hydrogen Evolution. *Trans. Tianjin University.* 2022;28(60):440–445. <http://doi.org/10.1007/s12209-022-00314-1>
9. Пономаренко В.П., Попов В.С., Попов С.В., Чепурнов Е.Л. Фото- и наноэлектроника на основе двумерных 2D-материалов. (обзор). (Часть I. 2D-материалы: свойства и синтез). *Успехи прикладной физики.* 2019;7(1):10–48.
[Ponomarenko V.P., Popov V.S., Popov S.V., Chepurinov E.L. Photo- and nanoelectronics based on two-dimensional 2D-materials (a review) (Part I. 2D-materials: properties and synthesis). *Uspekhi Prikladnoi Fiziki = Advances in Applied Physics.* 2019;7(1):10–48 (in Russ.).]
10. Azizar G.A.B., Hong J.W. Optimizing intrinsic cocatalyst activity and light absorption efficiency for efficient hydrogen evolution of 1D/2D ReS₂-CdS photocatalysts via control of ReS₂ nanosheet layer growth. *J. Mater. Sci. Technol.* 2023;168:103–113. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.05.035>
11. Su N., Bai Y., Shi Z., Li J. ReS₂ Cocatalyst Improves the Hydrogen Production Performance of the CdS/ZnS Photocatalyst. *ACS Omega.* 2023;8(6):6059–6066. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c08110>
12. Wang N., Li Y., Wang L., Yu X. Photocatalytic Applications of ReS₂-Based Heterostructures. *Molecules.* 2023;28(6):2627. <http://doi.org/10.3390/molecules28062627>
13. Rahman M., Davey K., Qiao S. Advent of 2D Rhenium Disulfide (ReS₂): Fundamentals to Applications. *Adv. Functional Mater.* 2017;27(10). <https://doi.org/10.1002/adfm.201606129>
14. Satheesh P.P., Jang H-S., Pandit B., Chandramohan S., Heo K. 2D Rhenium Dichalcogenides: From Fundamental Properties to Recent Advances in Photodetector Technology. *Adv. Functional Mater.* 2023;33(16). <https://doi.org/10.1002/adfm.202212167>
15. Hart L., Dale S., Hoyer S., Webb J.L., Wolverson D. Rhenium dichalcogenides: layered semiconductors with two vertical orientations. *Nano Lett.* 2016;16(2):1381–1386. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04838>
16. Wolverson D., Hart L.S. Lattice dynamics of the rhenium and technetium dichalcogenides. *Nanoscale Res. Lett.* 2016;11(1):250. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1459-9>
17. Wolverson D., Crampin S., Kazemi A.S., Ilie A., Bending S.J. Raman spectra of monolayer, few-layer, and bulk ReSe₂: an anisotropic layered semiconductor. *ACS Nano.* 2014;8(11):11154–11164. <https://doi.org/10.1021/nn5053926>
18. Shannon R.D., Prewitt C.T. Revised values of effective ionic radii. *Acta Cryst.* 1970;B26(7):1046–1048. <https://doi.org/10.1107/S0567740870003576>
19. Голубь А.С., Зубавичус Я.В., Словохотов Ю.Л., Новиков Ю.Н. Монослоевые дисперсии дихалькогенидов переходных металлов в синтезе интеркаляционных соединений. *Успехи химии.* 2003;72(2):138–158.
[Golub A.S., Zubavichus Ya.V., Slovokhotov Yu.L., Novikov Yu.N. Single-layer dispersions of transition metal dichalcogenides in the synthesis of intercalation compounds. *Russ. Chem. Rev.* 2003;72(2):123–141. <https://doi.org/10.1070/RC2003v072n02ABEH000789>]
[Original Russian Text: Golub A.S., Zubavichus Ya.V., Slovokhotov Yu.L., Novikov Yu.N. Single-layer dispersions of transition metal dichalcogenides in the synthesis of intercalation compounds. *Uspekhi khimii.* 2003;72(2): 138–158 (in Russ.).]

Об авторах

Ефремова Екатерина Игоревна, к.х.н., доцент кафедры неорганической химии им. А.Н. Реформатского, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: katifeefremova@yandex.ru. Scopus Author ID 56506855800, SPIN-код РИНЦ 8228-8730, <https://orcid.org/0009-0005-1088-7308>

Лазов Михаил Александрович, к.х.н., ассистент, кафедра аналитической химии им. И.П. Алимарины, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: lazovm@gmail.com. Scopus Author ID 56466030700, SPIN-код РИНЦ 9661-9280, <https://orcid.org/0000-0001-8578-1683>

Кобрин Михаил Романович, преподаватель, кафедра неорганической химии им. А.Н. Реформатского, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: kobrin92@ya.ru. SPIN-код РИНЦ 9071-5240, <https://orcid.org/0000-0002-8744-3028>

Фомичев Валерий Вячеславович, д.х.н., профессор кафедры химии и технологии редких элементов им. Большакова К.А., Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: valeryfom@rambler.ru. Scopus Author ID 57196028937, ResearcherID P-9883-2017, SPIN-код РИНЦ 8950-0895, <https://orcid.org/0000-0003-4840-0655>

About the authors

Ekaterina I. Efremova, Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor, A.N. Reformatskii Department of Inorganic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: katifeefremova@yandex.ru. Scopus Author ID 56506855800, RSCI SPIN-code 8228-8730, <https://orcid.org/0009-0005-1088-7308>

Mikhail A. Lazov, Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor, I.P. Alimarin Department of Analytical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: lazovm@gmail.com. Scopus Author ID 56466030700, RSCI SPIN-code 9661-9280, <https://orcid.org/0000-0001-8578-1683>

Mikhail R. Kobrin, Lecturer, A.N. Reformatskii Department of Inorganic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: kobrin92@ya.ru. RSCI SPIN-code 9071-5240, <https://orcid.org/0000-0002-8744-3028>

Valery V. Fomichev, Dr. Sci. (Chem.), Professor, K.A. Bolshakov Department of Chemistry and Technology of Rare Elements, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: valeryfom@rambler.ru. Scopus Author ID 57196028937, ResearcherID P-9883-2017, RSCI SPIN-code 8950-0895, <https://orcid.org/0000-0003-4840-0655>

Отпечатано в МИРЭА – Российском технологическом университете.

119454, РФ, Москва, пр-т Вернадского, д. 78.

Подписано в печать 27.06.2024.

Формат 60×90/8. Печать цифровая.

Уч.-изд. листов 11.5.

Тираж 100 экз. Заказ № 1273.

Printed in MIREA – Russian Technological University.

78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russian Federation.

Signed to print on June 27, 2024.

Format 60×90/8. Digital print.

C.p.l. 11.5.

100 copies. Order no. 1273.

Подписку на печатную версию журнала

Тонкие химические технологии = *Fine Chemical Technologies*
можно оформить через ООО «Агентство «Книга-Сервис»,
www.akc.ru.

Подписной индекс: **36924**.

Subscription to the

Tonkie Khimicheskie Tekhnologii = *Fine Chemical Technologies*
printed version can be made through the *Kniga-Servis* Agency,
www.akc.ru.

Subscription index: **36924**.