

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный  
университет»**

**Институт органической и физической химии им А.Е. Арбузова –  
обособленное структурное подразделение Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр  
«Казанский научный центр Российской Академии Наук»**

*На правах рукописи*

**КУЧКАЕВ АЙДАР МАРАТОВИЧ**

**Химическая и электрохимическая функционализация  
малослойного черного фосфора**

1.4.4. Физическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор РАН  
**Яхваров Дмитрий Григорьевич**

Казань – 2023

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	12
1.1 Получение и физико-химические свойства чёрного фосфора .....	13
1.2 Получение малослойного чёрного фосфора .....	15
1.2.1 Подход «сверху-вниз» .....	16
1.2.2 Подход «снизу-вверх» .....	23
1.3 Функционализация и модификация малослойного чёрного фосфора .....	24
1.3.1 Функционализация малослойного чёрного фосфора органическими молекулами. 24	
1.3.2 Модификация малослойного чёрного фосфора неорганическими субстратами .....	39
1.4 Применение материалов на основе малослойного чёрного фосфора в катализе .....	59
ГЛАВА 2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	66
2.1 Оптимизация условий синтеза чёрного фосфора .....	67
2.2 Функционализация малослойного чёрного фосфора дихлоркарбенами.....	72
2.3 <i>In situ</i> электрохимическое метилирование и расслоение чёрного фосфора .....	80
2.4 Имобилизация комплекса Ni(II) на поверхности малослойного чёрного фосфора .....	92
2.5 Каталитическая активность материала МЧФ–CCl <sub>2</sub> в процессе электрохимического выделения водорода .....	105
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	110
3.1 Физико-химические методы исследования.....	110
3.2 Исходные вещества и реагенты.....	115
3.3 Методики синтеза .....	115
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	121
СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ .....	123
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	125

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования и степень её разработанности.** После открытия в 2004 году графена всё большее внимание учёных и исследователей уделяется получению новых двумерных (2D) материалов с уникальными физическими и химическими свойствами и созданию на их основе различных устройств микроэлектроники. Так, на настоящий момент широкое распространение получили двумерные структуры на основе гексагонального нитрида бора и дихалькогенидов переходных металлов. Кроме этого, проводятся исследования и разрабатываются новые способы синтеза других графеноподобных материалов, таких как силицен, германен и станен. Среди таких материалов наибольший интерес представляет фосфорный аналог графена – фосфорен. Фосфорен получают из чёрного фосфора (ЧФ), который по своей структуре подобен графиту: слои ЧФ удерживаются за счет ван дер Ваальсовых взаимодействий. Поэтому, используя определенные методы, можно расслоить ЧФ на отдельные двумерные листы. Однако получить монослойный фосфорен – достаточно трудная задача, в связи с чем в работах зачастую используют малослойный чёрный фосфор (МЧФ) – частицы ЧФ толщиной от одного до нескольких десятков слоёв. Фосфорен и МЧФ были впервые экспериментально получены в 2014 году, и с тех пор направление физики и химии двумерных материалов на основе ЧФ переживает своё бурное развитие. Повышенный интерес учёных и исследователей к МЧФ обусловлен уникальными физическими и физико-химическими свойствами материала. Благодаря необычной складчатой и анизотропной структуре, уникальным полупроводниковым свойствам, высокой подвижности носителей заряда и хорошей биосовместимости 2D материалы на основе ЧФ находят применение в различных устройствах, таких как электро- и фотокатализаторы, литий-ионные и натрий-ионные батареи, полевые транзисторы, лазеры, солнечные батареи, биомедицинские материалы и др.

Основным недостатком МЧФ является чувствительность данного материала к кислороду и влаге воздуха, что накладывает определенные ограничения к его

использованию в условиях окружающей среды. В связи с этим в настоящее время разрабатываются способы защиты поверхности МЧФ от окисления, основанные на химической функционализации или модификации структуры материала. Во многих случаях подобные модификации приводят не только к увеличению стабильности к окислению, но также могут способствовать улучшению собственных или даже приобретению новых свойств материала. Функционализация МЧФ органическими субстратами является наиболее удобным и простым способом конструирования материалов на основе МЧФ с заданными свойствами. Показано, что введение органических фрагментов позволяет повысить устойчивость МЧФ к окислению, значительно улучшить его диспергируемость в различных растворителях, а также может изменять электронные, фотофизические, химические и каталитические свойства материала.

На сегодняшний день для ковалентной функционализации МЧФ наиболее широкое распространение получили подходы, использующие различные прекурсоры высокорекреационноспособных интермедиатов. Так, были разработаны методы функционализации поверхности МЧФ свободными радикалами при использовании различных диазосоединений и солей иодония, а также присоединения нитренов, образующихся при разложении органических азидов. Однако стоит заметить, что на данный момент отсутствуют успешные подходы к модификации поверхности МЧФ карбеновыми интермедиатами, которые широко используются для получения различных нанокомпозитов на основе углеродных материалов. Также стоит отметить большой потенциал применения солей диазония в качестве функционализирующих агентов, которые могут быть легко получены из ароматических аминов и позволяют использовать ароматические фрагменты различного состава для получения новых нанокомпозитов на основе МЧФ. Большой интерес представляет применение данного подхода для функционализации МЧФ различными органическими лигандами с целью иммобилизации комплексов переходных металлов на поверхности материала. Данные нанокомпозиты могут быть широко востребованы в различных отраслях

науки, начиная от биомедицины, заканчивая гетерогенизацией гомогенных каталитических систем. В связи с этим использование других прекурсоров высокоактивных частиц, а также разработка новых методов их генерирования для модификации МЧФ, безусловно, является актуальной фундаментальной и практической задачей.

### **Цель работы:**

Разработка подходов к функционализации малослойного чёрного фосфора высокорационноспособными интермедиатами для получения наноматериалов, обладающих каталитической активностью.

Для реализации поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Провести оптимизацию методики синтеза чёрного фосфора.
2. Исследовать реакционную способность МЧФ по отношению к карбеновым интермедиатам и провести его функционализацию. Охарактеризовать полученные структуры комплексом физико-химических методов.
3. Разработать подходы к функционализации МЧФ алкильными радикалами при использовании электрохимических методов. Набором спектроскопических методов подтвердить ковалентную функционализацию материала с образованием связи P–C.
4. Разработать подходы к функционализации МЧФ органическими лигандами. Рассмотреть возможность использования данного подхода для иммобилизации каталитически активных комплексов никеля на поверхности МЧФ. Охарактеризовать полученные структуры физико-химическими методами. Изучить характер взаимодействия между МЧФ и никельсодержащими субстратами.
5. Исследовать каталитическую активность полученных наноматериалов на основе МЧФ в процессе электрохимического выделения водорода.

**Научная новизна:**

- Показана принципиальная возможность функционализации МЧФ карбеновыми интермедиатами при использовании дихлоркарбенов в качестве модельных субстратов.
- Разработан новый подход к проведению алкилирования МЧФ в электрохимических условиях. Показано, что проведение катодного расслоения ЧФ в присутствии иодметана приводит к образованию МЧФ, функционализированного метильными группами.
- Разработан подход к иммобилизации комплексов переходных металлов на поверхности МЧФ, заключающийся в ковалентной функционализации МЧФ органическими лигандами с последующей координацией к металлическим центрам.
- Исследовано влияние МЧФ на электрохимические свойства ионов никеля (II) в растворе и установлен характер взаимодействия между МЧФ и восстановленными формами никеля.
- На основе МЧФ, функционализированного дихлоркарбенами, разработан катализатор процесса электрохимического выделения водорода. Установлено влияние функционализирующего агента на каталитические свойства МЧФ в данном процессе.

**Теоретическая и практическая значимость.** Теоретическая значимость работы заключается в фундаментальных исследованиях реакционной способности МЧФ по отношению к различным высокоактивным органическим интермедиатам. В работе предложены новые подходы к функционализации МЧФ органическими субстратами с образованием ковалентной связи Р–С. В частности, на примере дихлоркарбена показана возможность функционализации МЧФ карбеновыми интермедиатами, что открывает новые пути к функционализации материала органическими фрагментами. Разработанный в ходе данного исследования метод функционализации МЧФ карбеновыми фрагментами был использован для получения неметаллического катализатора реакции выделения водорода. Кроме

этого, предложенная методика электрохимического алкилирования и расслоения ЧФ является не только более простой и безопасной альтернативой существующему методу алкилирования МЧФ, но также может стать универсальным подходом к проведению функционализации материала различными высокорекреационноспособными интермедиатами, образующимися в ходе электрохимического восстановления органических субстратов. Разработанный подход к иммобилизации комплексов переходных металлов может найти применение в различных устройствах микроэлектроники, биомедицины или каталитических системах. Выявленные в ходе работы закономерности влияния МЧФ на электрохимические свойства ионов никеля (II) позволяют оценить характер взаимодействия между МЧФ и восстановленными формами никеля, в частности наноразмерными частицами металлического никеля, в нанокompозитах на их основе.

**Методы исследования.** Для характеристики ЧФ, МЧФ и композитов на их основе использованы современные физические и физико-химические методы анализа. Структура и состав ЧФ были исследованы методами порошковой рентгеновской дифракции, рентгеноструктурного анализа (РСА), рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и твердотельной ЯМР спектроскопии. Для изучения морфологии и определения размеров и толщины частиц МЧФ применены методы атомно-силовой микроскопии (АСМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Структура, состав и степень функционализации модифицированного МЧФ исследовались методами РФЭС, ИК-, твердотельной ЯМР- и УФ-видимой спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), а также энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Для изучения электрохимических и электрокаталитических свойств полученных материалов были использованы методы циклической вольтамперометрии (ЦВА), вращающегося дискового электрода и спектроскопии электрохимического импеданса.

**На защиту выносятся следующие положения:**

- Оптимизация условий получения ЧФ путём варьирования физико-химических параметров процесса.
- Функционализация МЧФ дихлоркарбенами. Характеризация полученного материала физико-химическими методами анализа.
- Разработка подхода к электрохимической функционализации МЧФ метильными радикалами. Установление структуры материала набором физико-химических методов.
- Проведение функционализации поверхности МЧФ комплексом никеля (II) путём иммобилизации лиганда 1,10-фенантролина на поверхности материала с последующей его координацией к соли  $\text{NiBr}_2$ . Установление состава и структуры полученного материала физико-химическими методами.
- Изучение влияния МЧФ на электрохимические свойства ионов никеля (II) в растворе методом циклической вольтамперометрии.
- Изучение каталитической активности полученных образцов МЧФ в процессе электрохимического выделения водорода.

**Личный вклад автора.** Автором диссертации самостоятельно проведен анализ литературных данных, экспериментальная часть работы, анализ и обработка данных физико-химических методов исследования. Также соискатель принимал участие в постановке цели работы и разработке плана исследований, обсуждении результатов и формулировке выводов, подготовке тезисов докладов и статей по теме диссертации.

**Степень достоверности результатов.** Достоверность исследования и его результатов подтверждается обширным экспериментальным материалом с использованием современных физико-химических методов анализа.

**Апробация работы.** Результаты исследований докладывались на итоговых научных конференциях Федерального исследовательского центра Казанского Научного Центра Российской Академии Наук (2020, 2021 и 2023, г. Казань), на 6-ом Северо-Кавказском симпозиуме по органической химии (NCOCS-2022) (2022, г.



Ставрополь), на III Научной конференции с международным участием «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений» (2022, г. Казань) и VI Международной научной конференции «Advances in Synthesis and Complexing» (2022, г. Москва).

**Публикации.** На основе полученных в ходе выполнения диссертационной работы результатов опубликовано 4 статьи в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций, рекомендуемый ВАК; и тезисы 4 докладов в материалах всероссийских и международных конференций.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация изложена на 152 страницах, содержит 7 таблиц и 47 рисунков. Библиографический список насчитывает 214 ссылок. Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, заключения и списка литературы. В первой главе представлен подробный обзор литературы, посвященный свойствам ЧФ и МЧФ, методам их получения, функционализации органическими и неорганическими субстратами и применения в качестве катализаторов различных процессов. Во второй главе представлены практические результаты экспериментов и интерпретация полученных данных. В ней описаны получение и характеристика ЧФ; функционализация частиц МЧФ дихлоркарбенами; разработка способа электрохимической функционализации МЧФ метильными группами; функционализация МЧФ лигандом 1,10-фенантролином и образование комплекса с ионами никеля (II); исследование влияния МЧФ на электрохимические свойства ионов никеля (II); и исследование электрокаталитической активности МЧФ, функционализированного дихлоркарбенами, в реакции выделения водорода. В третьей главе описаны использованные методы исследования, исходные вещества и реагенты, а также условия проведения экспериментов и методики синтеза. После третьей главы следуют заключение, список обозначений и сокращений и список использованной литературы.

**Соответствие специальности.** Диссертационная работа соответствует пунктам 9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции», 12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

**Работа выполнена** на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета и в лаборатории металлоорганических и координационных соединений Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН № 0217-2018-0004, гранта российского научного фонда 18-13-00442, «Элементный фосфор и фосфиноксид  $\text{H}_3\text{PO}$  как основа новых высокоэффективных и экологически безопасных процессов получения фосфорсодержащих соединений», гранта Президента Российской Федерации по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации НШ-4078.2022.1.3, программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» и субсидии, предоставленной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности № FZSM-2023-0020.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Яхварову Дмитрию Григорьевичу за помощь и поддержку на всех этапах работы. Автор признателен коллективу лаборатории металлоорганических и координационных соединений за поддержку и ценные советы. Особую благодарность соискатель выражает м.н.с. Кучкаеву Айрату Маратовичу и к.х.н. Сухову Александру Вячеславовичу за всестороннюю помощь при проведении экспериментов.

Автор выражает благодарность сотрудникам ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН к.х.н. Бабаеву В.М. за проведение рентгенофлуоресцентного анализа

веществ; д.х.н. Губайдуллину А.Т. за проведение экспериментов по порошковой рентгеновской дифракции; к.х.н. Добрынину А.Б. за проведение рентгеноструктурного анализа и экспериментов по сканирующей электронной микроскопии; к.х.н. Низамееву И.Р. за проведение экспериментов по просвечивающей электронной микроскопии. Также автор благодарит сотрудников Химического института им. А.М. Бутлерова, КФУ д.х.н. Евтюгина Г.А. и к.х.н. Стойкова Д.И. за проведение экспериментов по спектроскопии электрохимического импеданса и интерпретацию полученных результатов, а также к.ф.-м.н. Климовицкого А.Е. за проведение экспериментов по ИК-спектроскопии. Кроме этого, автор выражает признательность к.х.н. Зиганшиной С.А. (КФТИ им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН) за проведение экспериментов по атомно-силовой микроскопии, а также к.ф.-м.н. Асанову И.П. и д.х.н. Брылеву К.А. (ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН) за организацию и проведение экспериментов по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Также автор благодарит сотрудников Института физики КФУ н.с. Вахитова И.Р. за проведение экспериментов по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, к.ф.-м.н. Гнездилова О.И. за проведение экспериментов по твердотельной ЯМР-спектроскопии, а также к.ф.-м.н. Сапарину С.В. за проведение экспериментов по спектроскопии комбинационного рассеяния.

## ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

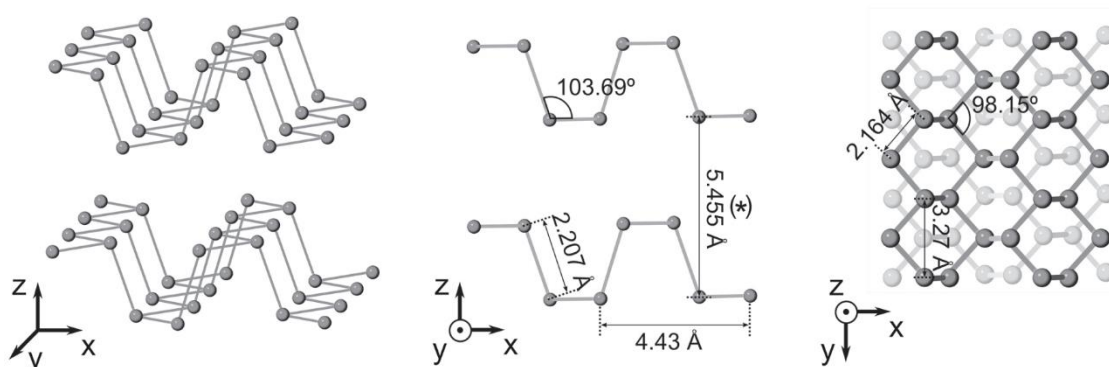
Фосфор играет одну из важнейших ролей в нашей жизни. Он является биологически значимым элементом, поскольку входит в состав костей, зубов и клеток организмов, является строительным блоком ДНК и источником энергии в форме АТФ для множества биохимических и физиологических процессов [1]. Кроме этого, фосфорсодержащие вещества находят широкое применение во многих областях промышленности и используются в качестве удобрений, инсектицидов, поверхностно-активных веществ, а также в производстве огнестойких материалов. Особое место занимают фосфорорганические соединения, которые находят применение в различных областях химической и фармацевтической промышленности [2]. На сегодняшний день, среди аллотропных модификаций наибольшее применение находят белый и красный фосфор. Однако в последние годы со стремительным развитием двумерных материалов большой интерес исследователей вызывает чёрный фосфор (ЧФ) и материалы на его основе. Благодаря своей слоистой структуре, ЧФ может довольно легко подвергаться расслоению с образованием малослойного чёрного фосфора (МЧФ) или монослоя чёрного фосфора – фосфорена.

Благодаря необычной складчатой и анизотропной структуре, уникальным полупроводниковым свойствам, высокой подвижности носителей заряда и хорошей биосовместимости двумерные материалы на основе ЧФ находят применение в различных устройствах микро- и оптоэлектроники, энергетики, катализаторах, в биомедицинских материалах и др [3–7]. Однако низкая устойчивость МЧФ к окислению на воздухе сильно ограничивает использование данного материала в условиях окружающей среды [8, 9]. Одним из способов защиты поверхности МЧФ от окисления является химическая функционализация материала. Во многих случаях подобные модификации приводят не только к увеличению стабильности к окислению, но также могут улучшить некоторые физические и физико-химические свойства материала.

В данном литературном обзоре будут рассмотрены основные свойства и способы получения ЧФ, методы расслоения ЧФ с получением МЧФ, способы функционализации поверхности МЧФ органическими и неорганическими субстратами, а также основные области применения материалов на основе МЧФ в каталитических процессах [10].

### **1.1 Получение и физико-химические свойства чёрного фосфора**

ЧФ является наиболее термодинамически стабильной аллотропной модификацией фосфора. По своей структуре ЧФ подобен графиту: слои ЧФ удерживаются за счет ван дер Ваальсовых взаимодействий (Рисунок 1). Несмотря на то, что ЧФ был впервые описан Бриджманом в 1914 году как продукт трансформации белого фосфора в высоком давлении (до 1.3 ГПа) [11], его свойства длительное время были мало изучены. Со временем были разработаны новые способы получения ЧФ, которые не требовали высоких давлений и температур. Так, Браун разработал подход к получению игольчатых кристаллов ЧФ посредством перекристаллизации белого фосфора в жидком висмуте [12]. Один из последних методов получения кристаллов ЧФ был предложен в научной группе Нилгеса [13]. Авторы получили ЧФ по газотранспортной реакции с использованием красного фосфора, сплава Au/Sn, а также минерализующего агента  $\text{SnI}_4$ . Для этого смесь реагентов запаивали в кварцевой ампуле и нагревали в двузонной муфельной печи до 600-700 °С с созданием небольшого градиента температуры. В данном процессе ЧФ образуется в пустой стороне ампулы при медленном охлаждении реагентов до 500 °С. Позднее был разработан улучшенный метод получения ЧФ, в котором в качестве минерализующих агентов были использованы только Sn и  $\text{SnI}_4$ , что значительно удешевило процедуру синтеза [14]. На данный момент газотранспортный метод является основным методом получения ЧФ для лабораторного использования.



**Рисунок 1** – Кристаллическая структура чёрного фосфора. Сделано на основе рисунка из [15].

Повышенный интерес к изучению свойств ЧФ был вызван в связи со стремительным развитием двумерных материалов и поиском новых графеноподобных материалов с уникальными физическими и химическими свойствами. В 2014 году, спустя ровно сто лет после открытия ЧФ, три независимые научные группы выделили монослойный ЧФ – фосфорен, что стало началом нового этапа в развитии химии ЧФ [16, 17]. Свойства фосфорена достаточно сильно отличаются от кристаллического ЧФ. Наиболее наглядным примером является изменение ширины запрещенной зоны ЧФ в зависимости от количества слоёв, которая составляет 0.3 эВ для ЧФ и 2.0 эВ для монослойного фосфорена [18]. Кроме этого, проведенные недавно исследования показали, что уменьшение количества слоёв ЧФ приводит к сильному увеличению подвижности носителей заряда (от 220 до  $1000 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ), а также улучшению отношения включения/выключения тока в полевых транзисторах ( $\approx 10^4 - 10^5$ ) [17]. Благодаря этим интересным свойствам, фосфорен является перспективным материалом для широкого применения в различных отраслях. Однако селективное получение монослойного фосфорена – это достаточно сложная задача. В связи с этим исследователи зачастую работают с МЧФ (англ. few-layer black phosphorus) или нанолитами чёрного фосфора (англ. black phosphorus nanosheets) – частицами ЧФ, содержащих от 1 до  $\approx 30$  слоёв фосфорена. Это позволяет получить материал с оптимальными физическими и химическими характеристиками в значительно менее трудоёмких условиях.

Несмотря на многие уникальные свойства фосфорена и МЧФ, главным препятствием в использовании данных материалов в современных устройствах микро- и оптоэлектроники является их высокая чувствительность к кислороду воздуха, что приводит к окислению материалов и существенному ухудшению их физических свойств и параметров. Неподелённые электронные пары на поверхности МЧФ обладают высоким сродством к кислороду и легко окисляются на воздухе, образуя оксиды фосфора различного состава  $P_xO_y$ . Затем оксиды фосфора реагируют с парами воды и образуют фосфорную кислоту. Такие трансформации приводят к быстрому (в течение часов) разложению МЧФ с потерей кристалличности и сильному снижению основных электронных свойств материала [19–25]. Фаврон и др. показали, что процесс окисления МЧФ индуцируется светом [24]. Под действием света возбужденные электроны на поверхности МЧФ реагируют с молекулами кислорода, образуя активные формы кислорода, которые затем реагируют с атомами фосфора на поверхности материала, образуя оксиды фосфора. Авторы исследования обнаружили, что скорость окисления линейно зависит от концентрации кислорода и интенсивности светового излучения, а также имеет экспоненциальную зависимость от квадратного корня ширины запрещенной зоны. Позднее Ванг и сотрудники предложили механизм трёхстадийного окисления фосфорена [20]. На первой стадии происходит образование супероксида кислорода  $O_2^-$  вследствие реакции кислорода с возбуждёнными светом электронами. На следующей стадии  $O_2^-$  диссоциирует на поверхности фосфорена и образует связь P–O. На третьей стадии молекулы  $H_2O$  связываются с фрагментами P–O и удаляют их с поверхности материала.

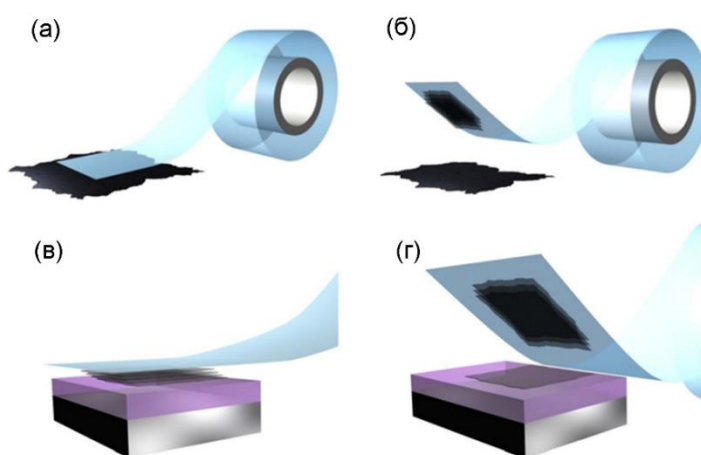
## 1.2 Получение малослойного чёрного фосфора

Существуют два основных подхода к получению МЧФ: метод «сверху-вниз», согласно которому МЧФ может быть получен в результате расслоения ЧФ, и метод «снизу-вверх», в котором МЧФ получают вследствие трансформации белого или красного фосфора.

## 1.2.1 Подход «сверху-вниз»

### 1.2.1.1 Механическое расслоение

Метод механического расслоения с помощью липкой ленты широко применяется для получения различных двумерных материалов. Данный метод впервые был предложен для получения наноллистов графена [26] и с развитием науки двумерных материалов также успешно применялся для получения других материалов, включая МЧФ. [3, 27–30]. Данный метод заключается в расслоении ЧФ с использованием липкой ленты и переносом расслоённого ЧФ на твёрдый субстрат (обычно пластины из  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) (Рисунок 2). После переноса образца остатки липкой ленты удаляются путём промывания пластины различными органическими растворителями.



**Рисунок 2** – Схематичное изображение механического расслоения ЧФ. Сделано на основе рисунка из [30].

Частицы МЧФ, полученные данным методом, использовались для получения ценной фундаментальной информации о структуре и свойствах МЧФ и фосфорена [31–33]. Однако у данного метода существует несколько серьезных недостатков. Во-первых, из-за низкой масштабируемости метода крайне трудно получить МЧФ в больших количествах, поэтому данный метод не подходит для получения МЧФ для создания большинства устройств электроники, каталитических систем или биоматериалов. Кроме того, из-за незащищенной поверхности материала МЧФ, полученный методом механического расслоения, сильно подвержен к окислению на воздухе [34].



### 1.2.1.2 Расслоение в жидкой фазе

Жидкофазное расслоение ЧФ является наиболее распространенным методом получения наноразмерных частиц ЧФ – МЧФ и квантовых точек ЧФ. При использовании данного метода образуются суспензии расслоённого ЧФ в различных органических растворителях. Наиболее подходящими растворителями в процессе жидкофазного расслоения ЧФ являются полярные органические растворители с высокой вязкостью: *N*-метилпирролидон (NMP), *N*-гексилпирролидон, бензонитрил, ДМФА, ДМСО и ионные жидкости [25, 35]. Проведённые исследования показали, что благодаря адсорбции молекул растворителя на поверхности материала МЧФ, полученный путём расслоения в жидкой фазе, проявил большую устойчивость к окислению по сравнению с МЧФ, полученным методом механического расслоения [36]. Кроме этого, метод жидкофазного расслоения также позволяет получить суспензии МЧФ в больших объемах и с высокой концентрацией (вплоть до 1 мг мл<sup>-1</sup> при использовании ионных жидкостей в качестве растворителя) [35]. Чистый МЧФ может быть получен при центрифугировании суспензии на высоких скоростях, промывке осадка различными легколетучими растворителями и высушивании материала в вакууме.

Существует несколько методов получения МЧФ в жидкой фазе.

***Расслоение под действием ультразвука.*** На данный момент расслоение ЧФ с использованием ультразвука является наиболее часто применяемым методом получения МЧФ. В данном методе сначала получают суспензию ЧФ в органическом растворителе (обычно NMP, ДМФА или ДМСО), которую затем подвергают ультразвуковому воздействию (Рисунок 3). Ультразвуковое воздействие ослабляет ван дер Ваальсовы взаимодействия между слоями ЧФ, способствуя тем самым его расслоению. Кроме этого, ультразвуковые волны создают кавитационные пузыри между слоями, которые, схлопываясь, высвобождают очень большую энергию, приводящую к расклиниванию ЧФ [37]. Преимуществами данного метода являются простота и высокая масштабируемость,

что позволяет получать МЧФ в больших количествах. К недостаткам данного метода можно отнести длительность процесса расслоения (до 100 ч.), а также относительно низкий выход МЧФ. Кроме того, жёсткое ультразвуковое воздействие влияет не только на взаимодействия между слоями ЧФ, но также может приводить к разрыву связей Р–Р внутри слоя, что уменьшает размеры и качество получаемого наноматериала.



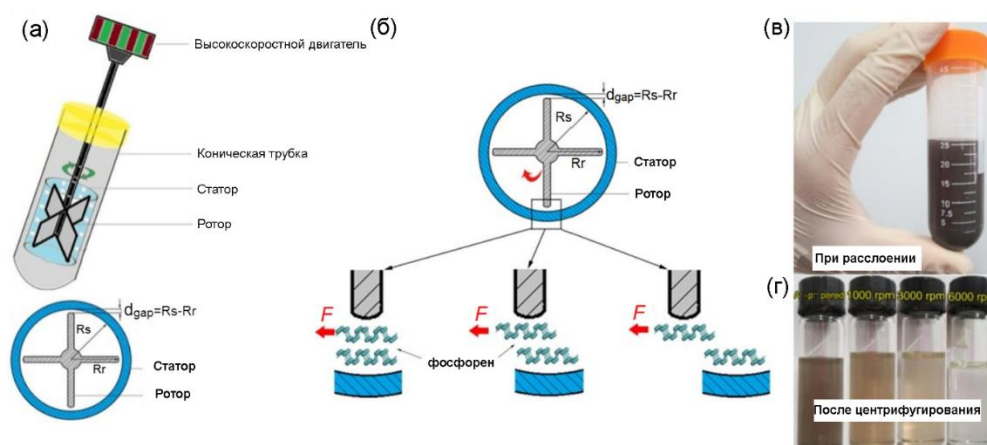
**Рисунок 3** – Схематичное изображение жидкофазного расслоения ЧФ с помощью ультразвука. Сделано на основе рисунка из [10].

В научной группе Ма разработали улучшенный метод получения МЧФ [38]. Для расслоения ЧФ авторы исследования получили суспензию ЧФ в NMP, которую затем заморозили в жидком азоте. В результате такой заморозки между слоями ЧФ образуется «лёд» из NMP, который увеличивает расстояние между слоями ЧФ, ослабляет ван дер Ваальсовы взаимодействия и тем самым облегчает процесс расслоения. В результате использования данного метода время воздействия ультразвуком сократилось до 2 часов, при этом выход МЧФ заметно увеличился по сравнению со стандартной методикой и достиг 75%. Кроме того, размеры и качество образованного МЧФ оказались лучше, чем при использовании традиционного способа ультразвукового расслоения. Стоит также отметить, что замена растворителя на смесь изопропанол/вода приводит к образованию МЧФ, функционализированного гидроксильными группами [39].

**Расслоение при помощи сдвига.** Метод расслоения материала при приложении сил сдвига (англ. shear-assisted exfoliation) впервые был предложен Колманом для получения в больших количествах наноллистов графена [40]. Немного позднее данный метод также был успешно использован для получения других двумерных материалов, в том числе МЧФ [25, 37, 41, 42]. Так, Вумер и др.

применили метод сдвига для получения МЧФ в 10-граммовых количествах [25]. Для этого кристаллы ЧФ измельчили в ступке и диспергировали в органическом растворителе (NMP). Полученную суспензию затем перенесли смеситель сдвига, который представляет собой четырёхлопастной ротор, расположенный очень близко к стационарной стенке – статору (Рисунок 4). Узкая щель между ротором и статором (0.2 мм), а также высокая скорость вращения ротора способствуют процессу расслоения ЧФ, благодаря созданию высокой скорости сдвига внутри щели.

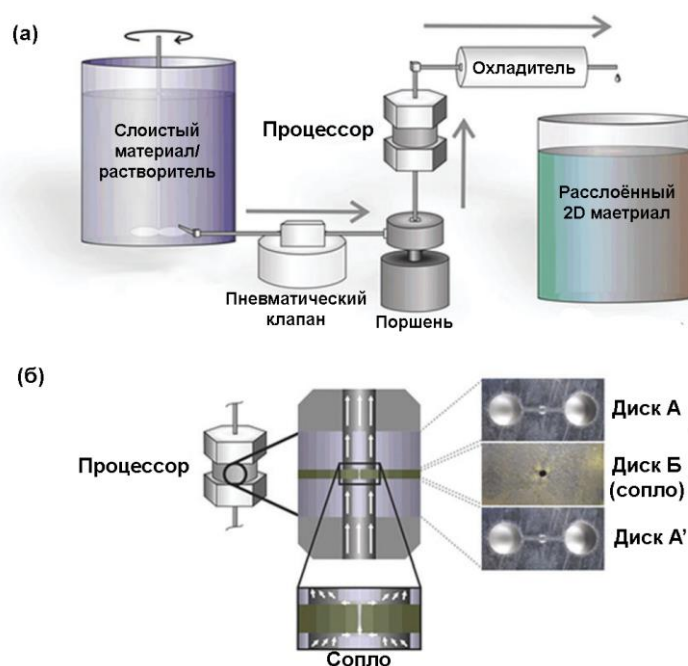
Интересно заметить, что обычный кухонный блендер также может быть использован для расслоения ЧФ. Так, Шу и др. сравнили два метода и показали, что МЧФ, полученные при использовании кухонного блендера по качеству не уступали частицам, полученным при помощи лабораторного смесителя [41].



**Рисунок 4** – а) Схематичное изображение оборудования для расслоения ЧФ с помощью сдвига. б) Изображение механизма расслоения при помощи сдвига в режиме ламинарного потока внутри щелей между ротором и статором. в) Фотография суспензии расслоённого ЧФ в NMP перед центрифугированием. г) Фотография суспензий МЧФ в NMP после центрифугирования при скорости 1000, 3000 и 6000 об·мин<sup>-1</sup> соответственно. Сделано на основе рисунка из [41].

**Мокрое измельчение.** Мокрое измельчение (англ. wet-jet milling) – это метод гомогенизации и пульверизации материалов, который на данный момент широко используется в керамической, фармацевтической и пищевой промышленности [43, 44]. Научная группа Кастильо предложила использовать данный метод для расслоения различных слоистых материалов: графита, гексагонального нитрида бора, дихалькогенидов переходных металлов, и ЧФ [44, 45]. Процесс расслоения

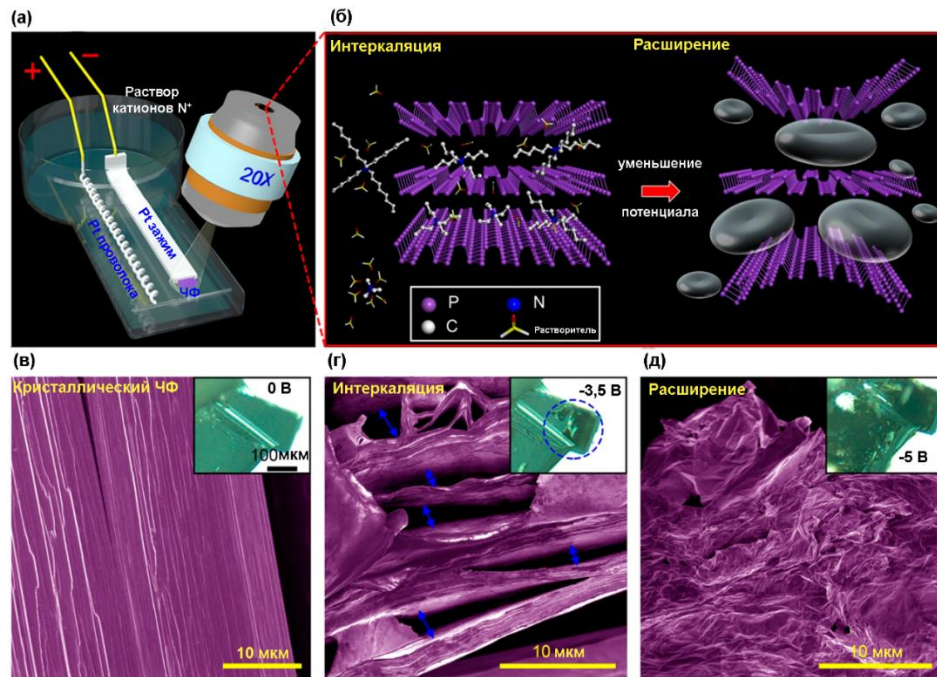
материалов в данном методе происходит под действием сил сдвига, которые образуются в результате проталкивания суспензии материала под большим давлением через узкие (0.1–0.3 мм) отверстия. Устройство мокрого измельчения схематически изображено на Рисунке 5а. Определённое количество суспензии ЧФ попадает в поршень, откуда под большим давлением жидкость отправляется в процессор, который представляет собой набор дисков с отверстиями разных размеров (Рисунок 5б). Когда жидкость попадает на диск А, струя разделяется на две части, которые встречаются при прохождении диска Б. При таком столкновении происходит частичное измельчение материала. Диск Б имеет только одно узкое отверстие диаметром 0.1 – 0.3 мм. Проходя через диск Б, растворитель создаёт большую силу сдвига, которая обеспечивает расслоение ЧФ. Данный метод позволяет получить суспензии двумерных материалов в промышленных масштабах с высокой скоростью и эффективностью.



**Рисунок 5** – а) Схема расслоения ЧФ методом мокрого измельчения. Увеличенное изображение в б) показывает расположение дисков в процессоре. Поток растворителя показан в виде белых стрелок. Сделано на основе рисунка из [45].

**Электрохимическое расслоение.** Электрохимическое расслоение является одним из самых интересных и перспективных методов получения МЧФ [46–50]. Данный метод основывается на использовании кристаллического ЧФ в качестве

катода, который помещается вместе с анодом (обычно Pt) в раствор фонового электролита (обычно солей тетраалкиламмония) в полярном органическом растворителе (ДМСО, ДМФА, пропиленкарбонат и др.). При высоких отрицательных потенциалах происходит интеркаляция ионов тетраалкиламмония между слоями ЧФ. Данный процесс затем сопровождается электрохимическим восстановлением растворителя и фонового электролита с образованием газообразных продуктов, которые, расширяясь, приводят к расклиниванию и расслаиванию отдельных слоёв ЧФ (Рисунок 6) [50]. Главными преимуществами данного метода являются высокий выход МЧФ (>80%), а также быстрота процесса (несколько минут). Ли и др. изучили влияние размера катиона на эффективность электрохимического расслоения ЧФ с использованием катионов тетраалкиламмония с различной длиной алкильных цепочек в диапазоне от метильных до октильных групп. Интересно, что наибольшая эффективность в процессе электрохимического расслоения была достигнута при использовании солей тетрабутиламмония в качестве фонового электролита. Низкая эффективность расслоения самых маленьких катионов тетраметиламмония объясняется тем, что данные катионы окружены наибольшим количеством молекул растворителя, которые образуют большой сольватный слой, препятствующий процессу интеркаляции.



**Рисунок 6** – Электрохимическая интеркаляция и расслоение ЧФ. а) Схематическая иллюстрация микроэлектрохимической ячейки, установленной под оптическим микроскопом. б) Иллюстрация процессов интеркаляции и расслоения катода из ЧФ в растворе ДМСО в присутствии солей тетраалкиламмония. в – д) Изображения сканирующей электронной микроскопии с ложным цветом кристалла ЧФ перед и после подачи напряжения: в) 0 В; г)  $-3.5$  В; д)  $-5$  В. Вставки: соответствующие изображения оптического микроскопа кристалла ЧФ при различном приложенном напряжении. Сделано на основе рисунка из [50].

Эффективного электрохимического расслоения ЧФ также можно добиться и при использовании ЧФ в качестве анода [46, 49–51]. Так, в исследовательской группе Шайджумона получили квантовые точки фосфорена при анодном расслоении ЧФ в пропиленкарбонате с использованием  $\text{LiClO}_4$  в качестве фонового электролита [49]. Более того, авторы также показали, что замена растворителя на формамид приводит к образованию квантовых точек фосфорена, допированных азотом. Жанг и др. в своей работе применили электрохимическое расслоение для получения фторированного МЧФ при использовании раствора ионной жидкости 1-этил-3-метилимидазолия тетрафторобората  $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$  в ацетонитриле в качестве электролита и источника фтора [51].

**Расслоение с помощью микроволнового излучения.** Метод расслоения ЧФ под действием микроволнового излучения разработан в исследовательской группе Шаптера и является одним из перспективных методов получения МЧФ [52]. В

данном методе суспензию ЧФ в NMP нагревают до 50 °С и подвергают микроволновому излучению на короткий промежуток времени (4 – 20 мин). Микроволновое излучение ослабляет ван дер Ваальсовы взаимодействия между слоями ЧФ и способствует его расслоению. Нерасслоённый ЧФ затем удаляется путём центрифугирования. Исследования, проведённые этой же научной группой, показали, что увеличение температуры суспензии во время эксперимента, а также увеличение продолжительности микроволнового излучения приводит к образованию квантовых точек ЧФ [53].

### 1.2.2 Подход «снизу-вверх»

Основными методами синтеза двумерных материалов в подходе «снизу-вверх» являются химическое газофазное осаждение (англ. chemical vapor deposition), а также эпитаксиальный рост. Данные методы широко используются для получения различных двумерных материалов высокого качества и больших размеров [54–58]. Известны отдельные успешные подходы и для получения фосфорена и МЧФ [59, 60]. Метод газофазного осаждения для получения МЧФ был разработан в научной группе Джи [59]. В их методе авторы сначала вырастили на кремниевой пластине тонкие плёнки из красного фосфора при нагревании порошка красного или чёрного фосфора до 600 °С в трубчатой печи. После этого плёнка красного фосфора трансформировалась в МЧФ путём нагревания образца до 950 °С при давлении 27.2 МПа в присутствии минерализующего агента Sn/SnI<sub>4</sub>. Листы МЧФ, полученные данным методом обладали средней толщиной 2 нм и площадью >3 мкм<sup>2</sup>. Шу и др. применили метод молекулярно-пучковой эпитаксии для получения квантовых точек ЧФ на поверхности кремниевой пластины [60]. В качестве источника фосфора в данном методе выступал белый фосфор, который переводился в газовую фазу при высокой температуре (900 °С). Квантовые точки ЧФ образовывались в данном методе при переносе и осаждении газообразного белого фосфора на поверхность пластины. Полученные частицы обладали пирамидальной структурой со средним радиусом 27.5 нм и высотой 3.1 нм.

Вдобавок к рассмотренным выше методам также стоит отметить сольвотермальный способ получения частично окисленного МЧФ, разработанный Тианом и др. [61]. МЧФ в данном случае был получен при нагреве смеси белого фосфора в этилендиаmine при 100 °С в течение 12 ч.

Хотя известно несколько успешных подходов к получению МЧФ, подход «снизу-вверх» всё ещё нуждается в дополнительных исследованиях, направленных на улучшение масштабируемости и качества получаемых наноматериалов.

### **1.3 Функционализация и модификация малослойного чёрного фосфора**

#### **1.3.1 Функционализация малослойного чёрного фосфора органическими молекулами**

Большинство работ по функционализации МЧФ органическими субстратами направлено на улучшение стабильности материала к окислению в условиях окружающей среды. Однако стоит заметить, что существуют несколько работ, в которых функционализация МЧФ приводила к заметному улучшению некоторых физических свойств материала, а иногда и к появлению у него новых свойств. Функционализацию МЧФ органическими молекулами можно разделить на две основные группы: ковалентная функционализация и нековалентная функционализация.

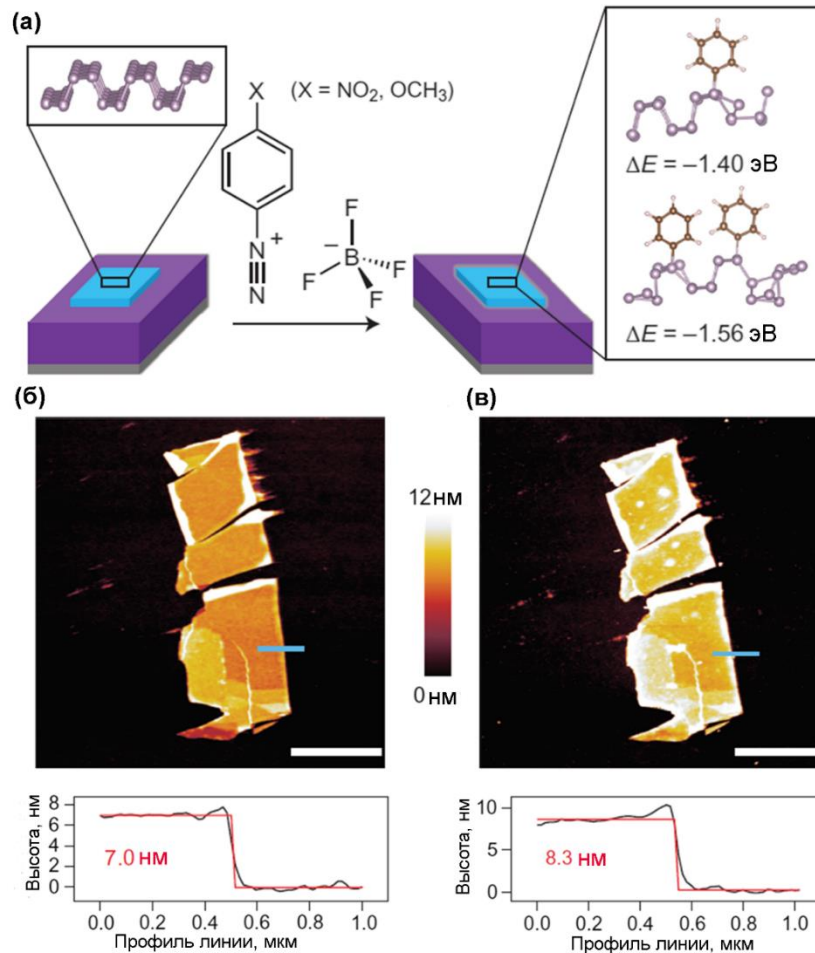
##### **1.3.1.1 Ковалентная функционализация малослойного чёрного фосфора**

Ковалентная функционализация является отличным инструментом для получения наноматериалов с повышенной устойчивостью к агрегации и растворимостью (диспергируемостью). Ковалентная функционализация органическими субстратами наиболее широко применялась для модификации углеродных материалов. Показано, что использование высокорекреационноспособных интермедиатов, такие как свободные радикалы, карбены, нитрены и др. является наиболее эффективным методом введения органических групп на поверхности материала [62–67]. Основные методы



функционализации были также успешно использованы и для получения новых материалов на основе МЧФ.

Один из первых методов функционализации МЧФ был разработан в научной группе Райдера [68]. В своей работе авторы провели функционализацию механически расслоённого ЧФ солями арилдиазония (Рисунок 7). Для проведения реакции образцы МЧФ были погружены в растворы солей арилдиазония. Функционализация протекает самопроизвольно при передачи одного электрона с поверхности МЧФ на соль арилдиазония и образовании арильного радикала, который затем реагирует с атомами фосфора на поверхности материала [69, 70]. Для введения арильных фрагментов авторы выбрали две соли диазония: тетрафторобораты 4-нитробензолдиазония (4-NBD) и 4-метоксибензолдиазония (4-MBD). Степень функционализации была определена методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Эксперименты показали более высокую реакционную способность 4-NBD по отношению к МЧФ по сравнению с 4-MBD. Данный факт объясняется более лёгким восстановлением 4-NBD, что приводит к ускоренной передаче электрона и образованию арильного радикала. Химическая функционализация МЧФ арильными радикалами привела к контролируемому эффекту допирования р-типа, который увеличил подвижность дырок и коэффициент включения/выключения в созданных на основе полученных материалов полевых транзисторах.



**Рисунок 7** – а) Схематичное изображение реакции солей арилдиазония с поверхностью МЧФ (голубая пластинка), полученным методом механического расслоения на поверхности субстрата из Si/SiO<sub>2</sub>. б) Изображение АСМ (сверху) МЧФ перед функционализацией и его профильное изображение (снизу). в) Изображение АСМ того же листа МЧФ после 30 минут воздействия 10 мМ 4-NBD. Сделано на основе рисунка из [68].

Также было установлено, что степень функционализации сильно зависит от времени воздействия солей диазония на МЧФ. Более того, высокая степень функционализации приводит к внутрислойному разрушению материала. Так, воздействие 4-NBD на МЧФ длительностью более 180 мин приводит к практически полному исчезновению сигналов ЧФ в РФЭС- и КР-спектрах, а также к потере проводимости материала. Аморфизация поверхности МЧФ при обработке солями диазония была изучена Митрович и др. [69]. По мнению авторов, взаимодействие МЧФ с солями арилдиазония приводит к переносу электрона от атомов фосфора к катионам арилдиазония. Образующиеся таким образом радикалы фосфора в плоскости МЧФ нестабильны из-за отсутствия стерических затруднений и

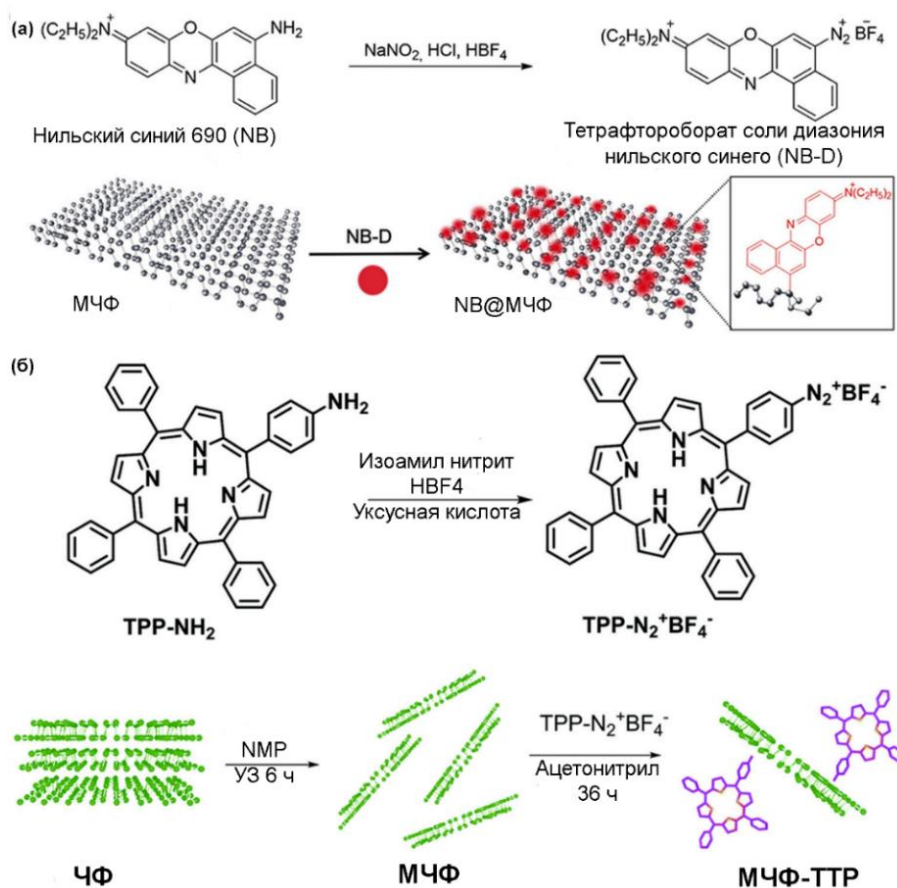
p-π-сопряжения, что вместо присоединения арильного радикала приводит к реориентации поверхности ЧФ и потере её кристалличности. Поэтому правильный подбор реагентов и условий синтеза необходим для эффективной функционализации МЧФ без потери собственных свойств и структуры материала.

Жанг и др. предложили более эффективный способ функционализации МЧФ солями диазония [70]. Для этого сначала были получены отрицательно заряженные частицы ЧФ по реакции ЧФ с BuLi, в результате которого происходит интеркаляция катионов лития между слоями ЧФ. Взаимодействие отрицательно заряженных МЧФ с солями диазония приводит к высокой степени функционализации за счет электростатического взаимодействия между наноматериалом и катионом диазония, а также за счет протекания реакции по механизму присоединения катионов. Согласно предложенному механизму, у солей диазония после отщепления азота образуется арильный катион, который затем реагирует с отрицательно заряженным ЧФ. Функционализированный таким образом МЧФ показал высокую устойчивость к окислению в условиях окружающей среды и сохранил свою кристаллическую структуру даже после 200 дней пребывания на воздухе.

Химия солей диазония является важным инструментом для функционализации МЧФ более сложными молекулами. Так, Йу и др. использовали химию диазония для функционализации МЧФ красителем нильским синим (NB) [71]. Для этого NB перевели в соль диазония (NB-D) по реакции NB с NaNO<sub>2</sub>. Затем провели функционализацию МЧФ при смешении в ацетонитриле МЧФ с NB-D в присутствии гексафторфосфата тетрабутиламмония (Рисунок 8а). Полученный материал (NB@МЧФ) показал хорошую стабильность на воздухе и биосовместимость, а также проявил высокую активность в фототермической терапии рака и эффективность в биовизуализации в ближнем ИК диапазоне.

Жанг и его коллеги также применили химию диазония для получения МЧФ, функционализированного порфиринами [9]. Для этого NH<sub>2</sub>-замещенный тетрафенилпорфирин (TRP) был преобразован в соль диазония (TRP-N<sub>2</sub><sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) с использованием изоамилнитрита и HBF<sub>4</sub>. Для проведения функционализации

полученную соль смешивали с суспензией МЧФ в ацетонитриле (Рисунок 8б). Полученный гибридный материал МЧФ–ТРР показал повышенную стабильность, а также интересные фотофизические свойства, которые могут быть использованы для создания новых оптоэлектронных устройств.



**Рисунок 8** – а) Схематическое изображение синтеза NB-D (сверху) и получения NB@МЧФ (снизу). Сделано на основе рисунка из [71] б) Схематическое изображение синтеза TPP-N<sub>2</sub><sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (сверху) и получения МЧФ и ковалентной функционализации МЧФ с помощью TPP-N<sub>2</sub><sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (снизу). Сделано на основе рисунка из [9].

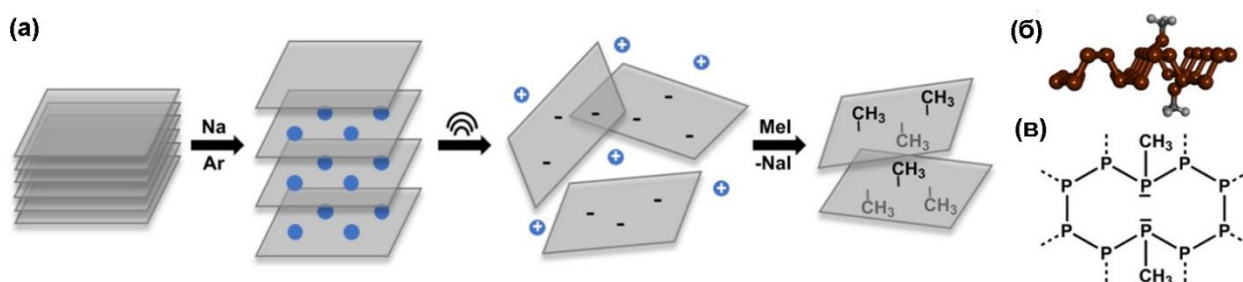
Чин и его коллеги использовали МЧФ, функционализированный 4-бромфенильными группами (4-BBD-ВР) для ковалентной сшивки сопряженного полимера поли[(1,4-диэтинилбензол)-альт-9,9-бис(4-дифениламинофенил) флуорена] (PDDF) [72]. Для этого сначала провели функционализацию МЧФ 4-бромфенильными группами с использованием тетрафторбората 4-бромбензолдиазония. Затем синтезировали PDDFg-ВР по реакции Соногаширы 4-BBD-ВР с PDDF. Полученный материал PDDFg-ВР показал повышенную стабильность в условиях окружающей среды и высокую растворимость в

различных растворителях. Кроме того, по сравнению с механическими смесями PDDF/ЧФ, запоминающее устройство на основе ковалентно сшитого полимера PDDFg-BP (Au/PDDF-g-BP/ITO) показало лучшую производительность энергонезависимой памяти с большим коэффициентом токов включения/выключения и низкими значениями напряжения включения и выключения.

Коллинз и его коллеги предложили функционализацию МЧФ с использованием солей диарилиодония [22]. Соли диарилиодония широко используются в органическом синтезе для арилирования различных нуклеофилов [73]. Кроме того, соли иодония также нашли применение в качестве мягких арилирующих агентов для различных углеродных наноматериалов. Этот метод функционализации был успешно реализован и для создания новых материалов на основе МЧФ. В данном методе МЧФ, полученный при жидкофазном расслоении, в течение 3 часов перемешивали в 10 мМ растворе различных солей иодония в ацетонитриле в присутствии гексафторфосфата тетрабутиламмония. Полученные частицы были охарактеризованы с помощью РФЭС, КР- и ИК-спектроскопии. Установлено, что функционализация поверхности арильными группами может проходить несколькими путями: помимо прямой функционализации МЧФ с образованием связи Р–С соли арилиодония могут также арилировать группы Р–ОН с образованием связей Р–О–С. Кроме того, авторы сравнили устойчивость к окислению МЧФ, модифицированных солями арилиодония, с материалами, полученными путём функционализации МЧФ солями диазония. Оказалось, что МЧФ, арилированные солями иодония, проявляют более высокую устойчивость к окислению. Ещё одним преимуществом функционализации МЧФ солями иодония является возможность функционализации материала различными алкильными группами, что открывает новые возможности для создания материалов на основе МЧФ с заданными свойствами.

Другой метод алкилирования МЧФ был предложен Хиршем и его сотрудниками [74]. Для этого была проведена интеркаляция щелочных металлов (Na, K) между слоями ЧФ с образованием интеркалятов ЧФ (Рисунок 9). Процесс

интеркаляции осуществлялся путём смешивания необходимого количества тонкоизмельченного ЧФ с натрием или калием с последующим нагреванием смеси до 70 °С (в случае Na) или 120 °С (в случае K) в течение 24 ч [75]. Полученные интеркаляты диспергировали в тетрагидрофуране (ТГФ). Затем к суспензии добавляли эквивалентное количество алкилиодида в качестве реагента для электрофильной функционализации. Дисперсию перемешивали в течение 1 ч, после чего путём фильтрации получали МЧФ, функционализированный алкильными группами.

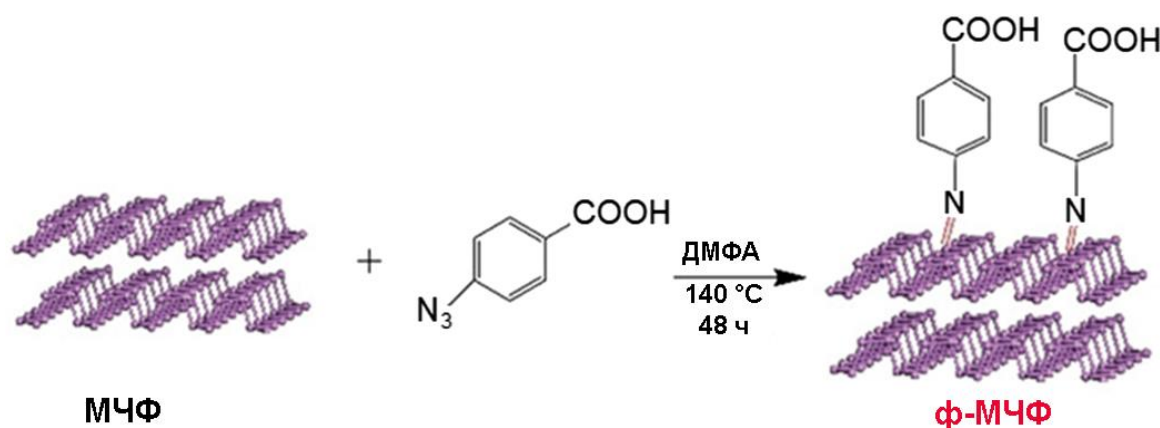


**Рисунок 9** – а) Схематичная иллюстрация восстановительного алкилирования ЧФ. Кристаллы ЧФ интеркалируются щелочными металлами в твёрдом виде, затем полученные интеркаляты диспергируются в ТГФ и реагируют с  $\text{CH}_3\text{I}$ . б) Изображение ковалентно функционализированного МЧФ двумя метильными группами. в) Химическая структура метилированного ЧФ, указывающая на разрыв связей P–P внутри слоя. Сделано на основе рисунка из [76].

Образование ковалентной связи P–C в функционализированных интеркалятах ЧФ было доказано с помощью методов РФЭС, спектроскопии КР и твердотельного ядерного магнитного резонанса ядер  $^{31}\text{P}$  с вращением под магическим углом ( $^{31}\text{P}$  MAS ЯМР), а также с применением квантово-химических расчетов теории функционала плотности (DFT). Полученные данные свидетельствуют о том, что в процессе функционализации наряду с образованием связи P–C происходит также разрыв связи P–P. Изучение реакции с помощью  $^{31}\text{P}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии для интеркалятов ЧФ показали, что интеркалированный калием ЧФ содержал около 7% локализованных и отрицательно заряженных атомов P, которые количественно реагируют с метилиодидом с образованием новых ковалентных связей P– $\text{CH}_3$  и выделением KI. Эта же исследовательская группа недавно разработала метод систематического количественного определения

степени функционализации метилированного МЧФ с использованием метода спектроскопии КР [76]. Степень функционализации хорошо коррелирует с соотношением Р/щелочной металл в используемых интеркалятах.

Янг и его коллеги предложили использовать органические азиды для функционализации МЧФ для повышения устойчивости материала к окислению [77]. Для функционализации авторы получали суспензию МЧФ в ДМФА, к которой добавляли 4-азидобензойную кислоту. Полученную смесь перемешивали при 140°C в течение 48 ч (Рисунок 10). Функционализированные МЧФ затем несколько раз промывали изопропанолом и сушили в вакуумной печи. Функционализированный материал был охарактеризован методами РФЭС, ИК- и  $^{31}\text{P}$  MAS ЯМР-спектроскопии. DFT-расчёты, подкрепленные анализом РФЭС, указывают на образование связи  $\text{P}=\text{N}$  без разрыва связи  $\text{P}-\text{P}$  внутри слоя ЧФ в функционализированном материале, что приводит к образованию пентавалентных атомов фосфора. Именно образование пентавалентных атомов фосфора на поверхности МЧФ и определяет высокую устойчивость этого материала к окислению.



**Рисунок 10** – Схема функционализации МЧФ с использованием 4-азидобензойной кислоты. Сделано на основе рисунка из [77].

Кроме высокотемпературной функционализации МЧФ органическими азидами, существуют также работы, в которых для активации азидов использовалось УФ-излучение [78] или микроволновое воздействие небольшой мощности [79].

Помимо функционализации поверхности МЧФ высокорекреационными интермедиатами, существует несколько интересных подходов к получению ковалентно функционализированных материалов, о которых стоит упомянуть. Так, Чжао и его коллеги предложили новый метод стабилизации МЧФ в условиях окружающей среды, который заключается в функционализации поверхности МЧФ амфифобным соединением кремния – 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-перфтороктилтрихлорсиланом (PFDTs) [80]. Для этого к раствору PFDTs в ДМФА добавляли МЧФ, полученный методом жидкофазного расслоения, и перемешивали в течение 24 ч. Сначала происходит гидролиз PFDTs с образованием силанолсодержащего соединения. Затем группы Si–OH реагируют с оксидами фосфора P<sub>x</sub>O<sub>y</sub> на поверхности МЧФ, которые образуются в результате частичного окисления поверхности в процессе расслоения. В результате такой сшивки поверхность МЧФ покрывается однородным амфифобным слоем. Ковалентная функционализация МЧФ с помощью PFDTs была подтверждена методами РФЭС и <sup>31</sup>P MAS ЯМР спектроскопии. Кроме того, методами РФЭС и УФ-видимой спектроскопии, а также проведением кондуктометрических исследований было установлено, что функционализированные частицы МЧФ сохраняют морфологию, кристаллическую структуру и электропроводность в течение 2 месяцев даже в среде с высокой влажностью.

Софер и др. сообщили о нескольких подходах к ковалентной химической модификации поверхности МЧФ с образованием связей P–C и P–O–C [81]. По мнению авторов, наиболее подходящими реагентами для функционализации МЧФ являются нуклеофильные соединения. Функционализация поверхности с помощью нуклеофильных реагентов проводилась при реакции ЧФ с некоторыми алкилгалогенидами, а также реакции ЧФ, активированного тионилхлоридом, со спиртами. Описанные реакции приводили преимущественно к образованию связей P–O–C; однако использование иодпроизводных также приводило к образованию связей P–C. В то же время использование высокорекреационноспособного *S*-(бромметил)этантоата в качестве реагента привело к прямому образованию связей P–C, что было подтверждено данными РФЭС и спектроскопии КР.



### 1.3.1.2 Нековалентная функционализация малослойного чёрного фосфора

Ковалентная функционализация МЧФ органическими молекулами является хорошим способом защиты поверхности материала от окисления на воздухе. Однако образование ковалентных связей часто изменяет некоторые свойства материала и не всегда в нужном направлении. Кроме того, в ряде случаев образование связи Р–С может привести к разрыву связи Р–Р внутри слоя ЧФ, что приводит к нарушению структурной целостности материала. Методы нековалентной функционализации МЧФ могут быть использованы для сохранения внутренней структуры и электронных свойств материала.

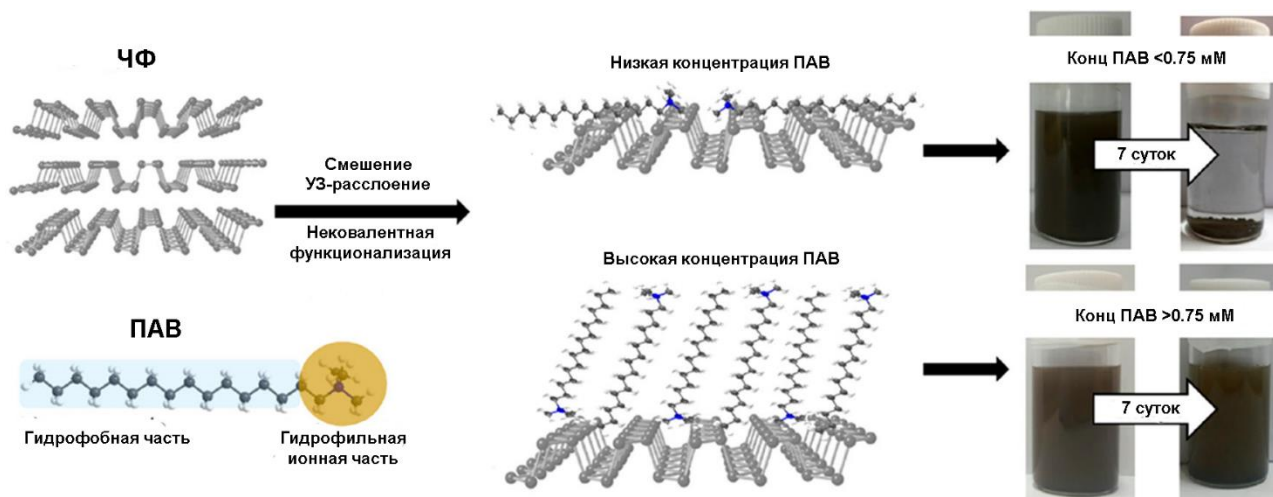
Одним из самых простых способов защиты МЧФ является стабилизация растворителем. Херсам и др. продемонстрировали, что МЧФ, полученные жидкофазным расслоением в высококипящих растворителях, таких как NMP, образуют сольватную оболочку, которая предотвращает окисление материала [35]. Аналогичные результаты были получены в научной группе Ли при исследовании МЧФ, полученных электрохимическим расслоением ЧФ [51].

Валя и др. исследовали ионные жидкости в качестве стабилизирующих агентов, предотвращающих окисление поверхности МЧФ [82]. Окисление поверхности происходит под действием активных форм кислорода, которые фотохимически генерируются на поверхности МЧФ в условиях окружающей среды [25]. В качестве тушителей этих повреждающих частиц на поверхности МЧФ использовали ионные жидкости на основе солей имидазолия. Частицы МЧФ для процесса функционализации были приготовлены путём механического расслоения, которые затем были покрыты различными солями имидазолия в течение 40 минут. После этого частицы промыли ацетонитрилом и сушили в токе азота. Хемосорбция ионных жидкостей на поверхности МЧФ была подтверждена методом РФЭС, а также DFT расчетами. Далее был смоделирован процесс окисления с использованием метода *in situ* сканирующей электронной микроскопии окружающей среды (англ. environmental scanning electron

microscopy). Для генерации активных форм кислорода в ходе эксперимента вакуумная камера прибора заполнялась небольшим количеством (примерно 8 Па) паров  $H_2O$ . Проведение визуализации чистого МЧФ в таких условиях приводила к стремительной деградации материала в течение 15 минут, в то время как МЧФ, обработанные тетрафтороборатом 1-бутил-3-метилимидазолия  $[BMIM][BF_4]$ , сохраняли высокую стабильность даже после 180 минутного облучения. А в условиях окружающей среды частицы МЧФ с обработанной поверхностью сохраняли свои основные электронные характеристики в течение 92 дней.

Нековалентная функционализация поверхностно-активными веществами (ПАВ) широко используется для создания устойчивых водных суспензий различных двумерных материалов [83–85]. Стабилизация наноматериалов происходит за счет адсорбции поверхностно-активных веществ на поверхности материала, что создает стерические и электростатические барьеры, которые предотвращают агрегацию отдельных частиц [86]. Ким и др. сообщили об эффективном расслоении и стабилизации МЧФ в присутствии бромида цетилтриметиламмония (СТАВ) [87]. Функционализированные частицы МЧФ были получены путём обработки ультразвуком суспензии ЧФ в водном растворе СТАВ (Рисунок 11). Использование СТАВ значительно повышает выход МЧФ в процессе расслоения, а также приводит к получению стабильной и концентрированной суспензии в воде. В этом случае функционализация обусловлена взаимодействием заряженной группы ПАВ с неподелённой электронной парой МЧФ, при этом длинная гидрофобная цепочка ориентирована вдоль плоскости материала (при низкой концентрации) или вертикально (при высокой концентрации) на поверхности МЧФ. Сильное нековалентное взаимодействие между МЧФ и СТАВ было доказано исследованиями 1D и 2D ЯМР-спектроскопии, а также DFT расчетами. Авторы показали, что функционализированный МЧФ снижает скорость деградации в условиях окружающей среды на 70-80%. При этом материал сохраняет свои основные свойства после простого удаления ПАВ вакуумной фильтрацией с последующей промывкой водой. Ху и др. также сообщили о функционализации МЧФ с помощью

СТАВ. [88] Авторы провели обработку ЧФ с помощью BuLi для получения МЧФ, интеркалированного ионами  $\text{Li}^+$ . Отрицательно заряженные частицы МЧФ взаимодействуют с положительно заряженными молекулами СТАВ за счет сильного электростатического притяжения.



**Рисунок 11** – Схематическое изображение получения МЧФ, функционализированного СТАВ. Фотографии показывают диспергируемость водных растворов МЧФ при различных концентрациях ПАВ. Сделано на основе рисунка из [87].

Другой пример функционализации МЧФ посредством электростатических взаимодействий был предложен Фенгом и др. [89]. В своих исследованиях авторы использовали полидиметилдиаллиламмонийхлорид (PDDA) в качестве стабилизирующего полимера для получения высококонцентрированных функционализированных частиц МЧФ в водной фазе. Положительно заряженные атомы азота PDDA обеспечивают электростатические взаимодействия с неподелённой парой электронов атомов фосфора на поверхности МЧФ. Такие взаимодействия повышают устойчивость к окислению нанокompозита в условиях окружающей среды. Кроме того, полимерная оболочка также создаёт стерические препятствия для проникновения кислорода и воды к поверхности МЧФ, что также обеспечивает стабилизацию материала. Проведённые эксперименты методами РФЭС и спектроскопии КР подтвердили высокую химическую стабильность функционализированного PDDA МЧФ даже после 15 дней воздействия воздуха.

Кокаараслан и др. предложили интересный подход к *one-pot* фотополимеризации и нековалентной функционализации МЧФ с помощью полученных полимеров [90]. Для этого МЧФ смешивали с мономером (различные акрилаты) и ониевыми солями, которые служили в качестве соинициаторов полимеризации. Затем полученную смесь обрабатывали видимым и ближним ИК-излучением, чтобы инициировать процесс полимеризации. При облучении возбужденные электроны из зоны проводимости МЧФ переносятся на ониевые соли, генерируя тем самым свободные радикалы, которые вызывают полимеризацию.

Существует несколько примеров функционализации МЧФ различными ароматическими молекулами, которые удерживаются на поверхности МЧФ за счет ван дер Ваальсовых взаимодействий. В 2016 году Хирш и др. предложили использовать 7,7,8,8-тетрациано-хинодиметан (TCNQ) и перилендиимид (PDI) для функционализации МЧФ [91]. Для процесса функционализации использовали измельченный в ступке ЧФ, который смешивали с раствором TCNQ или PDI в ТГФ и перемешивали в течение 3 суток в инертной атмосфере. Нековалентная функционализация полученных композитов ЧФ–TCNQ и ЧФ–PDI была подтверждена с помощью УФ-видимой спектроскопии, ИК-Фурье и флуоресцентной эмиссионной спектроскопии, а также методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии, совмещенной со спектроскопией характеристических потерь энергии электронами (STEM-EELS). Примечательно, что эксперименты в УФ-видимой области и ИК-Фурье спектроскопии выявили образование комплекса с переносом заряда в материале ЧФ–TCNQ, где реализуются восстановленные формы TCNQ, а именно анион-радикальные и дианионные формы.

Пумера и его сотрудники получили МЧФ, функционализированный антрахиноном путём простого смешивания МЧФ с избыточным количеством антрахинона [42]. Функционализация поверхности МЧФ была доказана методами РФЭС-спектроскопии, а также электрохимическими исследованиями. Авторы показали, что МЧФ, функционализированный антрахиноном, проявлял большую

устойчивость к окислению, чем чистый МЧФ, и сохранял свою кристалличность в течение 30 дней нахождения на воздухе. Более того, электрохимические исследования показали, что нековалентная модификация МЧФ с помощью антрахинона не только повышает химическую стабильность, но и приводит к приобретению материалом новых окислительно-восстановительных свойств.

Тоффанин и др. провели нековалентную функционализацию для создания нанокompозитов МЧФ с флуоресцентными борными производными пирена [92]. Функционализация происходила путём смешивания расслоённых листов ЧФ с производными пирена в ТГФ. Функционализация была подтверждена спектроскопией ЯМР, флуоресцентной микроскопией и DFT расчетами. Дальнейшие исследования показали, что эти материалы могут быть использованы в флуоресцентных хемосенсорах для обнаружения кислорода.

Основные подходы ковалентной и нековалентной функционализации МЧФ органическими субстратами представлены в Таблице 1.

Таблица 1 – Функционализация МЧФ органическими молекулами.

Функционализирующий агент	Метод получения МЧФ	Метод функционализации	Стабильность на воздухе	Применение	Ссылка
Соли арилдиазония	Механическое расслоение	Химия диазония	25 дней	Полевые транзисторы	[68]
Соли арилдиазония	Воздействие BuLi на ЧФ	Химия диазония	200 дней	Катализатор восстановления 4-нитрофенола	[70]
Нильский синий	Жидкофазное расслоение	Химия диазония	3 дня	Фототермическая терапия рака, визуализация в ближнем ИК	[71]
Порфирины	Жидкофазное расслоение	Химия диазония	1 неделя	Оптоэлектронные устройства	[9]
PDDF	Жидкофазное расслоение	Химия диазония; реакция Соногаширы	Улучшенная	Устройства энерго-независимой памяти	[72]
Соли диарилиодония	Жидкофазное расслоение	Химия иодония	1 неделя	—	[22]
Алкилирование	Интеркаляция Na и K	Реакция между интеркалятами ЧФ и алкилгалогенидами	—	—	[74]
Органические азиды	Жидкофазное расслоение	Присоединение нитренов	21 день	—	[77]
Органические азиды	Жидкофазное расслоение	Присоединение нитренов	Низкая	—	[78]
Органические азиды	Жидкофазное расслоение	Присоединение нитренов	—	Биосенсор	[79]
PFDTs	Жидкофазное расслоение	Реакция между группами Si-OH и P <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	2 месяца	—	[80]
Нуклеофильные соединения	Жидкофазное расслоение	Нуклеофильное присоединение	-	—	[81]
Ионные жидкости	Механическое расслоение	Хемосорбция ионных жидкостей	92 дня	—	[82]
СТАВ	Жидкофазное расслоение	Ван дер Ваальсовы взаимодействия	35 дней	—	[87]
СТАВ	Воздействие BuLi на ЧФ	Электростатические взаимодействия	1 месяц	Огнестойкий материал	[88]
PDDA	Жидкофазное расслоение	Ван дер Ваальсовы взаимодействия	15 дней	Насыщающийся поглотитель в волоконном лазере	[89]
TCNQ, PDI	Воздействие TCNQ и PDI	Ван дер Ваальсовы взаимодействия	Улучшена для PDI, низкая для TCNQ	—	[91]
PDI	Воздействие PDI	Ван дер Ваальсовы взаимодействия	От 7 до 22 дней	Полевой транзистор	[93]
Антрахинон	Жидкофазное расслоение	Ван дер Ваальсовы взаимодействия	30 дней	—	[42]
Борные производные пирена	Жидкофазное расслоение	Ван дер Ваальсовы взаимодействия	6 месяцев	Хемосенсор	[92]

### **1.3.2 Модификация малослойного чёрного фосфора неорганическими субстратами**

Функционализация и модификация МЧФ различными неорганическими субстратами также может быть использована для повышения устойчивости материала к окислению. Стоит отметить, что частично окисленный МЧФ сам по себе является модифицированным материалом с измененными свойствами, который также может представлять интерес. Например, Фенг и др. показали, что частичное окисление МЧФ может увеличить каталитическую активность материала в реакциях выделения кислорода (OER) и восстановления кислорода (ORR) [94]. Кроме того, окисление МЧФ также может изменить полупроводниковые свойства материала [95]. Поэтому контролируемое окисление МЧФ также является интересной, хотя и очень сложной задачей.

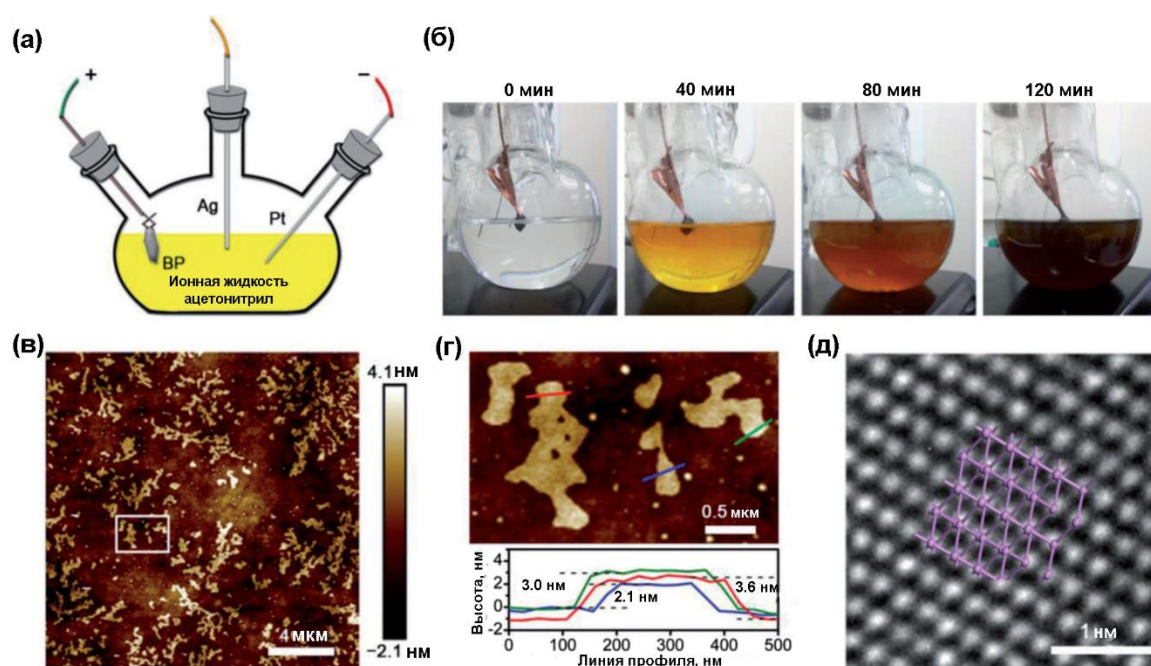
Помимо повышения устойчивости к окислению, неорганическая модификация МЧФ также может изменить электронные, оптические и другие физические свойства материала. Кроме того, в ряде случаев это может привести к изменению химических свойств материала, как это, например, наблюдается в ЧФ, интеркалированном щелочными металлами [70, 74, 75].

В этой главе будут рассмотрены основные подходы к получению материалов на основе МЧФ, модифицированном неорганическими соединениями.

#### **1.3.2.1 Функционализация МЧФ неорганическими молекулами**

По своему смыслу и использованным методикам этот подход очень похож на функционализацию МЧФ органическими субстратами, рассмотренную в предыдущих главах. В некоторых случаях для функционализации поверхности МЧФ даже использовались органические прекурсоры, что несколько стирает грань между органической и неорганической функционализацией материала. Было решено привести примеры такой функционализации в этой главе, исходя из того, что конечные продукты функционализации МЧФ не содержат в своем составе органических молекул.

В 2017 году Жанг и др. получили фторированный МЧФ при использовании электрохимического подхода [51]. Функционализацию МЧФ проводили *in situ* при анодном электрохимическом расслоении ЧФ. Процесс расслоения осуществлялся по трехэлектродной схеме, в которой ЧФ, Pt и Ag выступали соответственно в качестве рабочего, вспомогательного электрода и псевдоэлектрода сравнения (Рисунок 12). Расслоение проводилось в ацетонитриле с использованием [EMIM][BF<sub>4</sub>] в качестве фонового электролита при потенциале +8 В (относительно серебряного электрода сравнения) в течение 120 минут. Ионы BF<sub>4</sub><sup>-</sup> служили источником фтора в данном процессе расслоения-функционализации.



**Рисунок 12** – Синтез и характеристика фторированного МЧФ. а) Схематическое изображение устройства экспериментальной электрохимической ячейки. б) Фотографии процесса расслоения и фторирования ЧФ в 0.1 М растворе [EMIM][BF<sub>4</sub>] в ацетонитриле. в) Изображение АСМ большой площади для фторированного МЧФ. г) Увеличенное изображение АСМ области, отмеченной белым прямоугольником в в) для фторированного МЧФ и соответствующие профильные изображения. Сделано на основе рисунка из [51].

Структура полученного фторированного МЧФ (FP) была исследована методами РФЭС, ИК-Фурье, УФ-видимой спектроскопии, а также методом атомно-силовой микроскопии. АСМ-изображения FP показали, что полученные частицы имели аморфную морфологию с ровными краями, что свидетельствует о структурных изменениях, произошедших в процессе фторирования. Исследование



УФ-видимой и ближней ИК спектроскопии показало небольшое увеличение ширины запрещенной зоны для FP по сравнению с чистым МЧФ. Кроме того, с помощью методов АСМ, спектроскопии КР и УФ-видимой спектроскопии была также исследована устойчивость материала к окислению. Полученные данные свидетельствовали о высокой устойчивости FP к окислению в условиях окружающей среды. Стабильность материала объясняется высокой электроотрицательностью фтора в функционализированном материале, который отталкивает молекулы кислорода и препятствует окислению материала.

Янг и его коллеги применили метод истирания в шаровой мельнице для получения МЧФ, функционализированного ОН-группами [96]. В их методе смесь ЧФ и LiOH помещали в шаровую мельницу, содержащую шарики из  $ZrO_2$ . Мельницу герметично закрыли в инертной атмосфере и проводили процесс измельчения в течение 24 часов. После измельчения функционализированные нанолиты ЧФ промывали водой для удаления остаточного LiOH и высушили в вакууме. Полученный наноматериал был охарактеризован с помощью РФЭС, спектроскопии КР, а также методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Для сравнения авторы попытались измельчить только чистый ЧФ, что привело к образованию большого количества красного фосфора по окончании эксперимента. Данный факт позволил установить, что добавление LiOH приводит к увеличению стабильности ЧФ в полученном композите в условиях достаточно жесткого процесса истирания в шаровой мельнице. Кроме этого, авторы также исследовали полученные ОН-функционализированные частицы МЧФ в фотокаталитической реакции выделения водорода (HER). Увеличенная ширина запрещенной зоны в полученном материале повысила восстанавливающую способность электронов, а также замедлило электронно-дырочную рекомбинацию, что привело к увеличению активности нанокompозита в исследуемом процессе.

Недавно Шу и соавторы показали, что расслоение ЧФ с помощью ультразвука в среде изопропанол/вода при заморозке смеси приводит к получению частиц МЧФ, модифицированных ОН-группами [39]. Исследование полученного наноматериала методом УФ-видимой спектроскопии показали увеличение ширины

запрещенной зоны, вызванное восстановлением материала. Кроме этого, эксперименты просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и РФЭС также подтвердили длительную (более 30 дней) стабильность на воздухе функционализированных МЧФ. Наконец, авторы показали, что МЧФ с гидроксильными функциональными группами проявляет высокую каталитическую активность и селективность в фотохимическом восстановлении  $\text{CO}_2$  до  $\text{CO}$ .

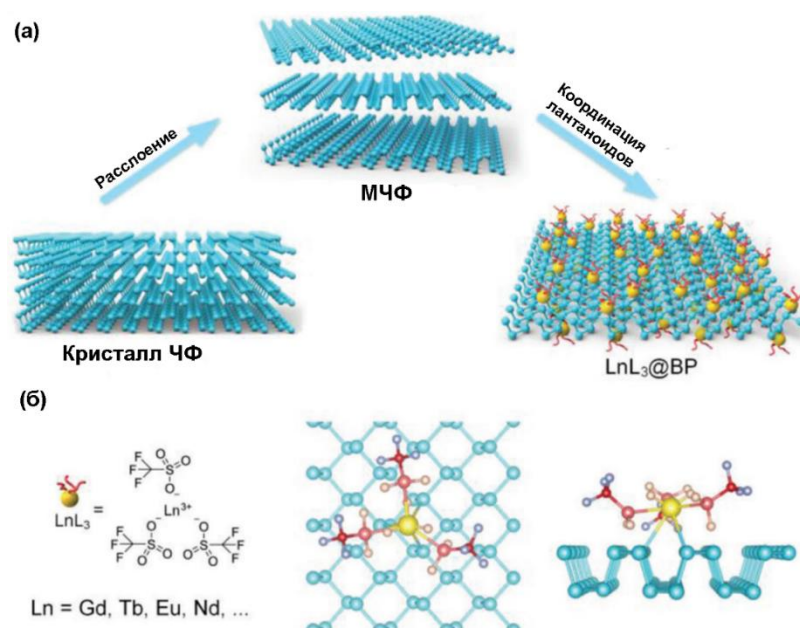
Техника механохимического воздействия в шаровой мельнице также была реализована Ченгом для функционализации МЧФ  $\text{NH}_2$ -группами [97]. Для этого кристаллы ЧФ и  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  в массовом соотношении 1:2 подвергали механическому измельчению при 150 об/мин в течение 4 ч в атмосфере аргона. Будучи небольшой и полярной молекулой,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  сильно адсорбируется на поверхности ЧФ и способствует расслаиванию ЧФ под действием сил сдвига, возникающих в процессе измельчения. Функционализация МЧФ  $\text{NH}_2$ -группами была подтверждена данными РФЭС и ИК-спектроскопии. Электрохимические измерения показали, что функционализация МЧФ значительно повышает его каталитическую активность в электрохимической реакции выделения водорода.

Наличие неподелённых электронных пар у атомов фосфора открывает новые возможности для функционализации МЧФ за счет образования катион- $\pi$ -взаимодействий, координации МЧФ к атомам металла в металлокомплексах и образования связей по донорно-акцепторному механизму. DFT расчеты, выполненные Йенко, показывают принципиальную возможность образования координационных соединений между атомами фосфора фосфорена и некоторыми ненасыщенными комплексами металлов [98]. Примечательно, что все смоделированные взаимодействия относятся к Льюисовскому типу кислотно-основных взаимодействий, даже несмотря на то, что неподелённые электронные пары фосфора на поверхности фосфорена обладают ограниченной донорной способностью.

Чу и его коллеги использовали комплекс титана с *n*-толуолсульфокислотой ( $\text{TiL}_4$ ) для образования координационных соединений с МЧФ [99]. Для проведения реакции МЧФ, полученный жидкофазным расслоением, смешивали с  $\text{TiL}_4$  в NMP

и перемешивали в течение 15 часов в атмосфере азота. Полученный наноккомпозит ( $\text{TiL}_4@BP$ ) затем выделили центрифугированием.  $\text{TiL}_4@BP$  был охарактеризован с помощью методов РФЭС, КР и ЯМР спектроскопии, которые подтвердили координацию атомов фосфора к  $\text{TiL}_4$ . С помощью АСМ и оптической микроскопии показано, что координация к  $\text{TiL}_4$  защищает МЧФ от окисления даже в условиях высокой влажности (95%). Образование связи P– $\text{TiL}_4$  занимает неподелённую пару электронов фосфора, предотвращает окисление и повышает устойчивость наноккомпозита в воде и влажном воздухе. Кроме того, частицы  $\text{TiL}_4@BP$  также обладают высокой биосовместимостью и фототермической активностью, что позволяет их использовать в биомедицине, например, в противоопухолевой терапии. Помимо комплексов титана были также получены МЧФ, координированные сульфатными комплексами рутения [100]. Данный наноматериал использовался в качестве добавки к эпоксидной смоле для повышения её огнестойкости.

В 2018 г. Йу и соавторы получили МЧФ, координированный лантаноидами, в ходе реакции различных трифторметансульфонатов лантаноидов ( $\text{LnL}_3$ ) с расслоёнными частицами ЧФ (Рисунок 13) [101]. Электрофильность трифторметансульфонатных ионов снижает электронную плотность у ионов  $\text{Ln}^{3+}$ , что повышает их координирующую способность. Координация к атомам металла, как и стабилизация поверхности МЧФ, происходит по тому же механизму, что и в предыдущем примере. Успешная координация атомов фосфора к комплексам  $\text{LnL}_3$  подтверждена данными РФЭС, КР и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), а также значительным изменением  $\zeta$ -потенциала полученного материала. Известно, что многие металлы семейства лантаноидов обладают уникальными магнитными, люминесцентными и флуоресцентными свойствами [102–104]. В данном случае функционализация МЧФ лантаноидами придает материалам флуоресцентные свойства, что позволяет использовать их в магнитно-резонансной томографии и других биомедицинских областях применения.



**Рисунок 13** – а) Схематическая иллюстрация получения МЧФ, координированного лантаноидами. б) Формула LnL<sub>3</sub> и атомистическая модель поверхности МЧФ, координированного лантаноидами. Сделано на основе рисунка из [101].

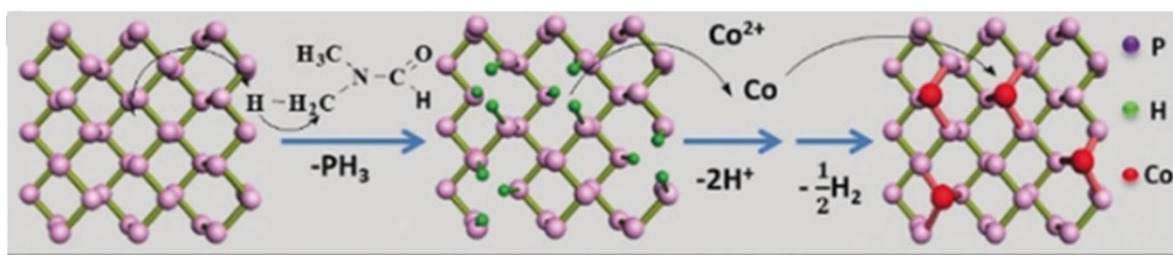
Рао и его коллеги функционализировали МЧФ такими кислотами Льюиса, как InCl<sub>3</sub> и B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> [105]. Эти соединения ковалентно связываются с неподелёнными электронными парами фосфора по донорно-акцепторному механизму. Для функционализации получали суспензию МЧФ в ТГФ, в которую затем добавляли InCl<sub>3</sub> или B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> и перемешивали в течение 48 часов. Функционализация МЧФ с образованием связи η-ν была доказана с помощью методов РФЭС и КР-, <sup>31</sup>P MAS ЯМР-спектроскопии и ЭДС-анализа. Исследования методом спектроскопии КР также показали высокую устойчивость полученных функционализированных материалов к окислению в условиях окружающей среды (более 20 суток). Кроме того, функционализация материала также увеличила каталитическую активность материала в фотохимической реакции выделения водорода.

Йу и др. использовали ионы Ag<sup>+</sup> для защиты МЧФ от окисления [106]. Для этого МЧФ, полученные при механическом расслоении, погружали в раствор нитрата серебра в NMP в течение 2 ч. Затем функционализированные частицы (BP<sub>Ag(+)</sub>) промывали NMP и сушили в токе аргона. Неподелённые пары электронов

атомов фосфора в ЧФ образуют равномерно распределенную сопряженную  $\pi$ -систему. Известно, что некоторые ионы металлов, такие как  $\text{Ag}^+$ , могут взаимодействовать с сопряженной  $\pi$ -системой посредством катион- $\pi$  взаимодействия [107]. В случае  $\text{BP}_{\text{Ag}^{(+)}}$  наиболее вероятно, что ионы  $\text{Ag}^+$  взаимодействуют со всей сопряженной системой, а не с одним атомом фосфора. Адсорбция ионов  $\text{Ag}^+$ , а также реализация катион- $\pi$ -взаимодействий подтверждены квантово-химическими расчетами. Функционализация МЧФ ионами  $\text{Ag}^+$  повысила как устойчивость материала к окислению, так и эффективность транзисторов, созданных на основе нанокompозита. Стоит отметить, что такой метод функционализации также был успешно применён и для получения МЧФ, функционализированных другими ионами металлов, такими как  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Hg}^{2+}$ .

Янг и его коллеги представили новый метод получения двумерных фосфидов переходных металлов путём допирования листов ЧФ с применением сольвотермального синтеза [108]. Для этого ацетилацетонат  $\text{Co}$  (II) или  $\text{Ni}$  (II) смешивали с суспензией в ДМФА электрохимически полученного МЧФ. Смесь нагревали при  $180^\circ\text{C}$  в течение 5 ч в автоклаве с тефлоновым покрытием, в результате чего были получены двумерные фосфиды переходных металлов с приблизительными формулами  $\text{Co}_2\text{P}$  и  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ . Кроме того, авторы показали, что этот метод позволяет получать биметаллические фосфиды  $\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}\text{P}$ , где  $0 < x < 2$ , используя соответствующие мольные соотношения источников  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{P}$ . Механизм процесса допирования был тщательно изучен и схематично изображён на Рисунке 14. Согласно этому механизму, в высокотемпературных условиях поверхность ЧФ реагирует с ДМФА, в результате чего выделяется фосфин  $\text{PH}_3$ , что создаёт вакансии фосфора в решетке ЧФ. Атомы фосфора, соседствующие с вакансиями, продолжают реагировать с ДМФА, образуя гидрированные фосфорные фрагменты. Затем гидрированные атомы фосфора восстанавливают ионы металлов, что приводит к их внедрению в кристаллическую решётку и образованию двумерных фосфидов металлов. Отмечается, что полученные двумерные материалы обладают полупроводниковыми свойствами  $p$ -типа. Кроме

того, частицы  $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{P}$  демонстрируют высокую каталитическую активность и хорошую стабильность в электрохимической реакции выделения кислорода.



**Рисунок 14** – Предложенный механизм синтеза двумерного  $\text{Co}_2\text{P}$  сольвотермальным методом. Сделано на основе рисунка из [108].

В Таблице 2 представлены основные синтетические способы функционализации МЧФ неорганическими субстратами.

**Таблица 2** – Функционализация МЧФ неорганическими субстратами.

Функционализирующий агент	Метод получения МЧФ	Метод функционализации	Стабильность на воздухе	Применение	Ссылка
Фторирование	Электрохимическое расслоение	Электрохимическая функционализация	7 дней	Фототермическая терапия	[51]
ОН- группы	Измельчение в шаровой мельнице	Измельчение в шаровой мельнице в присутствии LiOH	—	Фотокаталитическая реакция выделения водорода	[96]
ОН- группы	Жидкофазное расслоение	Расслоение в смеси изопропанол/вода	30 дней	Фотокаталитическое восстановление $\text{CO}_2$	[39]
$\text{NH}_2$ -группы	Измельчение в шаровой мельнице	Измельчение в шаровой мельнице в присутствии $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	—	Электрокаталитическая реакция выделения водорода	[97]
$\text{TiL}_4$	Жидкофазное расслоение	Координация комплексов металлов	72 ч.	Биомедицина	[99]
$\text{RuL}_3$	Жидкофазное расслоение	Координация комплексов металлов	—	Огнестойкий материал	[100]
$\text{LnL}_3$	Жидкофазное расслоение	Координация комплексов металлов	8 дней	Магнитно-резонансная томография	[101]
$\text{InCl}_3, \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	Жидкофазное расслоение	Донорно-акцепторный механизм	20 дней	Фотокаталитическая реакция выделения водорода	[105]
$\text{Ag}^+$	Механическое расслоение	Катион-π взаимодействия	3 дней	Полевой транзистор	[106]
Co, Ni	Электрохимическое расслоение	Сольвотермальное допирование	—	Электрокаталитическое выделение кислорода	[108]

### 1.3.2.2 Гибридные материалы на основе малослойного чёрного фосфора

Благодаря своей высокой поверхностной энергии и относительно легкой функционализируемости МЧФ является отличным исходным материалом для создания различных 0D/2D и 2D/2D гибридных материалов. В большинстве случаев создание гибридных систем на основе МЧФ приводит к повышению стабильности к окислению поверхности МЧФ, а также может привести к приобретению новых свойств у получаемого нанокompозита за счет синергетического эффекта между МЧФ и модифицирующим материалом.

Большинство 0D/2D наногибридов представляют собой наночастицы (НЧ) металлов или их оксидов и солей, иммобилизованные на поверхности МЧФ. В случае 2D/2D нанокompозитов широко применяются гибриды МЧФ с другими неорганическими 2D материалами, такими как графен, халькогениды переходных металлов и гексагональный нитрид бора. В данной главе будут рассмотрены основные подходы к получению таких гибридных материалов.

#### *0D/2D гетероструктуры на основе малослойного чёрного фосфора.*

Наноразмерные частицы различного состава получили активное развитие в течение последних нескольких десятилетий и нашли применение во многих областях науки, медицины и промышленности [109–112]. Создание 0D/2D гетероструктур за счёт иммобилизации НЧ на поверхности материала носителя улучшает стабильность частиц к агрегации и позволяет сохранить основные свойства НЧ. Самый распространённый метод иммобилизации заключается в простом смешивании и перемешивании суспензий носителя и НЧ, хотя в некоторых случаях для повышения стабильности полученного нанокompозита используются функционализированные носители или НЧ [86].

НЧ переходных металлов (НЧПМ) обычно получают восстановлением солей соответствующих металлов [86]. Проведение восстановления солей в присутствии носителя приводит к одновременному образованию и иммобилизации НЧ металлов на поверхности материала. Эти традиционные способы создания 0D/2D нанокompозитов широко использовались для получения НЧПМ,

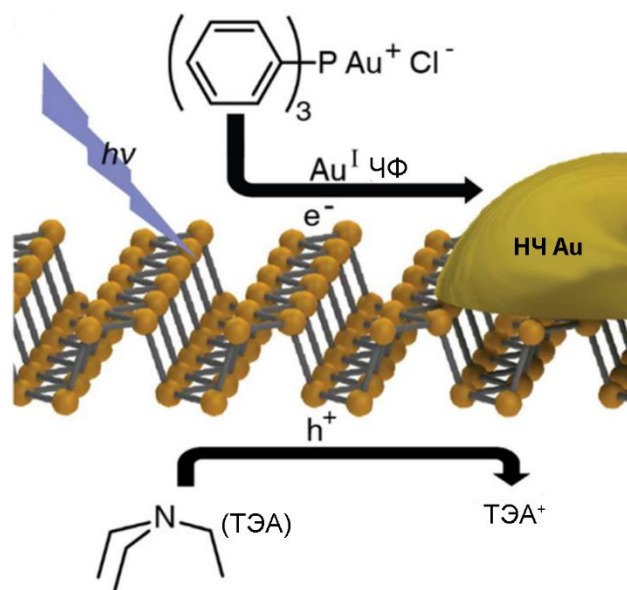
иммобилизованных на поверхности МЧФ [113–120]. Чин и его коллеги использовали метод *in situ* химического восстановления и иммобилизации для получения НЧ Pt, Au и Ag, закреплённых на поверхности МЧФ [117]. Их метод заключался в смешивании водных растворов соответствующих солей ( $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{HAuCl}_4$  или  $\text{AgNO}_3$ ) с суспензией МЧФ в NMP и добавлении к полученной смеси восстановителя  $\text{NaBH}_4$ . Исследования РФЭС полученных наноконпозитов выявили небольшой сдвиг в область более высоких энергий для пиков  $P^0 2p_{3/2}/2p_{1/2}$  в соответствующих РФЭС-спектрах, что свидетельствует о переносе электронной плотности от МЧФ к НЧПМ. Проведённые квантово-химические исследования также подтвердили это явление. Такой межфазный перенос заряда с поверхности ЧФ на нанесенные металлы может быть использован для корректировки электронных свойств в полученных композитах путём изменения природы, структуры и состава металлических НЧ. Аналогичный подход был использован Лью и его сотрудниками для получения нанокластеров Pt/Rh различного состава, иммобилизованных на поверхности МЧФ [116]. Полученные наноконпозиты авторы применили в процессе электрокаталитического выделения водорода. Установлено, что нанокластеры состава  $\text{Pt}_1\text{Ru}_{1.54}$  проявляют наибольшую активность в исследуемом процессе, превосходя по эффективности традиционный катализатор на основе Pt/C.

Капорали и др. иммобилизовали НЧ Ni на поверхности МЧФ, при добавлении коллоидного раствора НЧ Ni в толуоле к суспензии расслоенного ЧФ в ТГФ при интенсивном перемешивании [114]. Полученный материал был использован в качестве катализатора реакции гидрирования фенилацетилена до стирола. Катализаторы показали высокую активность, возможность повторного использования и повышенную селективность в исследуемом процессе. Более того, было показано, что иммобилизация НЧ никеля также повышает устойчивость МЧФ к окислению в условиях окружающей среды [115].

НЧПМ также могут быть образованы восстановлением солей металлов атомами фосфора на поверхности МЧФ под действием УФ-излучения или обработки ультразвуком. Уоррен и его коллеги использовали метод



фотохимического восстановления для получения НЧ Au, иммобилизованных на поверхности МЧФ [121]. В своей работе они использовали суспензию МЧФ в NMP, содержащем триэтиламин и комплекс  $\text{AuCl}(\text{Ph})_3$ , которую облучали светом длиной волны 465 нм для проведения фотохимической окислительно-восстановительной реакции (Рисунок 15). Вследствие полупроводниковых свойств МЧФ облучение светом приводит к возбуждению электронов на МЧФ и их переходу из валентной зоны в зону проводимости. Возбуждённые электроны затем восстанавливают комплекс Au на поверхности материала. Образующиеся при этом дырки окисляют триэтиламин. Позднее Шуэ и соавторы применили аналогичный подход для иммобилизации наночастиц Pt на МЧФ при облучении видимым светом (450 нм) в присутствии сенсбилизатора эритрозина В и триэтанолamina, который выступал в качестве донора электронов [122]. Авторы показали, что полученная система показала высокую активность в фотокаталитическом процессе выделения водорода.



**Рисунок 15** – Схематическая иллюстрация фотохимической окислительно-восстановительной реакции на поверхности МЧФ.  $\text{AuCl}(\text{Ph})_3$  переводится в  $\text{Au}^{\text{I}} \text{чФ}$  и восстанавливается до НЧ Au, в то время как триэтиламин (ТЭА) окисляется с образованием  $\text{ТЭА}^+$ . Сделано на основе рисунка из [121].

В некоторых случаях можно также использовать и сам МЧФ в качестве восстановителя для получения НЧ Ag, Au и Pt. [123–127]. Ванг и его коллеги приготовили композит НЧ Au, иммобилизованных на МЧФ путём простого

смешивания водных дисперсий МЧФ и  $\text{HAuCl}_4$  и перемешивания полученной смеси в течение нескольких часов [125]. Полученные НЧ Au равномерно распределяются по поверхности МЧФ. Размер образующихся НЧ Au в большей степени зависел от соотношения МЧФ/ $\text{HAuCl}_4$  которое использовалось в реакции: относительно низкое содержание Au приводило к образованию мелких (~4 нм) частиц, а высокое содержание Au способствовало процессу агрегации и приводило к получению более крупных (~10 нм) НЧ. Аналогичный подход был реализован Весели для получения нанокompозита НЧ Au/МЧФ в неводных растворах [126].

Интересный метод *in situ* расслоения ЧФ и нанесения НЧПМ был предложен Ковальской и её коллегами [128]. Авторы провели катодное электрохимическое расслоение ЧФ в присутствии различных солей платиноидов:  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{RhCl}_3$  и  $\text{PdCl}_2$ . Процесс электрохимического расслоения и восстановления проводили в ДМФА в присутствии 0,01 М гексафторфосфата тетрабутиламмония  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  и 0,03 М хлорида металла при приложенном напряжении  $-3.8$  В. Интересно, что присутствие солей металлов в рабочем электролите приводило к образованию МЧФ примерно в 10 раз большего размером. ПЭМ-изображения полученных нанокompозитов также выявили образование наночастиц металлов на поверхности расслоённых листов ЧФ. Количество наночастиц на поверхности МЧФ увеличивалось в ряду  $\text{Ru} < \text{Rh} < \text{Pd}$  и составило соответственно 0.5, 1.4 и 9.2 массовых %. Соли Pd и Rh оказались наиболее подходящими для этого процесса, по сравнению с хлоридом рутения, и привели к образованию на поверхности МЧФ равномерно распределённых округлых НЧ диаметром 2–5 нм. Наконец, авторы показали, что осаждение НЧ платиноидов на МЧФ увеличивает электрохимически активную площадь, проводимость и другие электрохимические параметры материала, что может найти применение в различных сенсорных устройствах, электрохимических катализаторах и батареях.

Помимо НЧПМ созданы также нанокompозиты на основе МЧФ с иммобилизованными НЧ различного состава, например, НЧ из оксидов и солей металлов. Среди них наиболее широкое применение для создания новых гибридных материалов на основе МЧФ нашли фосфиды переходных металлов,

благодаря их уникальным электронным и магнитным свойствам, а также высокой каталитической активности [129–131]. В большинстве случаев МЧФ играет роль носителя и источника фосфора в процессе образования фосфидов металлов. Ян и его коллеги приготовили композит  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{МЧФ}$  при помощи сольвотермальной реакции с использованием  $\text{NiCl}_2$  в присутствии МЧФ в ДМФА [132]. Нагрев полученной смеси до  $160\text{ }^\circ\text{C}$  в автоклаве привел к формированию на поверхности МЧФ равномерно распределенных НЧ  $\text{Ni}_2\text{P}$  диаметром 5 нм. Дальнейшие эксперименты показали, что композит  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{МЧФ}$  демонстрирует повышенную проводимость за счет увеличения концентрации носителей заряда и пониженную теплопроводность при 300 К по сравнению с исходным МЧФ. Эти свойства позволили использовать этот материал в качестве анода в литий-ионных батареях, а также в качестве эффективного электрокатализатора процесса выделения водорода. Превосходная активность  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{МЧФ}$  в реакции выделения водорода также была продемонстрирована в работе Лина [133].

Сольвотермальный метод также широко применялся для получения гетероструктур фосфидов кобальта и МЧФ [134–137]. Лианг и др. получили нанокompозит  $\text{CoP}/\text{МЧФ}$  аналогичным образом, как описано выше для материала  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{МЧФ}$  [134]. Полученные НЧ  $\text{CoP}$  со средним диаметром 5 нм равномерно распределены по поверхности материала. Сильные взаимодействия между  $\text{CoP}$  и МЧФ способствуют быстрому переносу заряда и уменьшают рекомбинацию заряда в гибриде  $\text{CoP}/\text{МЧФ}$ , что повышает фотокаталитическую активность материала. Янг и его коллеги разработали электролизно-сольвотермальный метод получения нанокompозита  $\text{CoP}/\text{МЧФ}$  [135]. В своем эксперименте они провели катодное расслоение ЧФ, используя проволоку  $\text{Co}$  в качестве растворимого анода и источника  $\text{Co}$ . Приложение напряжения между катодом из ЧФ и кобальтовым анодом индуцирует процесс расслаивания ЧФ наряду с окислением металлического  $\text{Co}$  и образованием ионов  $\text{Co}^{2+}$  в растворе. После электролиза смесь перенесли в автоклав и подвергли сольвотермальной обработке при  $160\text{ }^\circ\text{C}$  для получения нанокompозита  $\text{CoP}/\text{МЧФ}$ . Авторы сообщили, что иммобилизация НЧ  $\text{CoP}$  значительно улучшила стабильность МЧФ к окислению на воздухе,

предотвращая его деградацию. Использование кобальтовой проволоки в качестве растворимого анода также привело к получению менее окисленных частиц МЧФ во время электрохимического расслоения. Помимо стабилизации поверхности, НЧ СоР также усиливают каталитическую активность материала в электрохимическом процессе выделения кислорода.

Модифицированный подход к синтезу МЧФ методом «снизу-вверх» был предложен Тианом и его сотрудниками для получения МЧФ с иммобилизованными НЧ СоР [138]. Авторы использовали разработанную ранее методику сольвотермального синтеза для создания МЧФ из раствора белого фосфора в этилендиаминах [61]. Для этого определённое количество белого фосфора и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  растворяли в этилендиаминах, переносили в автоклав и нагревали при  $140\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 12 часов. Такая сольвотермальная обработка приводила к образованию аморфных НЧ СоР, иммобилизованных на поверхности МЧФ. Модификация поверхности МЧФ повысила его каталитическую активность: материал продемонстрировал высокую эффективность преобразования солнечной энергии в химическую в фотокаталитическом процессе выделения водорода.

Помимо фосфидов переходных металлов, для создания 0D/2D-гетероструктур также используются и НЧ другого состава. Например, Ву и др. в своей работе иммобилизовали НЧ  $\text{Ni}_3\text{N}$  на поверхности МЧФ [139]. Для получения гибрида  $\text{Ni}_3\text{N}/\text{МЧФ}$  авторы применили как истирание в шаровой мельнице, так и сольвотермальный синтез. Примечательно, что сольвотермальная обработка  $\text{Ni}_3\text{N}$  и МЧФ в растворе аммиака привела к образованию  $\text{Ni}_2\text{P}$  наряду с осаждением  $\text{Ni}_3\text{N}$ , что было подтверждено методами РФА и РФЭС. Полученные данные указывают на образование слоя  $\text{Ni}_2\text{P}$  между НЧ  $\text{Ni}_3\text{N}$  и поверхностью МЧФ. Такой промежуточный слой из  $\text{Ni}_2\text{P}$  привел к повышению стабильности материала и улучшению его каталитической активности в процессе выделения кислорода. Ванг и др. также разработали высокоактивный электрокатализатор реакции выделения кислорода путём нанесения НЧ  $\text{Ni}_3\text{N}$  на гетероструктуру графен-МЧФ, с использованием метода измельчения в шаровой мельнице [140].

Жу и его коллеги получили гетероструктуру из нанокристаллов перовскита  $\text{CsPbBr}_3$ , иммобилизованных на поверхности МЧФ, простым методом самосборки в толуоле [141]. Анализ спектры РФЭС полученного нанокompозита выявил сильные взаимодействия между атомами фосфора МЧФ и атомом Рb кристалла  $\text{CsPbBr}_3$ . Такие взаимодействия привели к улучшению разделения зарядов в материале, что может быть применено в различных фотокаталитических процессах. Авторы показали, что по сравнению с исходными нанокристаллами  $\text{CsPbBr}_3$  нанокompозит  $\text{CsPbBr}_3/\text{МЧФ}$  проявляет значительно улучшенную фотокаталитическую активность в реакции восстановления  $\text{CO}_2$ .

Хуанг и др. разработали стратегию роста НЧ  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  на поверхности МЧФ [142]. Нанокompозит был синтезирован путём смешивания МЧФ в NMP с раствором  $\text{ViNO}_3$  в этиленгликоле. Остаточная вода в органических растворителях гидролизует адсорбированные молекулы  $\text{ViNO}_3$  с образованием НЧ  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  со средним диаметром 5 нм. Нанесение на поверхность МЧФ НЧ  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  значительно повысило их устойчивость к окислению и улучшило их диспергируемость в воде, что позволило использовать полученный наногибрид в медицине. Авторы продемонстрировали, что материал  $\text{Vi}_2\text{O}_3/\text{МЧФ}$  индуцирует образование активных форм кислорода, в основном  $^1\text{O}_2$ , под действием рентгеновского излучения и проявляет радиотерапевтическую активность по отношению к раковым клеткам, вызывая клеточный апоптоз и остановку цикла. Проведенная *in vivo* терапия меланомы подтвердила, что материал эффективно подавляет рост опухоли.

### ***2D/2D гетероструктуры на основе малослойного чёрного фосфора.***

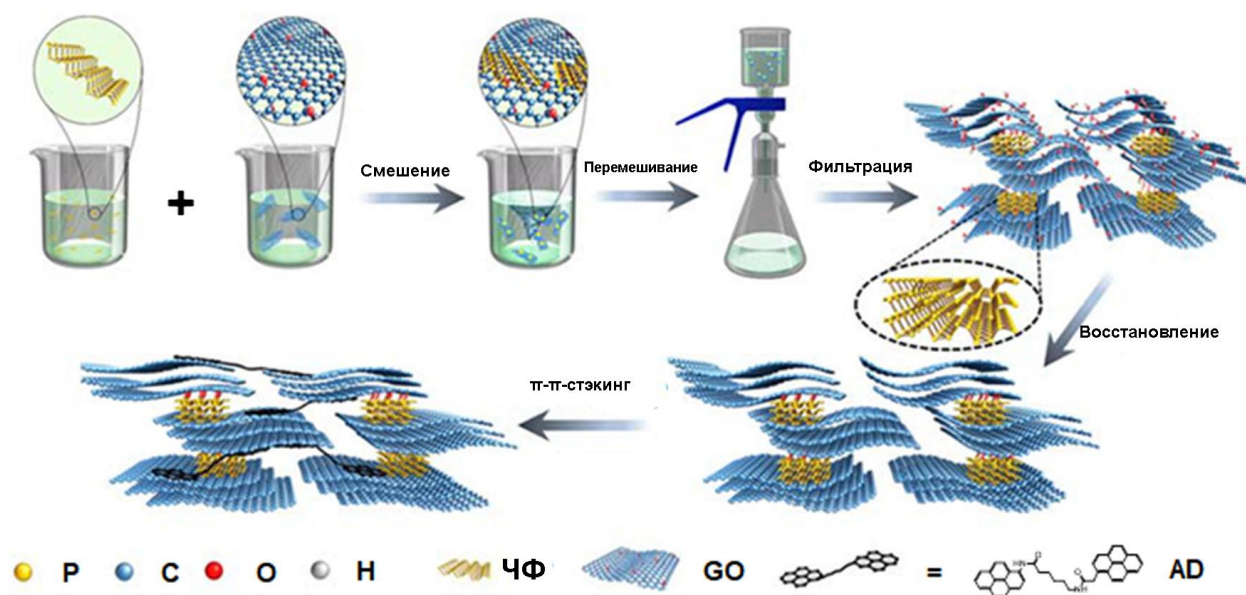
Уникальные свойства 2D-материалов, таких как графен, дихалькогениды переходных металлов, гексагональный нитрид бора (hBN), карбиды переходных металлов или их нитриды, являются предметом интенсивных исследований в последние десятилетия. Объединение нескольких материалов в гетероструктуры часто даёт синергетический эффект за счёт улучшения свойств каждого компонента.

2D/2D гетероструктуры на основе ЧФ можно разделить на две группы: ковалентные и нековалентные. Ковалентные гетероструктуры подразумевают образование либо прямых ковалентных связей между двумя материалами, либо соединение гетерослоёв с помощью линкеров. Слои нековалентных гетероструктур связаны ван дер Ваальсовыми или электростатическими взаимодействиями.

Наличие неподелённой пары электронов у атомов фосфора и связей P–OH на окисленной поверхности ЧФ позволяет получать ковалентные гетероструктуры за счет образования связей P–C и P–O–C соответственно. Основными методами синтеза таких нанокompозитов являются механохимический синтез в шаровой мельнице, вакуумная фильтрация и метод ковалентной сшивки.

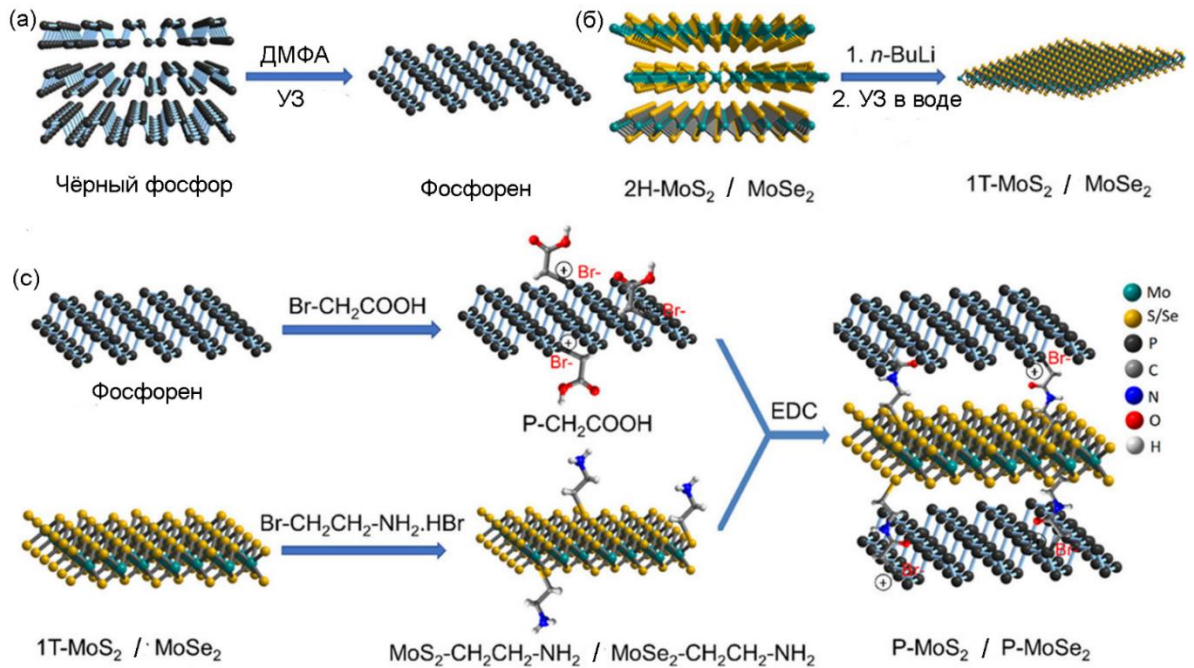
Метод шаровой мельницы основан на механохимическом воздействии смеси исследуемых материалов. Один из первых примеров получения гетероструктур ЧФ методом измельчения в шаровой мельнице был описан в работе Суна, где методом механохимической реакции были получены нанокompозиты ЧФ с графитом [143]. Детальный анализ полученных композитов подтвердил наличие связей P–C, а также показал сшивку граней материалов. Ванг и др. также смогли получить сшитую на краях гетероструктуру ЧФ с активированным графеном, которая применялась в качестве материала-носителя для частиц Ni<sub>3</sub>N [140].

Жоу и др. использовали метод вакуумной фильтрации для получения гетероструктур из ЧФ и восстановленного оксида графена (rGO) (Рисунок 16) [144]. Для этого смесь суспензий ЧФ и наноллистов оксида графена (GO) перемешивали в течение 24 ч с последующей вакуумной фильтрацией. Далее полученный композит обработали HI в качестве восстановителя, в результате чего был получен наноматериал ЧФ–rGO. Дальнейшее добавление 1-аминопирендисукцинимидилсуберата (AD) привело к более компактной упаковке материала, в котором AD служил нековалентным линкером, связывающим фрагменты наноструктур посредством  $\pi$ - $\pi$ -стэкинга.



**Рисунок 16** – Иллюстрация получения плёнки ЧФ–rGO-AD. Сделано на основе рисунка из [144].

Метод сшивки заключается в ковалентном связывании различных двумерных слоёв с помощью органических линкеров. Этим методом были получены гетероструктуры МЧФ и дихалькогенидов молибдена ( $\text{MoS}_2$  или  $\text{MoSe}_2$ ) [145]. Метод включает в себя функционализацию поверхности МЧФ обработкой  $\text{Br-CH}_2\text{COOH}$ , тогда как поверхность  $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$  функционализировали обработкой  $\text{Br-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2 \times \text{HBr}$ . Дальнейшее перемешивание материалов в ДМФА в присутствии 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимида приводит к получению нанокompозитов ЧФ– $\text{MoS}_2$  и ЧФ– $\text{MoSe}_2$  с гетерослоями, связанными образующимися амидами. Схематическая иллюстрация получения указанных гетероструктур представлена на Рисунке 17. Следует отметить, что данные материалы продемонстрировали хорошую каталитическую активность в фото- и электрохимическом процессах выделения водорода. Сшитая гетероструктура ЧФ– $\text{MoS}_2$  показала более высокую электропроводность и меньший наклон Тафеля в электрокаталитическом процессе выделения водорода, что указывает на быстрый перенос электронов к активным центрам нанокompозита.



**Рисунок 17** – а) Схематическое изображение получения МЧФ. б) Синтез 1T-MoS<sub>2</sub> и MoSe<sub>2</sub> посредством интеркаляции Li и расслоения соответственного 2H-MoS<sub>2</sub> и MoSe<sub>2</sub>. Синтез ковалентно связанных P-MoS<sub>2</sub> и P-MoSe<sub>2</sub> (EDC= 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимид). Сделано на основе рисунка из [145].

Нековалентные гетероструктуры обычно представляют собой слоистые композиты, где гетерослой связаны посредством либо ван дер Ваальсовых, либо электростатических взаимодействий. Структуры первого типа обычно получают с использованием двух методов: сухого переноса и химического осаждения из газовой фазы. Электростатически притягивающиеся гетероструктуры обычно создаются по механизму самосборки.

Метод сухого переноса включает перенос 2D-материала, нанесенного на пластину из SiO<sub>2</sub>/Si, на поверхность механически расслоённого ЧФ. Например, в работе Доганова и его сотрудников описан перенос графена и hBN на поверхность фосфорена [146]. Для этого графен и hBN механически раслаивали с использованием пластины из SiO<sub>2</sub>/Si, покрытой полиметилглутаримидом в качестве разделительного слоя и полиметилметакрилатом в качестве удерживающего слоя. Затем полученные двумерные материалы переносили с помощью микроманипулятора на поверхность МЧФ, с последующим удалением слоя полиметилметакрилата. Полученные нанокомпозиты показали превосходную



устойчивость к окислению на воздухе. Кроме этого, МЧФ, пассивированный hBN, продемонстрировал улучшенный перенос электронов, что привело к проявлению амбиполярного переноса заряда в материале.

Метод химического осаждения из газовой фазы для синтеза гетероструктур на основе МЧФ представлен в работах научных групп Денга [147] и Хуанга [148]. Обе статьи описывают изготовление наноматериалов МЧФ–MoS<sub>2</sub> для создания электронных устройств. Метод основан на нанесении слоя MoS<sub>2</sub> на кремниевую пластину методом осаждения из газовой фазы с последующим нанесением механически расслоённого ЧФ на поверхность MoS<sub>2</sub>.

Гетероструктуры МЧФ с электростатически связанными гетерослоями могут быть сформированы по механизму самосборки с другими 2D-материалами, имеющими противоположный  $\zeta$ -потенциал. Обычная процедура включает смешивание суспензий 2D-материалов. Дальнейшая гомогенизация посредством обработки ультразвуком и перемешивания приводит к процессу самосборки посредством электростатического притяжения. Жао и др. изготовили электростатически собранную структуру ЧФ–Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, которая может найти применение в качестве анода для натрий-ионных батарей [149]. Жу и др. показали, что гетероструктура ЧФ/BiVO<sub>4</sub> также может быть получена путём самосборки [150]. Полученный композит проявил хорошую каталитическую активность в процессе фотохимического расщепления воды. Аналогичным образом был получен нанокompозит ЧФ/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, который нашёл применение в фотокаталитическом процессе выделения водорода [38, 151].

Основные методы получения 0D/2D и 2D/2D гетероструктур приведены в Таблице 3.

Таблица 3 – 0D/2D и 2D/2D гетероструктуры на основе МЧФ

Гетероструктура	Метод функционализации	Применение	Ссылка
НЧ Pt, Au, Ag – МЧФ	<i>In situ</i> химическое восстановление	Реакция восстановления кислорода	[117]
Pt/Rh – МЧФ	<i>In situ</i> химическое восстановление	Электрокаталитическое выделение водорода	[116]
Ni/МЧФ <sub>s</sub>	Смешение суспензий МЧФ и НЧ металлов	Каталитическое восстановление	[114]
Au/МЧФ	Фотохимическое восстановление солей металлов на поверхности МЧФ	Фотокаталитическое выделение водорода	[121]
Au/МЧФ	Восстановление солей металлов МЧФ	Каталитическое восстановление 4-нитрофенола	[125]
НЧ Ru, Rh, Pd – МЧФ	Электрохимическое расслоение ЧФ в присутствии солей металлов	Сенсоры, катализаторы реакции выделения водорода, батареи	[128]
Ni <sub>2</sub> P/МЧФ	Сольвотермальный синтез	Литий-ионные батареи, электрокаталитическое выделение водорода	[132]
Ni <sub>2</sub> P/МЧФ	Сольвотермальный синтез	Электрокаталитическое выделение водорода	[133]
CoP/МЧФ	Сольвотермальный синтез	Фотокаталитическое выделение водорода	[134]
CoP/МЧФ	Электрохимическое осаждение с последующим сольвотермальным синтезом	Электрокаталитическое выделение водорода	[135]
CoP/МЧФ <sub>s</sub>	Сольвотермальный синтез	Фотокаталитическое выделение водорода	[138]
Ni <sub>3</sub> N/Ni <sub>2</sub> P/МЧФ	Сольвотермальный синтез	Электрокаталитическое выделение водорода	[139]
Ni <sub>3</sub> N/графен/МЧФ	Измельчение в шаровой мельнице	Электрокаталитическое выделение водорода	[140]
CsPbBr <sub>3</sub> /МЧФ	Самосборка	Фотокаталитическое восстановление CO <sub>2</sub>	[141]
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /МЧФ	Гидролиз BiNO <sub>3</sub> в присутствии МЧФ	Радиотерапия	[142]
ЧФ/графит	Измельчение в шаровой мельнице	Литий-ионные батареи	[143]
ЧФ/rGO	$\pi$ - $\pi$ стэкинг с использованием нековалентного линкера	Суперконденсаторы	[144]
MoS <sub>2</sub> /МЧФ MoSe <sub>2</sub> /МЧФ	Химическая сшивка	Электрокаталитическое выделение водорода	[145]
hBN/МЧФ, графен/МЧФ	Метод сухого переноса	Полевые транзисторы	[146]
MoS <sub>2</sub> /ЧФ	Химическое парофазное осаждение	Устройства электроники	[148]
BiVO <sub>4</sub> /МЧФ	Самосборка при электростатическом притяжении	Фотокаталитическое разложение воды	[150]
C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /МЧФ	Самосборка при электростатическом притяжении	Фотокаталитическое выделение водорода	[38]
Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> /ЧФ	Самосборка при электростатическом притяжении	Натрий-ионные батареи	[149]

## 1.4 Применение материалов на основе малослойного чёрного фосфора в катализе

Благодаря высоким удельной поверхности и подвижности носителей заряда, а также регулируемой запрещённой зоне МЧФ является перспективным материалом для создания электро- и фотокаталитических систем. Проведённые квантовохимические расчёты [152] показали принципиальную возможность использования фосфорена и МЧФ в процессах фотокаталитического разложения воды. Однако, согласно экспериментальным данным, квантовые выходы водорода  $H_2$  для системы на основе фосфорена оказались невысокими [105] по причине слабой адсорбции водорода на поверхности материала [153]. Поэтому для повышения эффективности каталитических систем применяют различные техники модификации поверхности фосфорена и МЧФ. Так, например, листы МЧФ, модифицированные фрагментами  $InCl_3$  и  $B(C_6F_5)_3$ , проявили высокую эффективность в фотокаталитическом расщеплении воды [105]. Значения выхода водорода для МЧФ/ $InCl_3$  и МЧФ/ $B(C_6F_5)_3$ , равные соответственно 2058 и 6597  $\mu\text{mol} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ , превосходят многие фотокаталитические системы, основанные на благородных металлах и других двумерных материалах. Функционализация МЧФ ОН-группами в более чем 18 раз увеличивает его фотокаталитическую активность и достигает 512  $\mu\text{mol} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$  [96]. Высокую каталитическую активность в процессе фотохимического выделения водорода показали такие гетероструктуры как МЧФ/ $C_3N_4$ , МЧФ/ $BiVO_4$  и МЧФ/ $MoS_2$  [38, 145, 150, 151]. В этих случаях повышенная фотокаталитическая активность гетероструктур объясняется эффективным разделением зарядов и замедлением процессов электронно-дырочной рекомбинации в материалах. Для нанокompозита МЧФ/ $BiVO_4$  разделение зарядов осуществляется по Z-схеме: возбужденные электроны из зоны проводимости  $BiVO_4$  рекомбинируют с фотогенерированными дырками в валентной зоне ЧФ. В композите МЧФ/ $C_3N_4$  возбужденные электроны из зоны проводимости  $C_3N_4$  переходят на МЧФ.

В настоящее время также разрабатываются и электрокаталитические системы реакции выделения водорода. Так, например, иммобилизованные на поверхности МЧФ НЧ Pt/Rh с показателем плотности тока  $88 \text{ mA cm}^{-2}$  при потенциале  $-70 \text{ mV}$  превосходят эталонный катализатор на основе Pt/C [116]. Интерес представляют также системы, не содержащие в своём составе дорогостоящих платиновых элементов. Среди таких систем гетероструктура из НЧ  $\text{Ni}_2\text{P}$ , осаждённых на поверхности МЧФ по основным электрохимическим характеристикам приблизилась к наиболее распространённым электрокаталитическим системам получения водорода на основе Pt [132, 133]. Среди неметаллических систем высокую активность в реакции выделения водорода продемонстрировал МЧФ, функционализированный  $\text{NH}_2$ -группами с показателем перенапряжения  $290 \text{ mV}$  при плотности тока  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  [97].

Материалы на основе МЧФ могут также использоваться в качестве катализаторов реакций выделения кислорода и восстановления кислорода. Теоретические расчеты показали, что МЧФ в чистом виде слабо активен в данных процессах по причине высокой адсорбции интермедиатов  $\text{O}^*$  на поверхности материала. Тем не менее, частичное окисление МЧФ ослабляет адсорбцию  $\text{O}^*$  и повышает активность материала в реакциях выделения и восстановления кислорода [94]. В работе Шайджумона показано, что допированные азотом квантовые точки ЧФ проявляют заметно более высокую активность в электрохимическом получении кислорода из воды, по сравнению с нефункционализированным материалом [49]. Кроме этого, в научной группе Янга сольвотермальным методом были получены двумерные фосфиды переходных металлов, которые были успешно применены в реакциях получения кислорода [108]. Так, полученный двумерный фосфид состава  $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{P}$  показал перенапряжение выделения кислорода равное  $278 \text{ mV}$  при плотности тока  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , что превосходит эталонные каталитические системы на основе Ir и Ru. Ещё лучшую активность в данном процессе продемонстрировала гетероструктура, состоящая из  $\text{NiN}_3/\text{Ni}_2\text{P}/\text{МЧФ}$ , с показателем перенапряжения  $247 \text{ mV}$  [139].

Интересным направлением по активации малых молекул являются каталитические процессы получения аммиака  $\text{NH}_3$  из азота  $\text{N}_2$ . Благодаря близости электронных структур фосфора и азота, высокой поверхностной энергии, а также наличию неподеленных электронных пар на атомах фосфора, МЧФ является перспективным материалом для фото- и электрокаталитической активации азота  $\text{N}_2$ . Ультратонкая двумерная структура фосфорена обуславливает высокую поверхностную энергию материала, а также большую концентрацию активных центров, что в свою очередь приводит к высокой адсорбции  $\text{N}_2$  на его поверхности и повышает эффективность в каталитическом восстановлении  $\text{N}_2$ . Кроме того, регулируемая от количества слоёв запрещенная зона (от 0.3 эВ для кристалла чёрного фосфора до 2,0 эВ для монослойного фосфорена) способствует поглощению широкого спектра длин волн для проведения фотохимических процессов. Обычно, фото- и электрохимические реакции восстановления азота до аммиака протекают в водной среде, поэтому одной из побочных реакций в данном процессе является реакция выделения водорода. Отличительной чертой МЧФ является низкая адсорбция водорода на его поверхности, что уменьшает скорость протекания реакции выделения водорода. Низкая каталитическая активность МЧФ в этом побочном процессе позволяет получать высокоселективные каталитические системы реакции восстановления азота. Первые эксперименты показали, что МЧФ проявляет высокую каталитическую активность в процессах получения аммиака [154]. Увеличение удельной поверхности фосфорена за счет химического травления его поверхности позволяет повысить фотокаталитическую активность материала [155]. Значения выхода аммиака при электрохимическом и фотохимическом восстановлении азота равные  $31.4 \text{ мкг ч}^{-1} \text{ мг}_{\text{кат}}^{-1}$  и  $2.37 \text{ ммоль ч}^{-1} \text{ г}_{\text{кат}}^{-1}$  соответственно, являются одними из самых высоких среди каталитических систем данного процесса. Кроме этого, в настоящее время на основе МЧФ создаются фотоэлектрокаталитические системы восстановления азота. Так, в работе Лью и др. получили электрод, состоящий из МЧФ, нанесённого на поверхность пластины из оксида индия, который использовался для фотоэлектрохимического получения аммиака [156].

Для повышения стабильности МЧФ в условиях окружающей среды создаются различные гетероструктуры на его основе. Так, на сегодняшний день были получены структуры МЧФ с НЧ CdS [157], квантовых точек ЧФ, осаждённых на поверхности нанотрубок из  $\text{SnO}_{2-x}$  [158] и наноллистов  $\text{MnO}_2$  [159], а также 2D/2D гетероструктуры, состоящей из МЧФ и нитрида углерода [160]. Данные материалы показали высокую активность в реакции восстановления азота.

Допирование некоторых элементов на поверхности фосфорена также позволяет увеличить каталитическую активность материала. Проведённые DFT расчёты показали, что листы МЧФ, допированные молибденом и бором проявляют высокую активность в процессах фиксации азота и получения аммиака [161]. В работе Ма и др. описывается получение *N*-допированного МЧФ с использованием шаровой мельницы и микроволнового воздействия [162]. Показано, что модифицированный таким образом МЧФ показывает высокую электрокаталитическую активность в реакции получения аммиака из азота.

Одной из перспективных областей применения нанокompозитов на основе фосфорена и МЧФ является каталитическое восстановление  $\text{CO}_2$ . На настоящий момент существует множество примеров фото- и электрокаталитических систем восстановления  $\text{CO}_2$  на основе 2D-материалов, таких как атомарные слои переходных металлов, их оксиды, дихалькогениды молибдена и вольфрама, материалы на основе графена и др. [163, 164]. Такие материалы обладают высокой поверхностной энергией, большим количеством активных центров, высокой электропроводностью и активно применяются для модификации электродов в различных процессах. На сегодняшний день также есть примеры работ, в которых в качестве катализаторов применяются и нанокompозиты на основе МЧФ. Так, например, были созданы фотокаталитические системы восстановления  $\text{CO}_2$  до  $\text{CO}$  с использованием функционализированного гидроксильными группами МЧФ, а также гетероструктур, таких как МЧФ/ $\text{C}_3\text{N}_4$  [39, 165]. Высокую активность в процессе восстановления  $\text{CO}_2$  до  $\text{CO}$  показала система  $\text{CsPbBr}_3/\text{МЧФ}$  с активностью  $145 \text{ мкмоль ч}^{-1} \Gamma_{\text{кат}}^{-1}$  [141]. Использование катализатора на основе квантовых точек ЧФ, иммобилизованных на нанопроволоке из  $\text{WO}_3$  в

фотокаталитическом восстановлении  $\text{CO}_2$  помимо  $\text{CO}$  приводит также к образованию значительного количества этилена [166].

### **Заключение к литературному обзору**

Благодаря своим уникальным физическим свойствам МЧФ занимает достойное место среди двумерных материалов. На данный момент разработано большое количество методов получения МЧФ, основанных на расслоении ЧФ. Среди них наиболее широкое применение нашёл метод жидкофазного расслоения ЧФ. Однако большой интерес представляют методы, которые позволяют получать расслоенный материал высокого качества и с большим выходом за более короткое время. С этой точки зрения электрохимическое расслоение ЧФ, а также расслоение при помощи сдвига представляются интересными и многообещающими методами получения двумерного МЧФ.

Из-за низкой стабильности МЧФ в окружающей среде большие усилия исследователей направлены на химическую модификацию поверхности и функционализацию материала для предотвращения процессов окисления и деградации. Показано, что ковалентная функционализация с использованием органических субстратов часто приводит к повышению устойчивости получаемых композитов за счет образования связей  $\text{P}-\text{C}$ ,  $\text{P}-\text{N}$  или  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ . Наиболее широко применяемыми функционализирующими агентами являются прекурсоры высокорреакционноспособных интермедиатов, такие как соли арилдиазония и арилиодония, а также органические азиды. Более того, химия диазония стала интересным подходом для функционализации МЧФ более сложными молекулами, например, замещенными порфиринами и красителями, которые придали материалу новые интересные фотофизические свойства. В связи с этим, данный подход представляет большой интерес в качестве инструмента для введения различных органических фрагментов для получения функциональных материалов. Например, данный метод можно использовать для функционализации поверхности МЧФ органическими линкерами, соединениями с биологической активностью, а также

лигандами или металлокомплексами для создания новых материалов для применения в биомедицине, сенсорах или катализе.

Несмотря на значительные успехи, разработанные способы ковалентной функционализации МЧФ органическими молекулами на данный момент нельзя назвать оптимальными. Так, при использовании химии диазония образование активных частиц происходит вследствие передачи электрона с поверхности МЧФ на молекулы используемых солей диазония, что может привести к потере кристаллической целостности материала. В то же время существующие способы алкилирования МЧФ сложны в применении. Поэтому данное направление все ещё нуждается в дополнительных исследованиях, связанных с использованием новых реагентов и разработкой новых способов функционализации МЧФ. В связи с этим интересно рассмотреть возможность электрохимического генерирования высокореакционноспособных интермедиатов для функционализации МЧФ. Кроме этого, разработка методов функционализации МЧФ карбеновыми интермедиатами также вызывает интерес как с фундаментальной, так и с практической точек зрения.

В отличие от ковалентной функционализации, нековалентная функционализация МЧФ в большей степени направлена на сохранение собственных физических свойств материала. Стоит отметить, что использование ионогенных ПАВ позволяет значительно улучшить диспергируемость материалов на основе МЧФ в водных растворах, что очень важно для биомедицинского применения.

Декорирование МЧФ наночастицами переходных металлов, а также создание гетероструктур с различными двумерными материалами зачастую приводит к улучшенной стабильности материала в условиях окружающей среды. Благодаря высокой активности НЧПМ и синергетическим эффектам полученные 0D/2D и 2D/2D гибридные материалы во многих случаях обладают превосходной каталитической активностью в различных процессах. Так, было показано, что МЧФ и материалы на его основе являются перспективными катализаторами в процессах, связанных с активацией малых молекул. Наиболее изученными являются процессы электро- и фотокаталитического разложения воды с получением  $H_2$  и  $O_2$ . В



последние годы разрабатываются новые каталитические системы восстановления  $\text{CO}_2$  и активации  $\text{N}_2$ , однако стоит заметить, что работа в данных направлениях ещё только начинается и требует дополнительных исследований.

## ГЛАВА 2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На сегодняшний день химия МЧФ и фосфорена является одним из стремительно развивающихся направлений в науке о материалах. Особый интерес представляет химическая функционализация материала, которая позволяет улучшить его стабильность на воздухе, диспергируемость, изменить собственные свойства материала, а также придать ему новые свойства.

Анализ литературных данных показал, что функционализация МЧФ органическими субстратами, а именно высокореакционноспособными интермедиатами, является наиболее удобным и простым способом конструирования материалов на основе МЧФ с заданными свойствами. Помимо повышения устойчивости к агрегации и окислению, такая модификация поверхности МЧФ позволяет создавать на основе новых нанокompозитов системы, обладающие каталитической активностью в различных типах реакций. Поэтому мы нацелились на получение новых материалов на основе МЧФ, функционализированного высокореакционноспособными интермедиатами, для потенциального применения в каталитических процессах. Работа проводилась в трёх основных направлениях: 1) разработка подхода к функционализации МЧФ карбенами; 2) разработка подхода к электрохимическому алкилированию МЧФ; 3) исследование возможности использования химии диазония для функционализации МЧФ лигандами и иммобилизации комплексов переходных металлов на поверхности материала.

Работа включала как использование известных, так и создание новых методик для получения материалов на основе МЧФ для потенциального применения в каталитических процессах.

## 2.1 Оптимизация условий синтеза чёрного фосфора

Для получения ЧФ за основу была взята методика, разработанная Нилгесом, согласно которой ЧФ можно получить из красного фосфора по газотранспортной реакции с использованием в качестве кристаллизующих агентов  $\text{SnI}_4$  и сплава эквимольных количеств золота и олова [13]. Механизм образования ЧФ ещё до конца не изучен. Однако предполагается, что при условиях газотранспортной реакции при медленном нагревании ампулы с красным фосфором происходит последовательное превращение твердого красного фосфора в белый фосфор, который затем возгоняется с образованием фрагментов  $\text{P}_2$  в газовой фазе [167]. Медленное охлаждение реакционной смеси приводит к конденсации газообразного  $\text{P}_2$  с образованием кристаллического ЧФ. Предполагается, что процессу кристаллизации способствуют молекулы  $\text{SnI}_2$ , которые, в свою очередь образуются при восстановлении  $\text{SnI}_4$  металлическим оловом. Наложение градиента температур на используемую в процессе синтеза ампулу позволяет разделить продукты реакции от исходных веществ и побочных продуктов [14].

Для получения градиента температур была собрана двузонная трубчатая печь, которая представляет собой две соединенные между собой трубчатые печи, подключенные к общему программируемому контроллеру. К сожалению, воспроизведение литературных методик не привело к успешному получению ЧФ: фосфор конденсировался в ампуле в виде смеси белого и красного фосфора (Таблица 4, эксп. 1-3). В связи с этим было принято решение оптимизировать данную методику. Для этого варьировали количество используемых в процессе реагентов, а также немного скорректировали температурную программу для проведения реакции.

Изучение конструктивных особенностей собранной двузонной печи показало, что наибольшее падение температуры наблюдается на стыке двух трубчатых печей, поэтому в данном месте создается наибольший градиент температуры. Слишком высокая разность температур приводит к возгонке реагентов в области высоких температур и их незамедлительной конденсации в

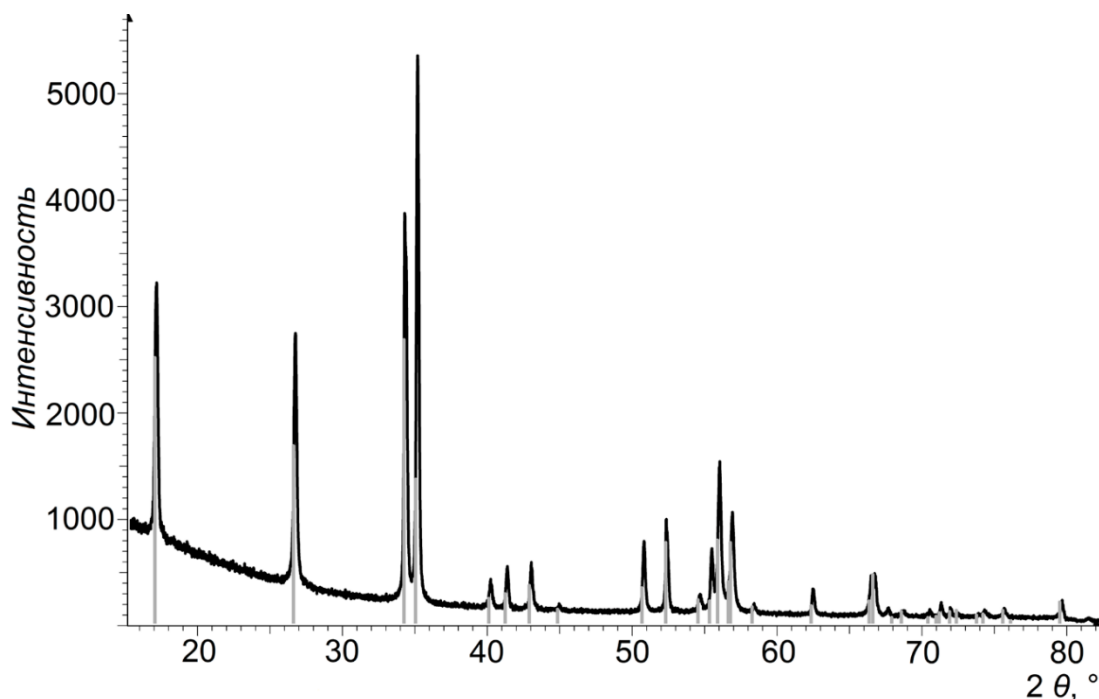
данной относительно холодной части ампулы. Использование же собственного градиента температур трубчатой и муфельной печей (для муфельной печи ампулы располагались от центра печи в сторону её дверцы) также редко приводило к успешному получению ЧФ: ЧФ образовался лишь один раз из четырёх попыток (Таблица 4, эксп. 4-7). При этом результатом неудачных попыток были разрывы ампул при их нагреве свыше 600 °С. Предположительно, разрывы ампул происходили вследствие избыточного давления газообразного белого фосфора при высоких температурах (с учетом полного перехода красного фосфора в газообразный белый фосфор давление в ампуле может достичь 40 атм при 650 °С). Уменьшение массы красного фосфора в два раза уже не приводило к разрыву ампул, однако стоит отметить, что успешное образование ЧФ наблюдалось только при использовании в качестве кристаллизующих агентов смеси Sn и SnI<sub>4</sub>, (Таблица 4, эксп. 10-12), в то время как использование сплава Sn/Au и SnI<sub>4</sub> не приводило к кристаллизации ЧФ (Таблица 4, эксп. 8,9).

Поэтапная оптимизация условий получения ЧФ представлена в Таблице 4.

**Таблица 4** – Оптимизация методики получения ЧФ.

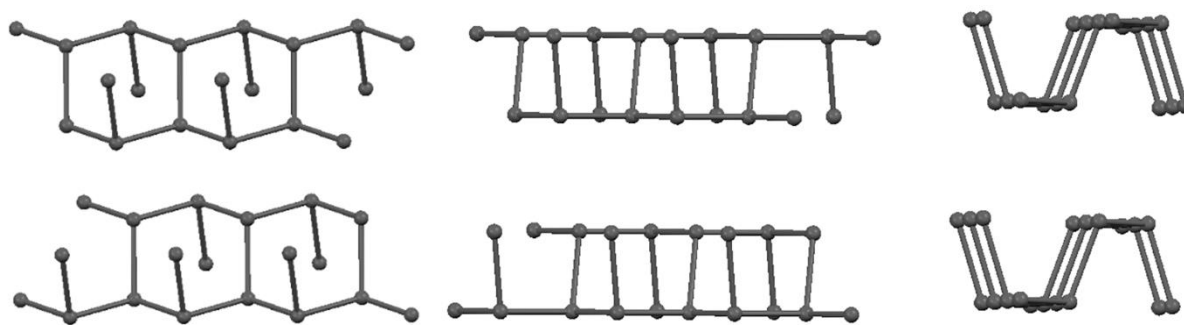
Эксп.	Соотношение реагентов (масса, мг)	T, °С	Выход продукта, %
1	Ркр, Au/Sn, SnI <sub>4</sub> (500:364:10)	700	–
2	Ркр, Au/Sn, SnI <sub>4</sub> (500:364:10)	700	–
3	Ркр, Sn, SnI <sub>4</sub> (500:20:10)	700	–
4	Ркр, Au/Sn, SnI <sub>4</sub> (500:364:10)	700	91%
5	Ркр, Au/Sn, SnI <sub>4</sub> (600:364:20)	700	–
6	Ркр, Au/Sn, SnI <sub>4</sub> (500:364:20)	700	–
7	Ркр, Au/Sn, SnI <sub>4</sub> (500:364:20)	650	–
8	Ркр, Au/Sn, SnI <sub>4</sub> (250:182:12)	650	–
9	Ркр, Au/Sn, SnI <sub>4</sub> (250:182:12)	650	–
10	Ркр, Sn, SnI <sub>4</sub> (250:12:6)	650	85%
11	Ркр, Sn, SnI <sub>4</sub> (250:12:6)	650	83%
12	Ркр, Sn, SnI <sub>4</sub> (250:12:6)	650	83%

Исследование образца полученного ЧФ методом порошковой рентгеновской дифракции (Рисунок 18) показало, что образец представляет собой кристаллическую твердую фазу с хорошо сформированными кристаллитами без заметного вклада аморфной компоненты.



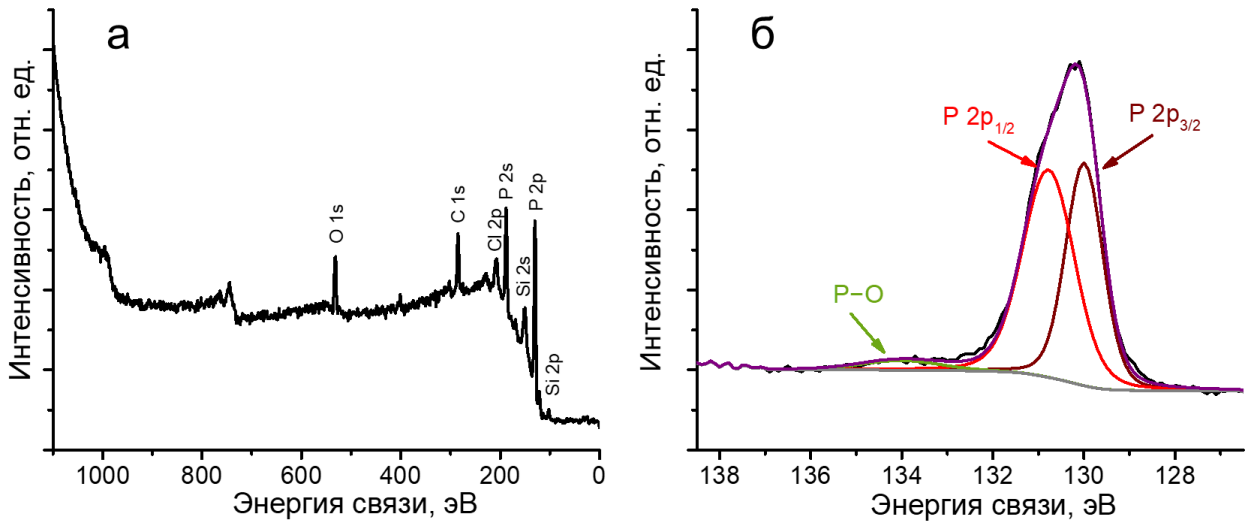
**Рисунок 18** – Экспериментальная порошковая дифрактограмма для образца ЧФ (серыми вертикальными линиями показаны положения интерференционных пиков, соответствующих ромбической кристаллической форме ЧФ, рассчитанных по параметрам элементарной ячейки и пространственной группе).

Для идентификации кристаллической фазы были использованы данные, полученные для монокристаллов ЧФ [167]. Согласно этим данным, ЧФ образует ромбические кристаллы со следующими параметрами ячейки:  $a=3.3164(5) \text{ \AA}$ ,  $b=10.484(3) \text{ \AA}$ ,  $c=4.3793(5) \text{ \AA}$ ,  $V=152.24(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z=8$ , пространственная группа  $Cmce$  (№ 64), молекула находится в частном положении на поворотной оси 2 порядка. Сравнение экспериментальной дифрактограммы с теоретической в штриховом виде убедительно и однозначно свидетельствует о том, что полученная кристаллическая фаза является ромбической формой ЧФ в индивидуальном виде. Следует также отметить, что исследование образца ЧФ методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа показало, что параметры кристаллической решётки полностью соответствуют опубликованным ранее данным для кристаллов ЧФ (Рисунок 19) [167].



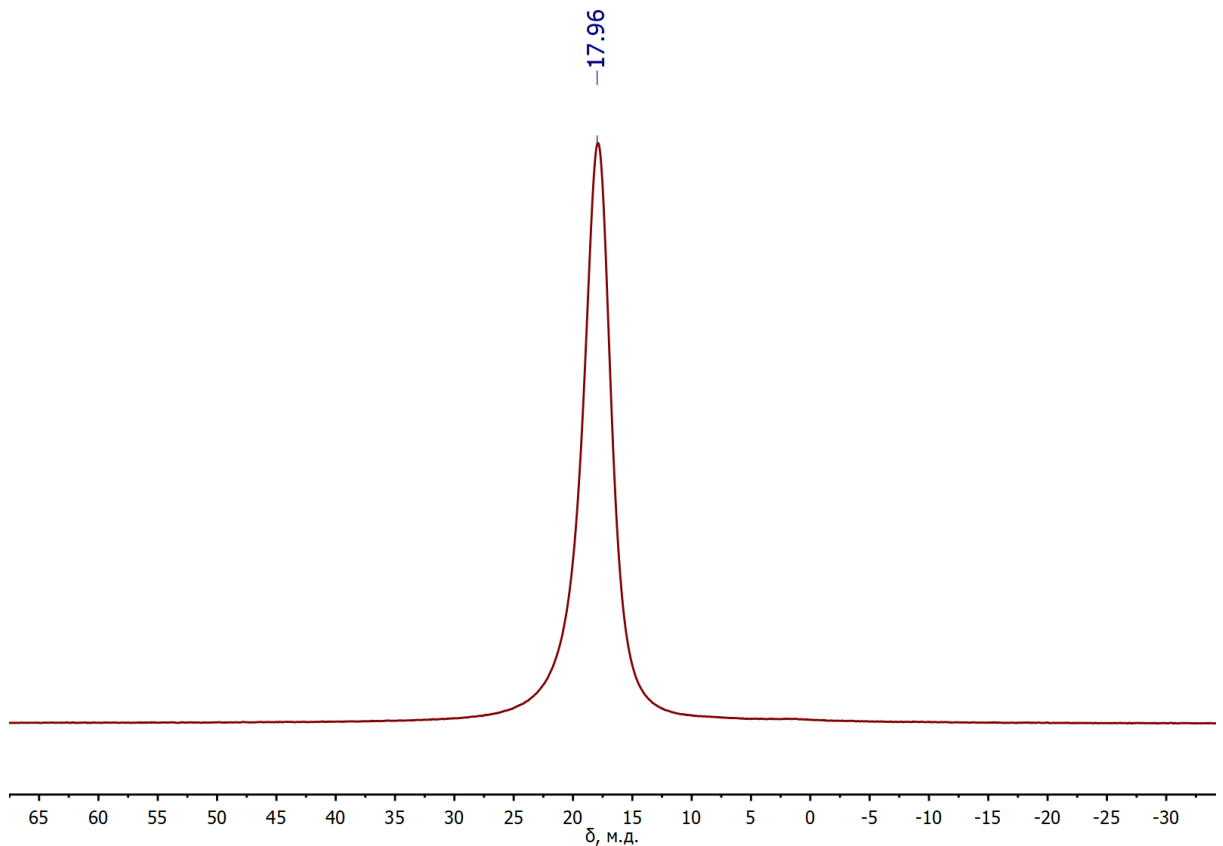
**Рисунок 19** – Структура полученного ЧФ в кристалле.

Кроме того, состав и структура полученного ЧФ были охарактеризованы методами рентгеновской флюоресцентной спектроскопии (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и спектроскопии твердотельного ядерного магнитного резонанса ядер  $^{31}\text{P}$  с вращением под магическим углом ( $^{31}\text{P}$  MAS ЯМР). Элементный анализ образца методом РФА показал содержание фосфора 99.6 %. На обзорном спектре РФЭС для ЧФ (Рисунок 20а) кроме фосфора обнаружены также полосы, соответствующие элементам O, C, Cl, Si. Однако стоит отметить, что наличие атомов углерода, кремния и кислорода в исследуемом образце связано с тем, что образец ЧФ переносился на углеродсодержащую подложку с кремнийорганическим адгезивным покрытием для проведения эксперимента. На спектре P2p высокого разрешения для ЧФ (Рисунок 20б) проявляются два пика при энергиях связи 130.8 эВ и 130.0 эВ, связанные с сигналами ядер P ЧФ в состояниях  $2p_{1/2}$  и  $2p_{3/2}$  соответственно. Кроме этого, на спектре также присутствует низкоинтенсивный сигнал с энергией связи 134.1 эВ, соответствующий окисленным формам фосфора  $\text{PO}_x$ .



**Рисунок 20** – а) Обзорный спектр РФЭС для образца ЧФ. б) Спектр РФЭС высокого разрешения P2p для ЧФ.

На  $^{31}\text{P}$  MAS ЯМР спектре образца ЧФ присутствует сигнал в области 17.96 м.д., который соответствует атомам фосфора чистого ЧФ (Рисунок 21) [168]. Более того, практически полное отсутствие сигналов в других областях спектра свидетельствует о высокой чистоте продукта.



**Рисунок 21** –  $^{31}\text{P}$  ЯМР MAS спектр образца ЧФ.

## 2.2 Функционализация малослойного чёрного фосфора дихлоркарбенами

Анализ литературных данных показал, что функционализация МЧФ высокорекреационноспособными интермедиатами нашла широкое применение для получения материалов с улучшенными электронными характеристиками, повышенной стабильностью к окислению, а также потенциальной каталитической активностью. На данный момент разработаны подходы к функционализации МЧФ нитренами с использованием органических азидов, а также свободными радикалами, образующимися при разложении солей диазония и иодония и некоторых других прекурсоров [10].

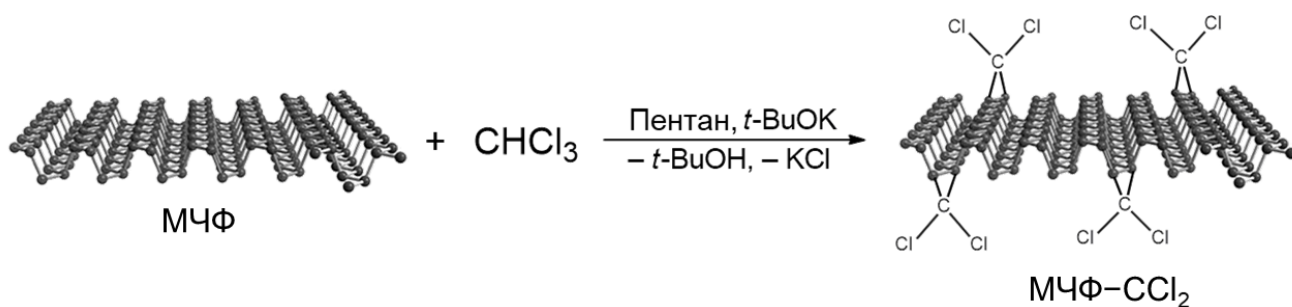
Карбеновые интермедиаты, получаемые из хлороформа и диазиринов широко используются для функционализации углеродных материалов различной структуры [62, 169–171]. Хлороформ при воздействии сильных оснований образует дихлоркарбен, который способен функционализировать углеродные материалы по реакции циклоприсоединения по связи  $C=C$  [169]. Использование диазиринов в качестве прекурсоров для генерирования карбенов позволяет варьировать структуру вводимого карбена, что было успешно использовано для введения органических линкеров в структуру углеродных нанотрубок и наноллистов графена с целью иммобилизации наночастиц металлов и металлокомплексов на поверхности материала [171, 172]. Более того, было также показано, что функционализация карбеновыми фрагментами может проходить не только по реакции циклоприсоединения, но и по реакциям присоединения карбенов по связи  $C-N$ ,  $N-N$  и  $O-N$  [171, 173]. Квантово-химические расчеты, проведенные П. Денисом, показали, что карбены являются перспективными реагентами для функционализации фосфорена [174]. В работе показано, что присоединение дихлоркарбена и дибромкарбена может протекать по двум путям: по реакции  $[1+2]$  циклоприсоединения с образованием циклического дифосфиранового фрагмента, а также по реакции присоединения по одному атому фосфора с образованием кратной  $P=C$  связи. Второй путь является термодинамически более выгодным,



однако в некоторых случаях также наблюдалось образование циклических фрагментов при оптимизации структуры.

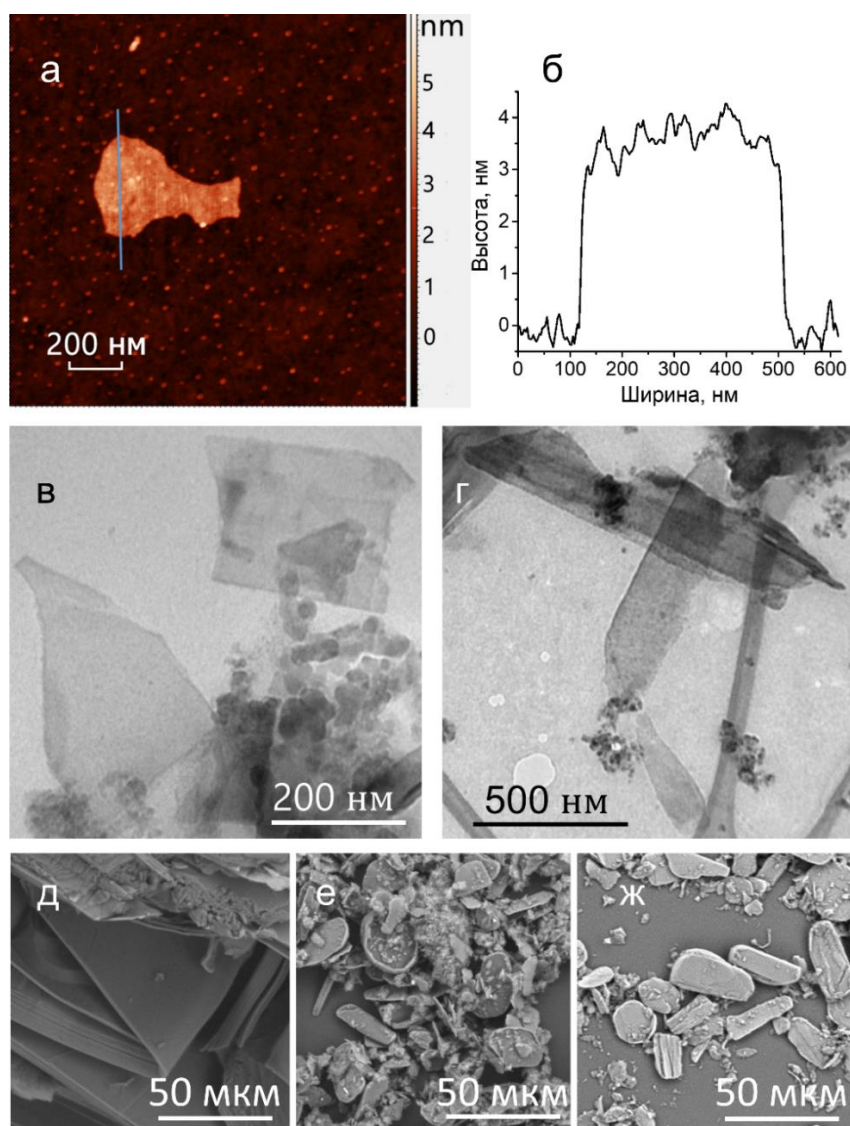
На сегодняшний день в литературе отсутствуют экспериментальные работы по исследованию реакционной способности МЧФ по отношению к карбеновым интермедиатам. В рамках данного диссертационного исследования разработан подход к функционализации МЧФ карбеновыми фрагментами. В качестве модельного функционализирующего агента был использован дихлоркарбен ввиду простоты его генерирования, а также наличия данных по DFT-расчётам, которые можно сопоставить с экспериментально полученными данными. Функционализация МЧФ дихлоркарбеном проводилась при *in situ* генерировании дихлоркарбена из хлороформа при его реакции с *трет*-бутоксидом калия в присутствии расслоенного ЧФ [175].

Для проведения функционализации был получен МЧФ методом жидкофазного расслоения ЧФ, в ходе которого суспензия ЧФ в NMP подвергалась ультразвуковому воздействию в течение 30 часов, после чего крупные частицы нерасслоённого ЧФ удалялись центрифугированием. Функционализация поверхности МЧФ дихлоркарбенами проводилась при медленном добавлении суспензии МЧФ в хлороформе к суспензии *трет*-бутоксиде калия в пентане (Рисунок 22). Функционализированные частицы МЧФ (МЧФ–CCl<sub>2</sub>) промывались несколько раз водой и изопропанолом, затем сушились под вакуумом. Полученный материал был охарактеризован различными методами микроскопии и спектроскопии.



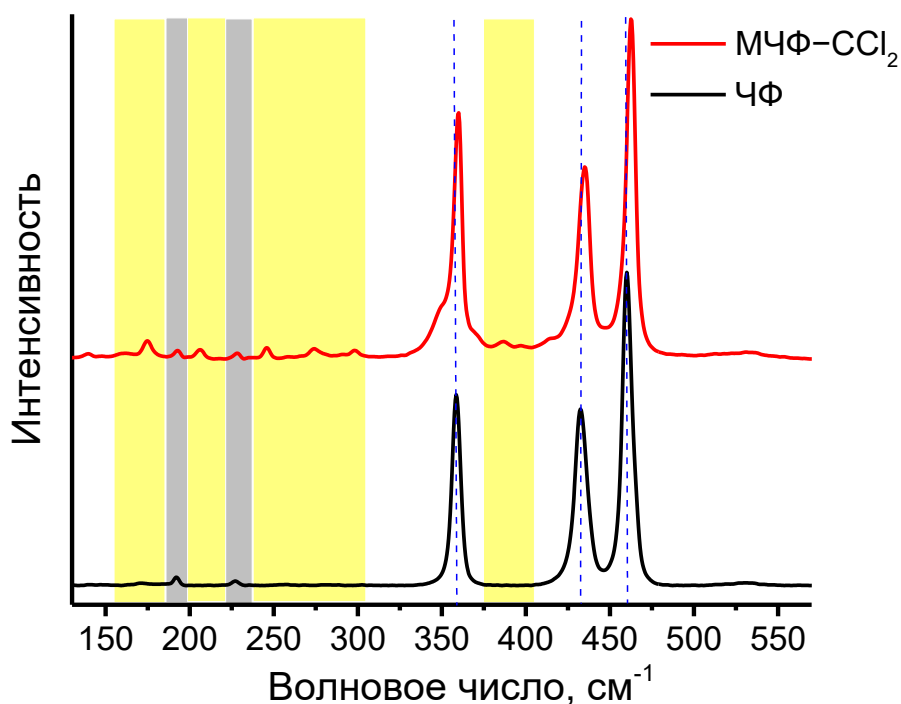
**Рисунок 22** – Схема получения МЧФ–CCl<sub>2</sub>.

Морфологические характеристики МЧФ до и после функционализации были изучены методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) (Рисунок 23). Согласно полученным ПЭМ- и АСМ-изображениям расслоенные частицы ЧФ имеют пластинчатую морфологию с равномерной толщиной и размерами от 200 до 600 нм. Толщина частиц, определенная методом АСМ составила от 3 до 4 нм, что соответствует частицам, состоящим из 5–7 слоёв фосфорена. Изображения СЭМ и ПЭМ частиц МЧФ–CCl<sub>2</sub> указывают на сохранение пластинчатой морфологии и кристалличности функционализированного материала.



**Рисунок 23** – а) Изображение АСМ частицы МЧФ и её кросс-секция (б). Изображения ПЭМ частиц МЧФ (в) и МЧФ–CCl<sub>2</sub> (г). Изображения СЭМ образцов ЧФ (д), МЧФ (е) и МЧФ–CCl<sub>2</sub> (ж).

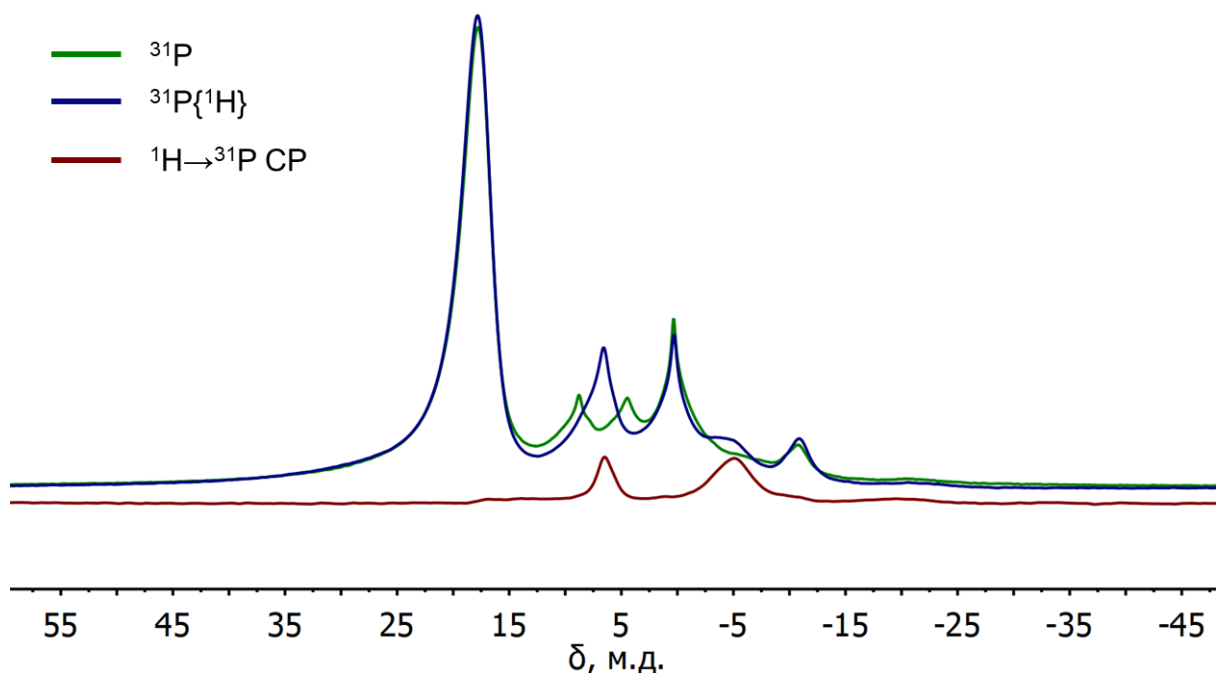
На Рисунке 24 представлены спектры комбинационного рассеяния (КР) частиц ЧФ и МЧФ–CCl<sub>2</sub>. На спектре КР для ЧФ проявляются характеристичные пики при 358.6, 432.6 и 460.2 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют одной внеплоскостной фононной моде A<sup>1</sup><sub>g</sub> и двум внутриплоскостным фононным модам B<sub>2g</sub> и A<sup>2</sup><sub>g</sub> кристаллического ЧФ. Следует отметить также появление сигналов при 192.7 и 227.3 см<sup>-1</sup>, которые могут соответствовать граневым фононам B<sub>1g</sub> и B<sup>1</sup><sub>3g</sub> в кристаллической решетке ЧФ [74, 176]. Данные сигналы также наблюдаются на спектре КР функционализированного материала МЧФ–CCl<sub>2</sub>, что говорит о сохранении общей кристалличности и структурной целостности материала. При этом небольшое смещение фононных мод A<sup>1</sup><sub>g</sub>, B<sub>2g</sub> и A<sup>2</sup><sub>g</sub> в синюю область (359.9, 435.3 и 462.5 см<sup>-1</sup> соответственно) говорит об ультратонкой природе двумерного материала МЧФ–CCl<sub>2</sub> [24]. Кроме того, на спектре КР для МЧФ–CCl<sub>2</sub> наблюдаются новые пики при 175, 206, 245, 273, 298 см<sup>-1</sup>, а также сигналы между A<sup>1</sup><sub>g</sub> и B<sub>2g</sub> фононами в области 385–397 см<sup>-1</sup>. Появление данных сигналов, а также уширение сигнала A<sup>1</sup><sub>g</sub> может свидетельствовать об искажении кристаллической решетки ЧФ на поверхности материала, вызванном присоединением функционализирующего агента. Так, в работах Хирша и др. присоединение метильных и гексильных групп на поверхности МЧФ приводило к появлению новых сигналов в спектрах КР в областях волновых чисел меньше 400 см<sup>-1</sup> с особенно выраженными сигналами в областях 250–300 см<sup>-1</sup> [74, 76]. Похожие результаты были получены в работе Софера и др., в которой появление сигналов в области 230 см<sup>-1</sup> связано с образованием связи Р–С в МЧФ, функционализированном S-(бромметил)этантаноатом [81].



**Рисунок 24** – Спектры КР частиц ЧФ и функционализованного МЧФ (МЧФ– $\text{CCl}_2$ ). Пунктирными линиями отмечены положения пиков  $A_{1g}^1$ ,  $B_{2g}$  и  $A_{1g}^2$  ЧФ; области, окрашенные серым, отвечают за положения пиков граничных фононов ЧФ  $B_{1g}$  и  $B_{13g}$ ; желтые области обозначают сигналы, соответствующие искаженным колебаниям решётки ЧФ в МЧФ– $\text{CCl}_2$  вследствие функционализации материала.

На  $^{31}\text{P}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  MAS ЯМР спектрах образца МЧФ– $\text{CCl}_2$  наблюдаются сигналы, относящиеся к кристаллической форме ЧФ ( $\delta = 17.81$  м.д.) [168], а также фосфорсодержащим кислотам, а именно  $\text{H}_3\text{PO}_3$  ( $\delta = 6.58$  м.д.,  $^1J_{\text{PH}} = 688$  Гц) и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\delta = 0.36$  м.д.) [177] (Рисунок 25). Кроме этого, на спектрах также проявляется пик при  $-10.85$  м.д., который может соответствовать ковалентной связи  $\text{P}-\text{CCl}_2$  в функционализованном материале. Анализ литературных данных показал, что сигналы в данной области  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектра соответствуют органическим фосфинам, в которых реализуется одинарная связь  $\text{P}-\text{C}$  [178–180], тогда как для двойной связи  $\text{P}=\text{C}$  характерны сигналы в областях более слабых полей [181]. Кроме этого, похожие сигналы наблюдаются также и в некоторых материалах на основе МЧФ, в которых происходит образование ковалентной связи  $\text{P}-\text{C}$  [160, 182]. В связи с этим, принимая во внимание теоретические расчеты [174], можно предположить, что в данном случае функционализация МЧФ дихлоркарбенами протекает по пути [1+2] циклоприсоединения с образованием  $\text{P}-\text{C}-\text{P}$  дифосфиранового фрагмента. Интегрирование  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  MAS ЯМР спектра

позволило оценить степень функционализации образца МЧФ–СCl<sub>2</sub>: она составила приблизительно 2.0%.



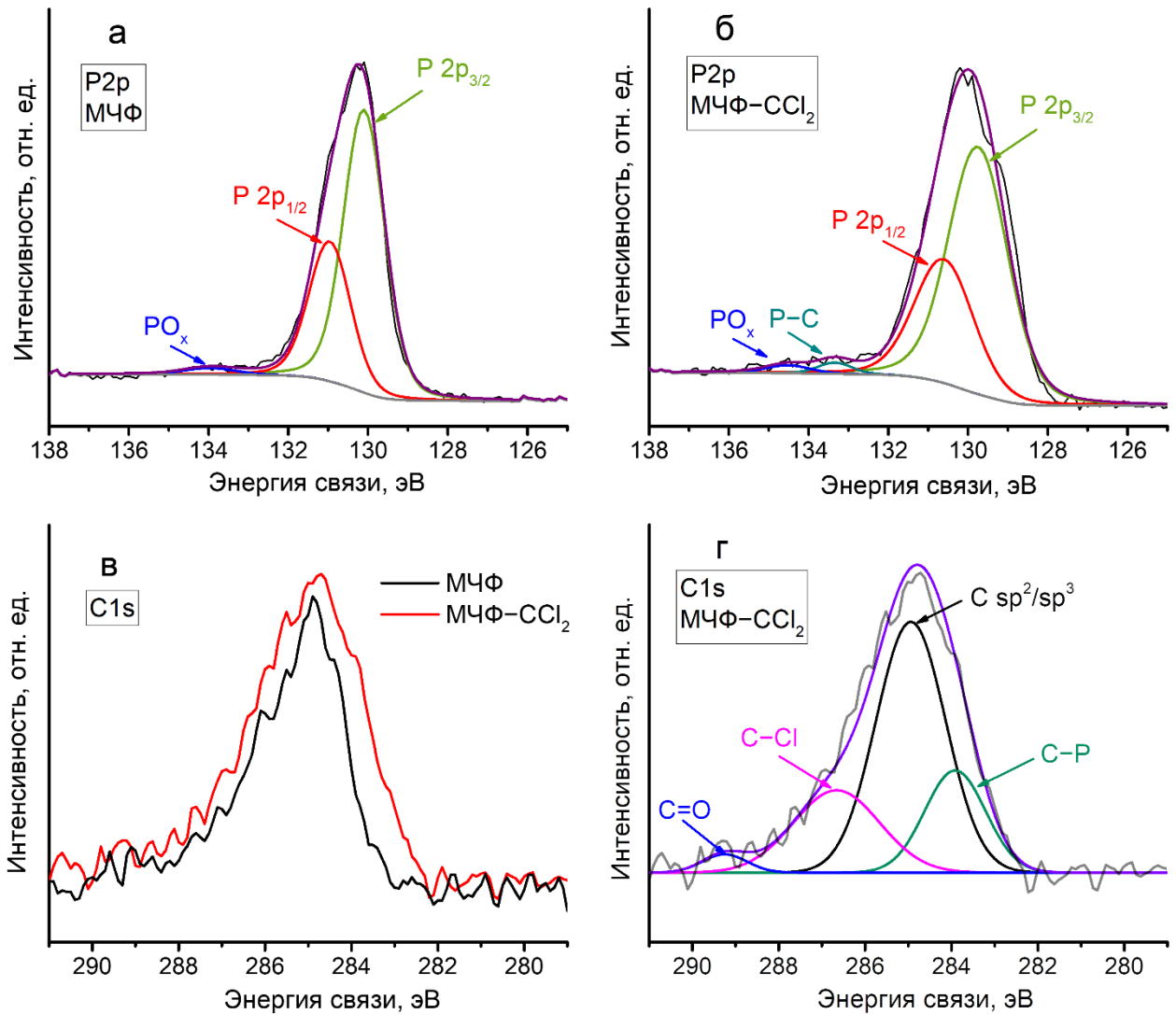
**Рисунок 25** –  $^{31}\text{P}$  (зеленая линия) и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (синяя линия) MAS ЯМР спектры, а также  $^1\text{H}\rightarrow^{31}\text{P}$  CP MAS ЯМР спектр (красная линия) образца МЧФ–СCl<sub>2</sub>.

Кроме этого,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  MAS ЯМР спектр исследуемого образца также содержит сигнал в области  $-5$  м.д., который не удалось идентифицировать; однако измененная форма сигнала на  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектре, зарегистрированном без развязки от протонов, может указывать на расщепление сигнала, что в свою очередь указывает на образование фрагментов, содержащих одну или несколько связей Р–Н. Регистрация ЯМР спектров в режиме  $^1\text{H}\rightarrow^{31}\text{P}$  кросс-поляризации позволяет определить компоненты, содержащие атомы водорода на расстоянии одной-двух связей от соответствующего атома фосфора. В таких спектрах происходит усиление сигнала  $^{31}\text{P}$  за счёт переноса намагниченности от ядер с высокой поляризацией ( $^1\text{H}$ ) на ядра фосфора через дипольное взаимодействие. В то же время для компонентов, вблизи которых нет атомов водорода, сигналы на спектре фиксироваться не будут. Так, ЯМР спектр МЧФ–СCl<sub>2</sub>, зарегистрированный в режиме  $^1\text{H}\rightarrow^{31}\text{P}$  кросс-поляризации с вращением под магическим углом (CP MAS) содержит сигналы в областях  $6.47$  и  $-4.92$  м.д., что подтверждает присутствие связей Р–Н в этих компонентах. Стоит отметить отсутствие сигналов при  $-10.85$

м.д. на CP MAS ЯМР спектре, что также косвенно указывает на функционализацию материала  $\text{CCl}_2$  группами.

На спектре РФЭС высокого разрешения Р 2р для МЧФ– $\text{CCl}_2$  (Рисунок 26б) наблюдаются характеристичные полосы, относящиеся к пикам Р 2р<sub>1/2</sub> и Р 2р<sub>3/2</sub> при энергиях связи 130.7 и 129.8 эВ соответственно, а также уширенные пики связи Р–С при 133.3 эВ и различных типов Р–О связей ( $\text{PO}_x$ ) при 134.6 эВ [74]. Сравнение пиков Р 2р<sub>1/2</sub> и Р 2р<sub>3/2</sub> МЧФ– $\text{CCl}_2$  с соответствующими сигналами для чистого МЧФ (Рисунок 26а) показало, что в случае функционализированного материала наблюдается заметное уширение дуплета, а также смещение сигналов в область меньших энергий (приблизительно на 0.3 эВ). Данный факт говорит об увеличении концентрации электронов, частичной потере дальнего порядка, а также окислении поверхности образца МЧФ [183, 184]. Подобный эффект наблюдался также в работе Шао и др. для частиц МЧФ, функционализированных  $\text{NH}_2$ -группами [97].

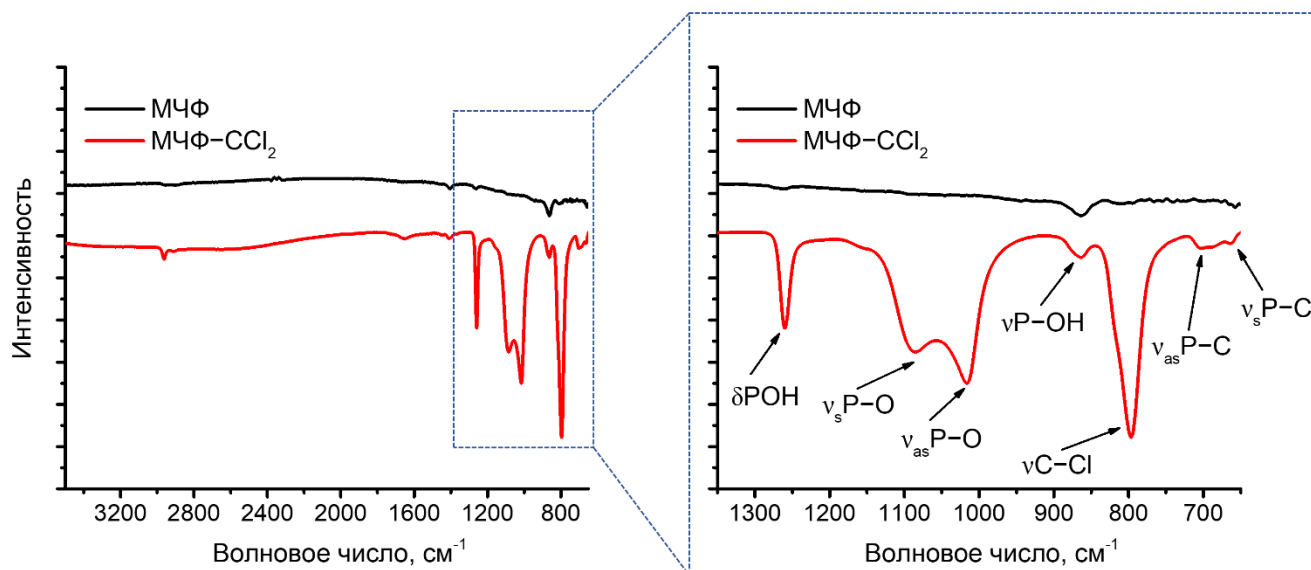
Сравнение спектров высокого разрешения С 1s для МЧФ и МЧФ– $\text{CCl}_2$  (Рисунок 26в-г) показало значительное уширение сигнала в случае функционализированного материала, что указывает на наличие углеродсодержащих фрагментов различного состава помимо материала подложки. Так, на спектре С 1s для МЧФ– $\text{CCl}_2$  помимо С  $sp^2/sp^3$  при 284.8 эВ присутствуют также линии, соответствующие связям С–Р (284.0 эВ), С–Cl (286.7 эВ) и С=O (289.3 эВ). Полученные данные подтверждают функционализацию МЧФ фрагментами  $\text{CCl}_2$  с образованием ковалентной связи Р–С.



**Рисунок 26** – Спектры РФЭС высокого разрешения P2p для МЧФ (а) и МЧФ- $CCl_2$  (б), а также спектры РФЭС высокого разрешения C1s для МЧФ и МЧФ- $CCl_2$  (в) и МЧФ- $CCl_2$  (г).

Частицы МЧФ- $CCl_2$  также исследовали методом ИК-спектроскопии (Рисунок 27). Согласно полученным данным, частицы нефункционализированного МЧФ не имеют чётко выраженных пиков помимо низкоинтенсивных сигналов при  $1262$  и  $864\text{ см}^{-1}$ , относящихся соответственно к угловым и валентным колебаниям P-OH групп [185], появление которых связано с частичным окислением поверхности материала. Для МЧФ- $CCl_2$  также наблюдаются пики P-OH групп при  $1255$  и  $864\text{ см}^{-1}$ , а также дуплет в области  $1020 - 1080\text{ см}^{-1}$ , относящийся к валентным колебаниям связи P-O [185]. Стоит отметить также наличие сигналов при  $797$ ,  $701$  и  $662\text{ см}^{-1}$ , относящихся соответственно к связи C-Cl [186], а также к

антисимметричным и симметричным колебаниям связи P–C [187]. Данные факты дополнительно указывают на функционализацию поверхности МЧФ дихлоркарбенами с образованием связи P–C.



**Рисунок 27** – ИК-спектры для ЧФ, МЧФ–CCl<sub>2</sub>.

Таким образом, в ходе работы был разработан метод модификации поверхности МЧФ дихлоркарбенами. Структура полученного функционализированного материала МЧФ–CCl<sub>2</sub> была тщательно охарактеризована различными микроскопическими и спектроскопическими методами. На примере дихлоркарбена показана принципиальная возможность проведения функционализации МЧФ карбеновыми интермедиатами, что может быть использовано для создания новых функциональных материалов на основе МЧФ.

### 2.3 *In situ* электрохимическое метилирование и расслоение чёрного фосфора

Алкилирование поверхности наноматериалов получило большое развитие, поскольку позволяет улучшить диспергируемость материала в неполярных растворителях, повысить его гидрофобность, а также изменять некоторые его физические свойства. Алкилирование поверхности получило широкое распространение среди углеродных материалов. Так, были разработаны способы



функционализации поверхности алкильными группами фуллеренов [188], углеродных нанотрубок [189–191], углеродной черни [192], графена и оксида графена [193–195].

В зависимости от структуры и состава материала используют различные подходы для введения алкильных групп. Например, в оксиде графена существует множество различных кислородсодержащих функциональных групп, таких как -ОН, -СООН и др. Хуанг и др. показали, что алкилирование данных материалов может быть достигнуто по двухстадийному механизму с использованием *n*-BuLi и образованием фрагментов O-Li, которые затем вступают в реакцию с алкилгалогенидами с образованием связи O-C [194]. В работе Ли и др. введение алкильных цепочек в оксид графена проводилось с использованием додециламина в качестве функционализирующего агента [195]. В данном случае функционализация проводилась путём образования связей C-N с поверхностью материала, а также образованием амидов в результате реакции карбоксильных групп с алкиламином.

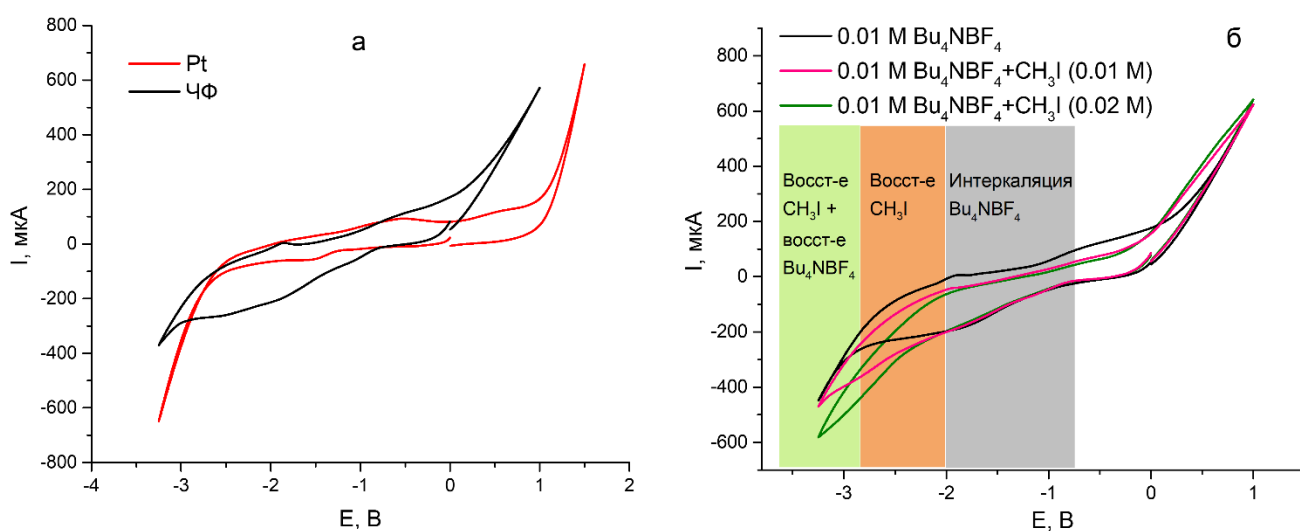
Для материалов, не содержащих в своём составе большого количества функциональных групп, например, графена и углеродных нанотрубок, алкилирование поверхности можно проводить по реакции алкилгалогенидов с восстановленными формами материалов [189–191, 193]. Так, Биллапс и его коллеги впервые получили отрицательно заряженные углеродные нанотрубки при воздействии на них металлическим литием в жидком аммиаке [189]. Авторы показали, что данный материал легко вступает в реакцию с алкилгалогенидами с получением алкилированных углеродных нанотрубок. Хирш и его коллеги в своей работе показали, что подобным образом можно провести функционализацию листов графена [193]. Для этого авторы сначала провели интеркаляцию щелочных металлов между листами графита с использованием сплава Na/K в диметоксиэтаноле и образованием интеркалятов графита. Полученные интеркаляты затем вводили в реакцию с алкилиодидами, что приводило к образованию алкилированного графена. Позднее эта же научная группа применила данную методику для

проведения алкилирования МЧФ [74] (методика функционализации МЧФ была подробно расписана в главе 1.3.1 литературного обзора).

На данный момент использование интеркалятов щелочных металлов между слоями ЧФ является единственным способом проведения алкилирования МЧФ при помощи алкилгалогенидов [10]. Однако стоит отметить, что данный метод сложен в применении, требует крайней осторожности и максимально бескислородных условий из-за взрывоопасности интеркалятов ЧФ. Основной движущей силой процесса алкилирования МЧФ является образование восстановленной формы МЧФ, на атомах фосфора которого реализуется частичный отрицательный заряд. Важно отметить, что образования отрицательного заряда на поверхности материала можно добиться и электрохимическим методом при использовании ЧФ в качестве катода. Более того, известны катодные процессы с использованием ЧФ. Например, в процессе электрохимического расслоения ЧФ подача высокого отрицательного потенциала на электрод из ЧФ приводит к протеканию электрохимического процесса разложения фонового электролита, в результате чего образуется большое количество газообразных продуктов, обуславливающих расслоение ЧФ [50]. В связи с этим, было интересно рассмотреть возможность проведения одновременного электрохимического расслоения и алкилирования ЧФ. В данной работе, при использовании иодметана  $\text{CH}_3\text{I}$  в качестве модельного реагента, был разработан подход к электрохимическому алкилированию МЧФ метильными группами [196]. Функционализация материала достигается благодаря использованию ЧФ в качестве катода при условиях электрохимического расслоения в присутствии  $\text{CH}_3\text{I}$ .

Возможность проведения одновременного расслоения ЧФ и восстановления  $\text{CH}_3\text{I}$  была исследована с помощью метода циклической вольтамперометрии (ЦВА). Кривые ЦВА были записаны в трёхэлектродной ячейке в ДМСО в присутствии  $0.01 \text{ M Bu}_4\text{NBF}_4$  при скорости развертки потенциала  $50 \text{ мВ/с}$ . В качестве рабочего электрода использовали кристалл ЧФ или Pt пластину. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовали соответственно Pt проволоку и  $\text{Ag}/0.01 \text{ M AgNO}_3$  в ацетонитриле. На Рисунке 28а

представлены ЦВА-кривые раствора 0.01 М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  в ДМСО для электродов из Pt и ЧФ. Согласно полученным данным, процесс разложения фонового электролита для Pt начинается при потенциале  $-2.7$  В. В случае же использования электрода из ЧФ наблюдается заметное увеличение силы тока на кривой ЦВА, которое начинается приблизительно при  $-0.75$  В. Такое уширение сигнала происходит вследствие протекания процесса интеркаляции солей тетрабутиламмония между слоями ЧФ, что хорошо коррелирует с литературными данными, описывающими механизм катодного расслоения ЧФ [50]. Дальнейшая развертка потенциала до  $-3.0$  В приводит к разложению фонового электролита с образованием газообразных продуктов, ответственных за расслоение ЧФ.

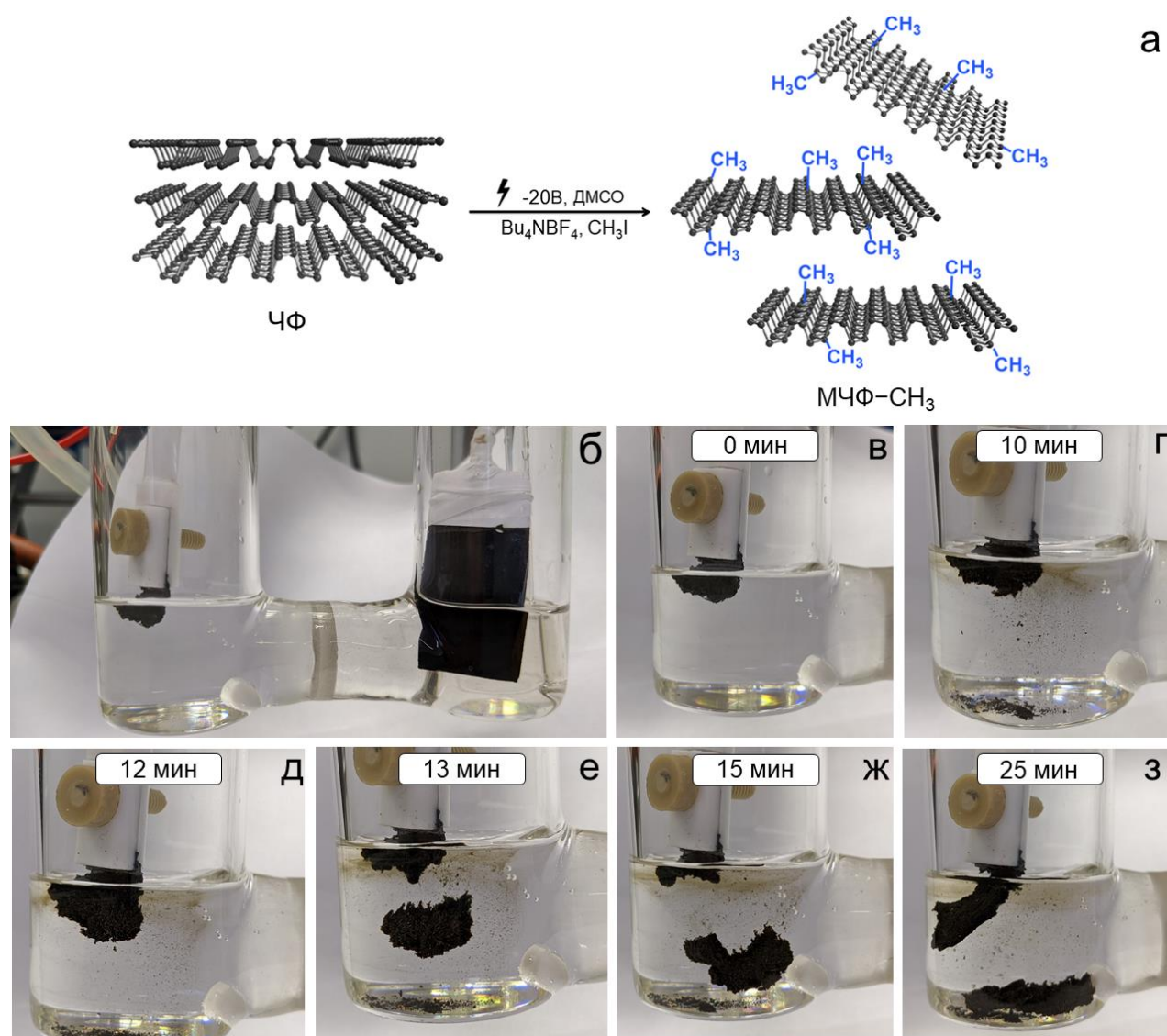


**Рисунок 28** – а) Кривые ЦВА 0.01 М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  в ДМСО,  $v=50$  мВ/с. Рабочие электроды: Pt и ЧФ. б) Кривые ЦВА 0.01 М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  в ДМСО в присутствии возрастающих количеств  $\text{CH}_3\text{I}$ . Рабочий электрод – ЧФ,  $v=50$  мВ/с.

Далее были зарегистрированы кривые ЦВА для электрода из ЧФ в тех же условиях, но при добавлении возрастающих количеств  $\text{CH}_3\text{I}$  в исследуемый раствор (Рисунок 28б). Отметим, что добавление  $\text{CH}_3\text{I}$  не оказывает влияния на процесс интеркаляции ионов тетрабутиламмония между слоями ЧФ, о чем свидетельствует сохранение морфологии ЦВА-кривой при развёртке потенциала вплоть до  $-2.0$  В. Увеличение тока при дальнейшей катодной развёртке потенциала связано с восстановлением молекул  $\text{CH}_3\text{I}$  с образованием метильных радикалов [197] и разложением фонового электролита. Таким образом, проведённые эксперименты доказывают возможность параллельного протекания реакции восстановления  $\text{CH}_3\text{I}$

и процесса интеркаляции солей тетраалкиламмония с последующим их восстановлением. Также стоит отметить, что молекулы  $\text{CH}_3\text{I}$  восстанавливаются при менее катодных потенциалах, чем ионы фонового электролита, поэтому процесс восстановления  $\text{CH}_3\text{I}$  будет протекать в первую очередь при приложении высоких отрицательных потенциалов. Из этого следует, что при проведении катодного электрохимического расслоения ЧФ (которое сопровождается сильным набуханием электрода и выделением газообразных продуктов) будет также проводиться электрохимическое восстановление иодметана на поверхности электрода.

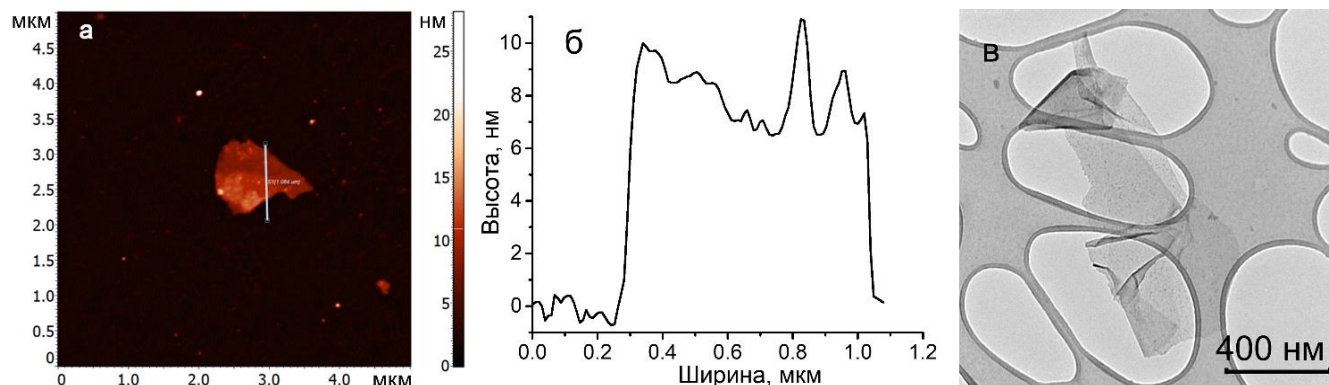
Далее было проведено электрохимическое расслоение ЧФ в присутствии 0.3 М  $\text{CH}_3\text{I}$  (Рисунок 29). Для нивелирования влияния  $\text{I}_2$  и других продуктов окисления, образующихся в процессе расслоения/функционализации, была использована ячейка с разделением катодного и анодного пространств. Процесс проводился при приложенном напряжении  $-20$  В в течение 25 минут. Полученные частицы функционализированного МЧФ ( $\text{МЧФ}-\text{CH}_3$ ) затем промывались ДМСО и несколькими порциями изопропанола, высушивались в вакууме, после чего были проанализированы различными микроскопическими и спектроскопическими методами.



**Рисунок 29** – а) Схематическое изображение процесса *one pot* функционализации и расслоения ЧФ. б) Изображение ячейки для электрохимического процесса. в–з) Фотографии процесса электрохимического расслоения/функционализации при времени электросинтеза равном соответственно 0 мин, 10 мин, 12 мин, 13 мин, 15 мин и 25 мин.

Для определения толщины и размеров полученных частиц МЧФ-CH<sub>3</sub> использовали методы АСМ и ПЭМ. Согласно приведенным на Рисунке 30 изображениям АСМ и ПЭМ образца МЧФ-CH<sub>3</sub> частицы имеют пластинчатую морфологию с четко выраженными гранями и равномерной толщиной, что указывает на сохранившуюся кристалличность функционализированного материала. Анализ полученных данных показал, что в процессе электрохимического расслоения образуются частицы МЧФ размером 0.8–1.0 мкм и высотой 8–10 нм, что соответствует 14–18 слоям фосфорена. Стоит заметить, что

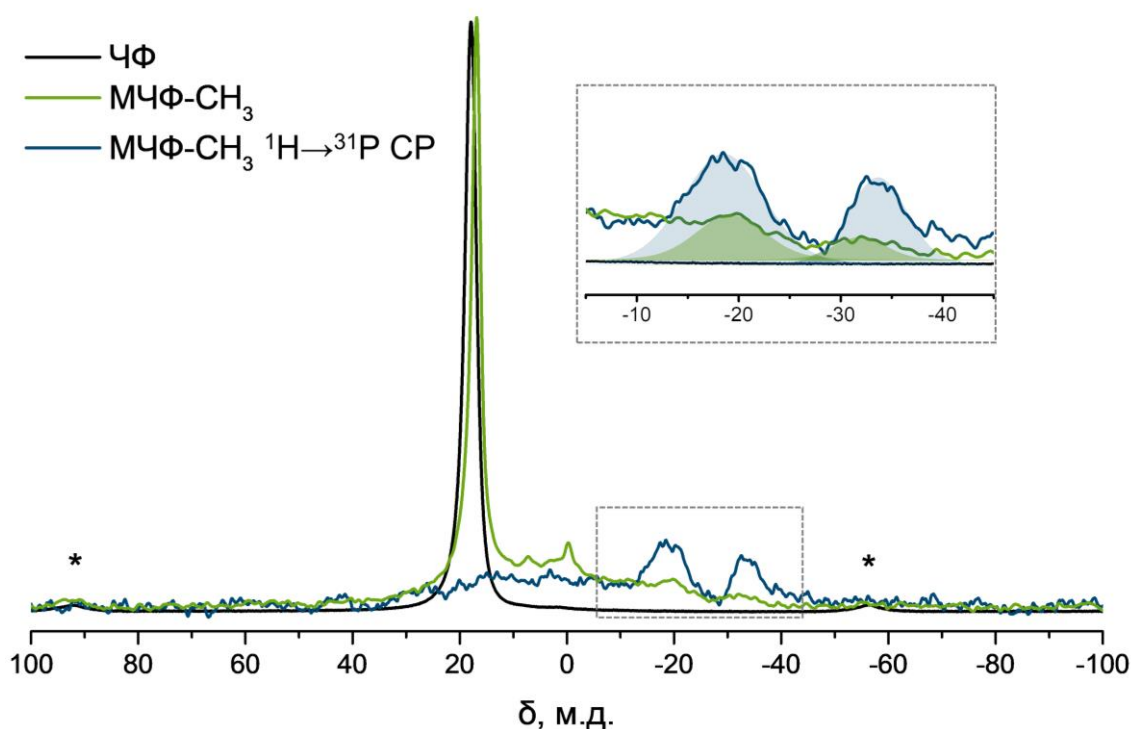
функционализация МЧФ протекает преимущественно на открытых поверхностях, а именно на верхнем и нижнем слоях МЧФ и гранях частиц, поэтому большая часть (порядка 85%, судя по толщине полученных частиц) материала не участвует в функционализации и остается в исходном состоянии.



**Рисунок 30** – а) Фотография АСМ частицы МЧФ–СН<sub>3</sub> и её кросс-секция (б). в) Изображение ПЭМ частиц МЧФ–СН<sub>3</sub>, нанесённых на подложку Lacey carbon.

Структура и состав функционализированного материала были изучены комплексом спектроскопических методов. На  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  MAS ЯМР спектре МЧФ–СН<sub>3</sub> (Рисунок 31) наблюдается небольшое смещение основного сигнала ЧФ ( $\delta = 16.84$  м.д.) [168], что указывает на частичное искажение структуры ЧФ и увеличение запрещенной зоны в материале [78]. Образование широкого плеча в диапазоне от 13 до  $-40$  м.д. связано с химической функционализацией материала [77, 78, 182]. Сигнал при  $-0.20$  м.д. относится к фосфорной кислоте, образующейся при частичном окислении ЧФ в процессах расслоения и выделения продукта. Уширенный пик в области  $7.30$  м.д. может относиться к серии перекрывающихся сигналов различных фосфорсодержащих кислот [177], а также метилфосфата, который мог образоваться при реакции  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{CH}_3\text{I}$ . Наибольший интерес представляют уширенные сигналы в областях  $-18$  и  $-32$  м.д. Анализ литературных данных показал, что сигналы в данном диапазоне  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектров соответствуют Р–СН<sub>3</sub> группам фосфорорганических соединений, например в 1-метилфосфолане ( $\delta = -32$  м.д) или метилдифенилфосфине ( $\delta = -28$  м.д) [178–180]. Также стоит отметить, что подобные сигналы на  $^{31}\text{P}$  MAS ЯМР спектрах наблюдались для некоторых материалов на основе МЧФ, в которых реализована связь Р–С [160,

182]. Более того, на  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$  CP MAS ЯМР спектре образца МЧФ- $\text{CH}_3$  наблюдается увеличение интенсивности сигналов в областях  $-18$  и  $-32$  м.д., что указывает на наличие атомов водорода вблизи соответствующих атомов фосфора в МЧФ. Полученные данные подтверждают функционализацию МЧФ метильными группами. Образование двух сигналов на CP MAS ЯМР спектре может быть связано с различной функционализацией атомов фосфора метильными группами. Предположительно, сигналу при  $-18$  м.д. соответствуют атомы фосфора, связанные с одной метильной группой, в то время как сигналу при  $-32$  м.д. соответствуют атомы фосфора, связанные с двумя метильными группами с образованием фрагмента  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ . Следует отметить, что похожая тенденция к сдвигу сигналов в области более сильных полей на  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектрах наблюдается для третичных органических фосфинов с разным числом алкильных групп, связанных с атомом фосфора (например,  $\delta(\text{Ph}_2\text{PCH}_3) = -28$  м.д.,  $\delta(\text{PhP}(\text{CH}_3)_2) = -46$  м.д.,  $\delta(\text{P}(\text{CH}_3)_3) = -62$  м.д.) [179]. Кроме этого, сравнение интегральных интенсивностей сигналов при  $-18$  и  $-32$  м.д., зарегистрированных в режимах MAS и CP MAS, показало, что отношение площадей деконволютивных пиков  $S_{-18\text{м.д.}}:S_{-32\text{м.д.}}$  изменяется от 1:0.38 в режиме прямой записи спектров до 1:0.56 в режиме кросс-поляризации (Рисунок 31, вставка). Относительное увеличение интегральной интенсивности сигнала в области  $-32$  м.д. на  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$  CP MAS ЯМР-спектре может указывать на большую концентрацию атомов водорода вблизи атомов фосфора. Данные факты также указывают на функционализацию МЧФ  $\text{CH}_3$ -группами с образованием ковалентных связей  $\text{P}-\text{CH}_3$  и  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$  в исследуемом образце. Наконец, интегрированием сигналов  $^{31}\text{P}$  MAS ЯМР спектра была оценена степень функционализации образца МЧФ- $\text{CH}_3$ : она составила приблизительно 7.0% для фрагментов  $\text{P}-\text{CH}_3$  и 2.7% для фрагментов  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ . Общая степень функционализации составила 9.7%.

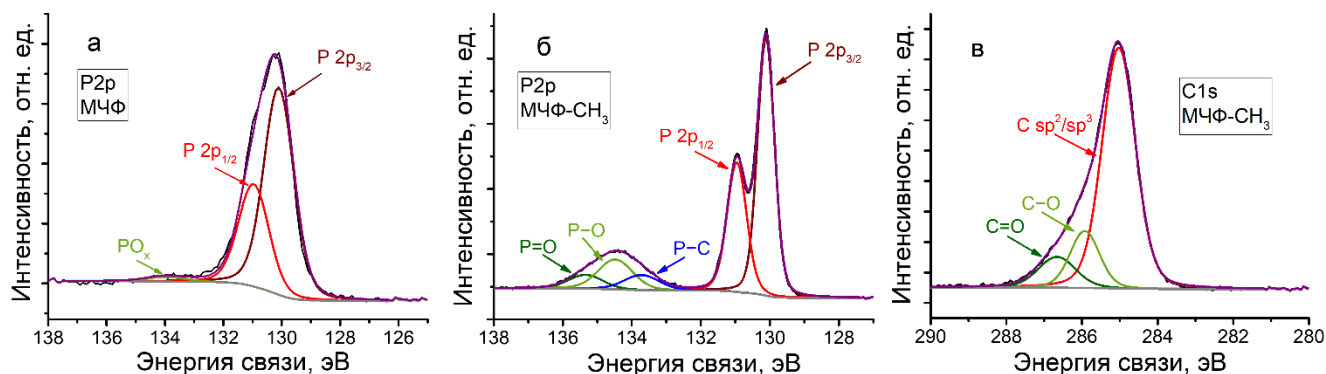


**Рисунок 31** –  $^{31}\text{P}$  MAS ЯМР спектр образца ЧФ (чёрная линия) и МЧФ–СН<sub>3</sub> (зеленая линия) и  $^1\text{H}\rightarrow^{31}\text{P}$  CP MAS ЯМР спектр МЧФ–СН<sub>3</sub> (синяя линия) (символом \* помечены сигналы, полученные в результате вращения образца при частоте 12 кГц). Вставка содержит увеличенные ЯМР спектры в области  $-5 \dots -45$  м.д.; закрашенные участки представляют собой деконволютивные пики при  $-18$  и  $-32$  м.д. в соответствующих ЯМР спектрах МЧФ–СН<sub>3</sub>.

На спектре РФЭС высокого разрешения Р 2р для ЧФ (Рисунок 32) наблюдаются характеристичные линии, относящиеся к пикам Р 2р<sub>1/2</sub> и Р 2р<sub>3/2</sub> при энергиях связи 130.8 и 130.0 эВ соответственно, а также уширенный пик при 134.1 эВ, соответствующий окисленным формам фосфора. Спектр РФЭС высокого разрешения для МЧФ–СН<sub>3</sub> также содержит характеристичные сигналы в областях 130.9 и 130.1 эВ, что указывает на сохранение кристаллической структуры в функционализованном материале. Кроме того, на спектре также наблюдается уширенный сигнал в области 132.4–136.5 эВ, который можно разделить на три пика при 133.7, 134.5 и 135.3 эВ, относящихся соответственно к связям Р–С, Р–О и Р=О. Сигнал на спектре РФЭС высокого разрешения С 1s для того же образца можно разложить на три пика при 285.0, 285.9 и 286.6 эВ, которые относятся к sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> гибридизированным атомам углерода и связям С–О и С=О соответственно.

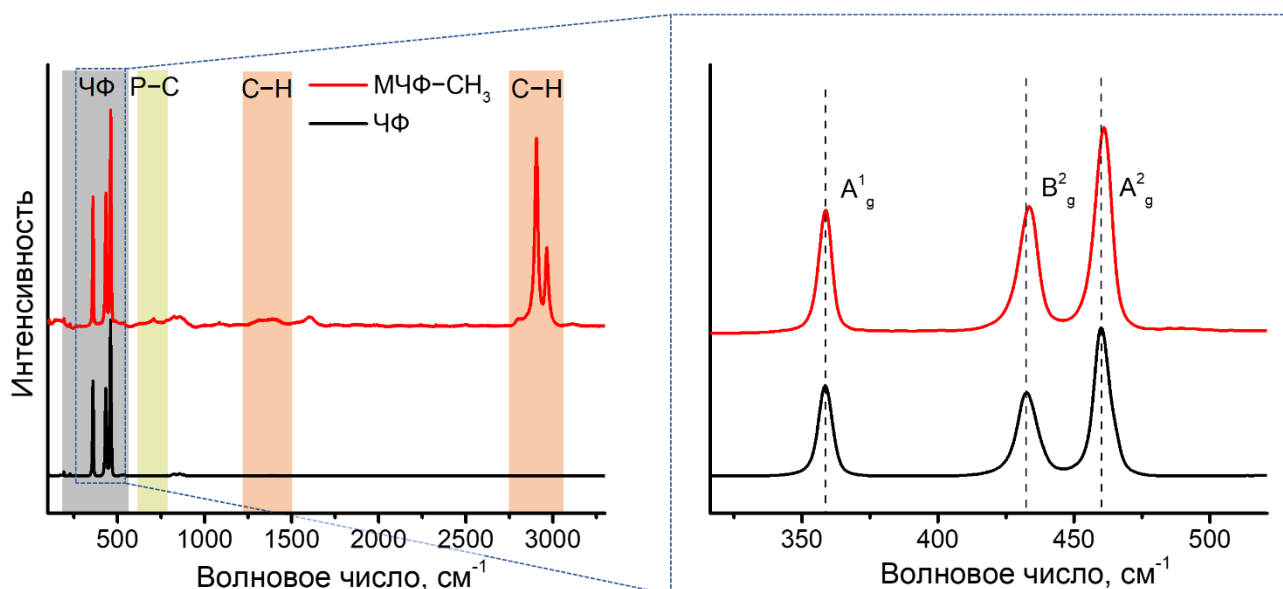


Полученные данные также указывают на ковалентную функционализацию частиц МЧФ метильными группами с образованием связи Р–С.



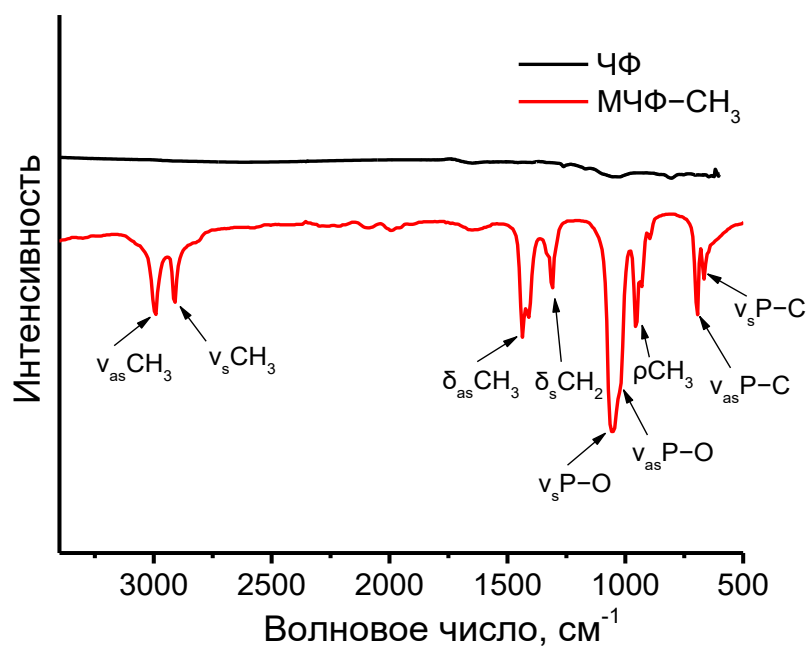
**Рисунок 32** – Спектры РФЭС высокого разрешения P2p для МЧФ (а) и МЧФ–СН<sub>3</sub> (б). в) Спектры РФЭС высокого разрешения C1s для МЧФ–СН<sub>3</sub>.

На спектре КР для МЧФ–СН<sub>3</sub> (Рисунок 33) наблюдаются сигналы при 358.9, 433.7 и 461.1 см<sup>-1</sup>, которые относятся к фоновым модам A<sup>1</sup><sub>g</sub>, B<sub>2g</sub> и A<sup>2</sup><sub>g</sub> ЧФ соответственно. Так же, как и для МЧФ–СCl<sub>2</sub>, в данном случае наблюдается небольшое смещение фоновых мод A<sup>1</sup><sub>g</sub>, B<sub>2g</sub> и A<sup>2</sup><sub>g</sub> в синюю область по сравнению с сигналами для чистого ЧФ, которые проявляются соответственно при 358.5, 432.6 и 460.0 см<sup>-1</sup>. Данный факт свидетельствует об ультратонкой природе функционализированного материала [24, 198]. Кроме этого, на спектре также наблюдаются новые пики при 2906, 2965 см<sup>-1</sup> и уширенный пик в области 1265–1460 см<sup>-1</sup>, которые относятся к различным типам С–Н колебаний [199]. На спектре также можно обнаружить образование ещё одного нового пика небольшой интенсивности при 705 см<sup>-1</sup>, который можно отнести к колебаниям Р–С связи в образце [199].



**Рисунок 33** – Спектры КР для ЧФ и МЧФ–СН<sub>3</sub>. Серым выделена область собственных колебаний ЧФ, зелёным и красным выделены области колебаний Р–С и С–Н групп соответственно. Вставка содержит увеличенное изображение спектров КР в области 315–520 см<sup>-1</sup>; штриховые линии показывают положения пиков фононных мод A<sub>g</sub><sup>1</sup>, B<sub>g</sub><sup>2</sup> и A<sub>g</sub><sup>2</sup> в ЧФ.

На Рисунке 34 представлены ИК-Фурье спектры для ЧФ и МЧФ–СН<sub>3</sub>. В результате функционализации на спектре МЧФ–СН<sub>3</sub> обнаружены новые пики при 2992, 2910, 1405–1437, 1303 и 930–950 см<sup>-1</sup>, которые относятся к различным типам валентных и деформационных колебаний СН<sub>3</sub>-группы. Кроме этого, на спектре также присутствуют пики в области 1010–1080 см<sup>-1</sup>, соответствующие валентным колебаниям Р–О группы, а также сигналы при 694 и 667 см<sup>-1</sup>, которые относятся соответственно к антисимметричным и симметричным колебаниям связи Р–С и хорошо коррелируют с литературными данными [187, 199].



**Рисунок 34** – ИК-Фурье спектры ЧФ и МЧФ-СН<sub>3</sub>.

Полученные экспериментальные данные позволяют установить, что в результате катодного электрохимического расслоения ЧФ в присутствии СН<sub>3</sub>I параллельно также протекает процесс его функционализации с образованием ковалентной связи Р-С. Предположительно процесс функционализации проходит следующим образом. При высоких отрицательных потенциалах происходит процесс интеркаляции ионов тетраалкиламмония между слоями ЧФ, которые затем восстанавливаются с образованием газообразных продуктов, что приводит к расклиниванию слоёв ЧФ и способствует его расслоению [50]. Одновременно с этим процессом протекает также электрохимическое восстановление СН<sub>3</sub>I с образованием высокореакционноспособного метильного радикала, который затем реагирует с поверхностью материала, что приводит к его функционализации. Использование электрода из ЧФ способствует эффективной функционализации материала, поскольку в данном случае активные частицы СН<sub>3</sub>· образуются в непосредственной близости от материала, что сильно повышает вероятность их успешного взаимодействия, минуя побочные процессы.

Таким образом, в ходе данной работы был разработан новый подход к алкилированию МЧФ в мягких условиях. На примере иодметана показана возможность проведения функционализации ЧФ при его катодном расслоении в

присутствии алкилгалогенида. Разработанный метод может также применяться для функционализации МЧФ различными алкильными группами при использовании соответствующих алкилгалогенидов.

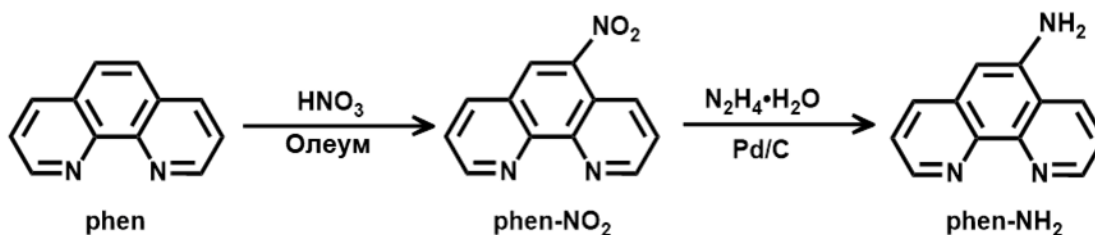
#### **2.4 Имобилизация комплекса Ni(II) на поверхности малослойного чёрного фосфора**

Использование солей диазония является универсальным инструментом для ковалентной функционализации МЧФ различными органическими субстратами [10]. Так, например, химия диазония была использована для присоединения красителя нильского синего [71] и тетрафенилпорфирина [9]. Такая функционализация придала МЧФ новые оптические и фотофизические свойства, что расширило сферу возможного применения данного материала. Также химия диазония может использоваться для получения материала, несущего новые функциональные группы. Так, например, материал, функционализированный 4-бромметильными группами [72], был использован в качестве реагента кросс-сочетания для химической сшивки полимера с алкиновыми фрагментами по реакции Соногаширы.

В общем случае возможно закрепить на поверхности МЧФ практически любой арильный фрагмент при условии устойчивости соответствующей соли диазония. С точки зрения создания новых функциональных материалов на основе МЧФ большой интерес представляет применение химии диазония для функционализации МЧФ различными органическими лигандами с последующей иммобилизацией комплексов переходных металлов на поверхности материала. В частности, данный подход можно использовать для гетерогенизации металлокомплексов, обладающих каталитической активностью в различных процессах. В связи с этим были выбраны комплексы никеля (II) с дииминными лигандами, поскольку они проявляют высокую каталитическую активность в реакции олигомеризации этилена и достаточно хорошо изучены, в том числе и нашей научной группой [200]. Среди дииминных лигандов для функционализации МЧФ был выбран 1,10-фенантролин (phen), так как его можно сравнительно легко

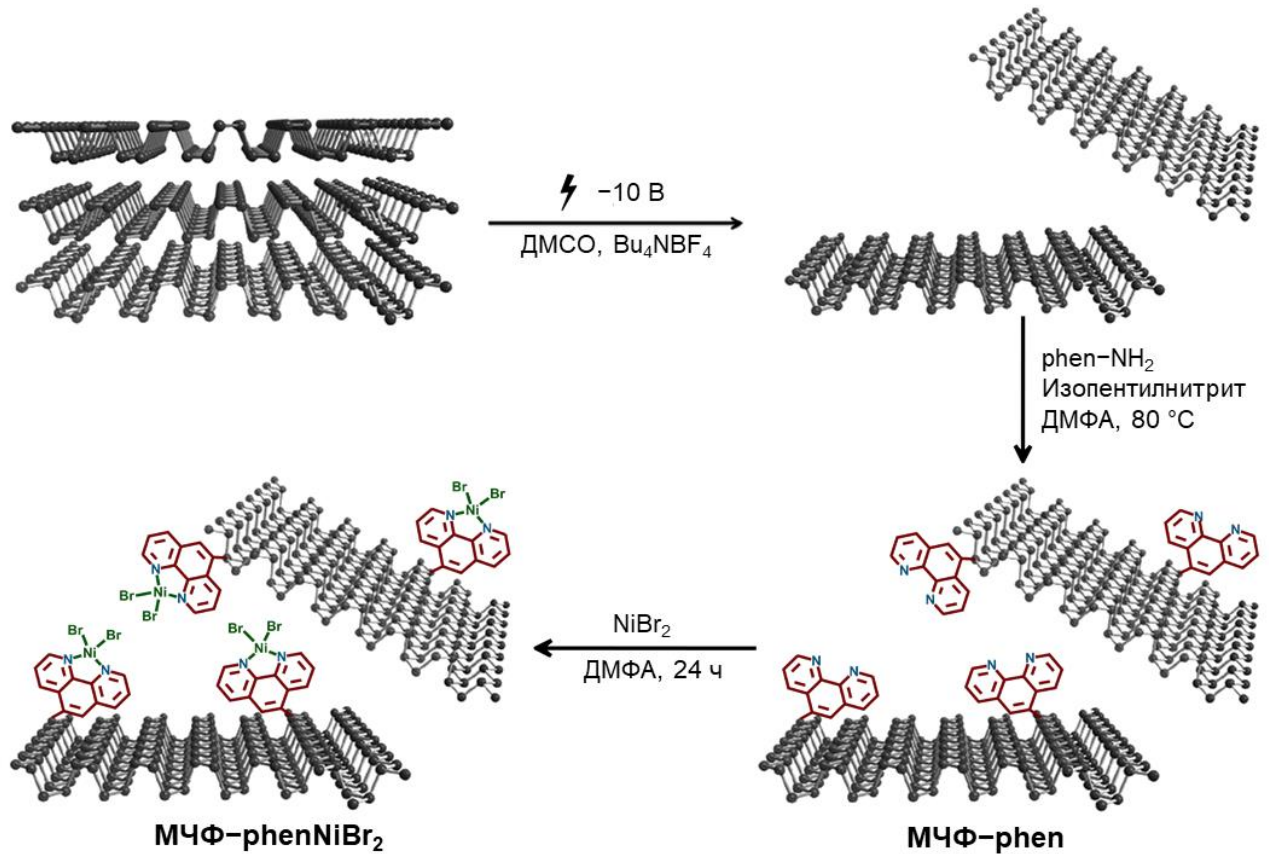
перевести в соль диазония из соответствующего аминопроизводного. В рамках данной работы был использован подход к *in situ* генерированию соли диазония и функционализации МЧФ при добавлении изопентилнитрита к смеси МЧФ и аминопроизводного 1,10-фенантролина. Данный подход ранее успешно применялся для функционализации углеродных нанотрубок различными азотсодержащими гетероциклическими соединениями [201].

Аминопроизводное 1,10-фенантролина, а именно 5-амино-1,10-фенантролин (phen-NH<sub>2</sub>), было получено по двухстадийному синтезу, схема которого изображена на Рисунке 35. Для начала phen перевели в 5-нитро-1,10-фенантролин (phen-NO<sub>2</sub>) по реакции нитрования с использованием азотной кислоты и олеума. Затем нитрогруппу полученного продукта перевели в аминогруппу при восстановлении phen-NO<sub>2</sub> гидразином в присутствии катализатора Pd/C. Образование продуктов phen-NO<sub>2</sub> и phen-NH<sub>2</sub> было подтверждено методом <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии.



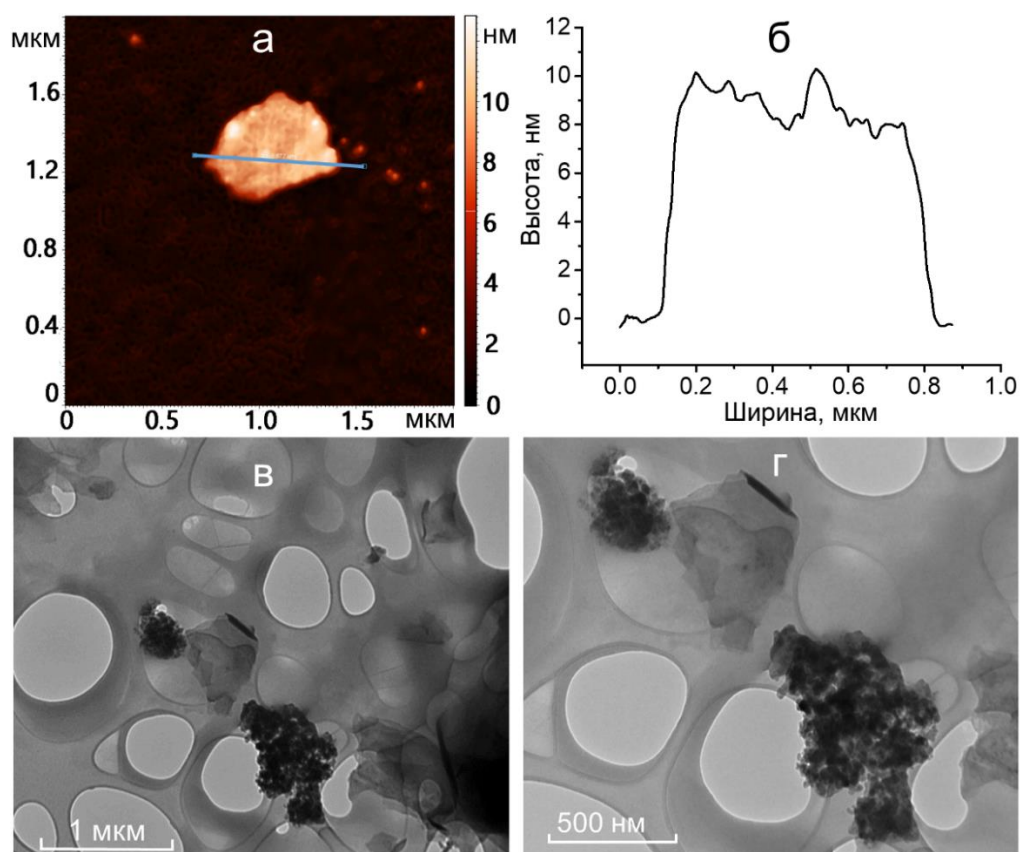
**Рисунок 35** – Схема синтеза phen-NH<sub>2</sub>.

Функционализация МЧФ проводилась при добавлении изопентилнитрита к смеси phen-NH<sub>2</sub> и электрохимически полученному МЧФ в ДМФА и перемешивании суспензии в течение 8 ч при 80 °С (Рисунок 36). Полученные частицы МЧФ–phen после функционализации промывались ДМФА и ацетонитрилом, после чего высушивались в вакууме. Выделенный материал был охарактеризован микроскопическими и спектроскопическими методами.



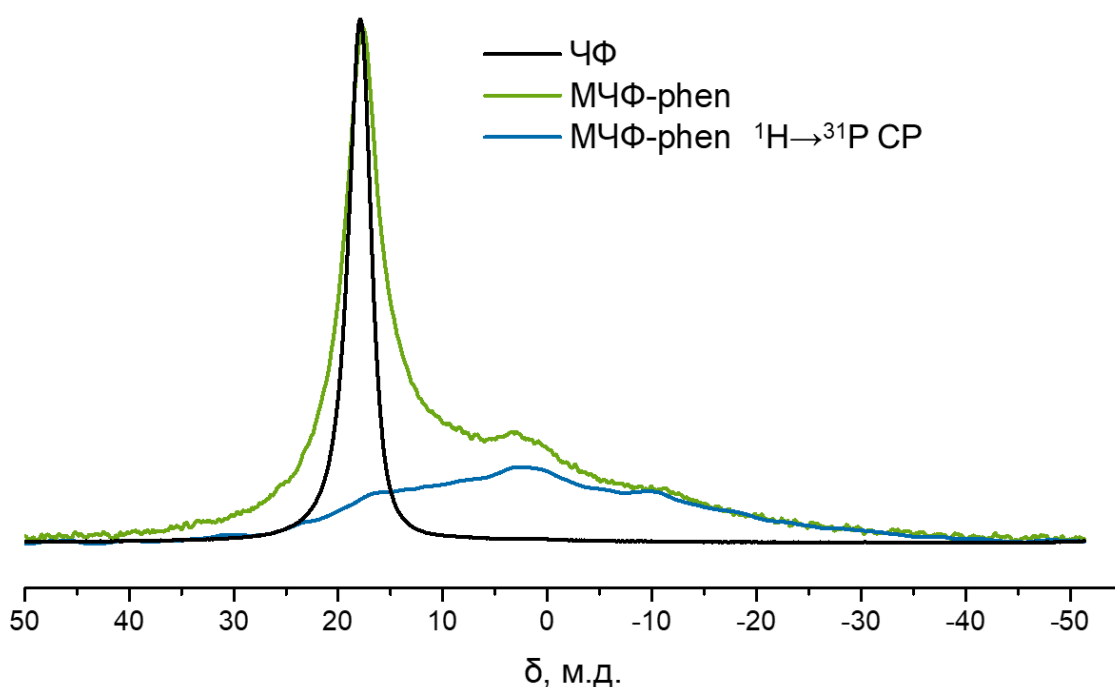
**Рисунок 36** – Схема получения МЧФ–phen и МЧФ–phenNiBr<sub>2</sub>.

Для определения толщины и размеров полученных частиц МЧФ–phen использовали методы ПЭМ и АСМ. На Рисунке 37 приведены фотографии АСМ и ПЭМ функционализированного МЧФ. Анализ полученных данных показал, что в процессе расслоения образуются частицы МЧФ размером 0.5–1.0 мкм и высотой 8–10 нм. Кроме этого, методом ПЭМ установлено, что в результате функционализации у небольшого количества частиц происходит изменение морфологии поверхности: она обретает аморфную структуру. Аморфизация поверхности является побочным процессом при функционализации МЧФ с использованием солей диазония, что несколько раз упоминалось в литературе [68, 69, 81].



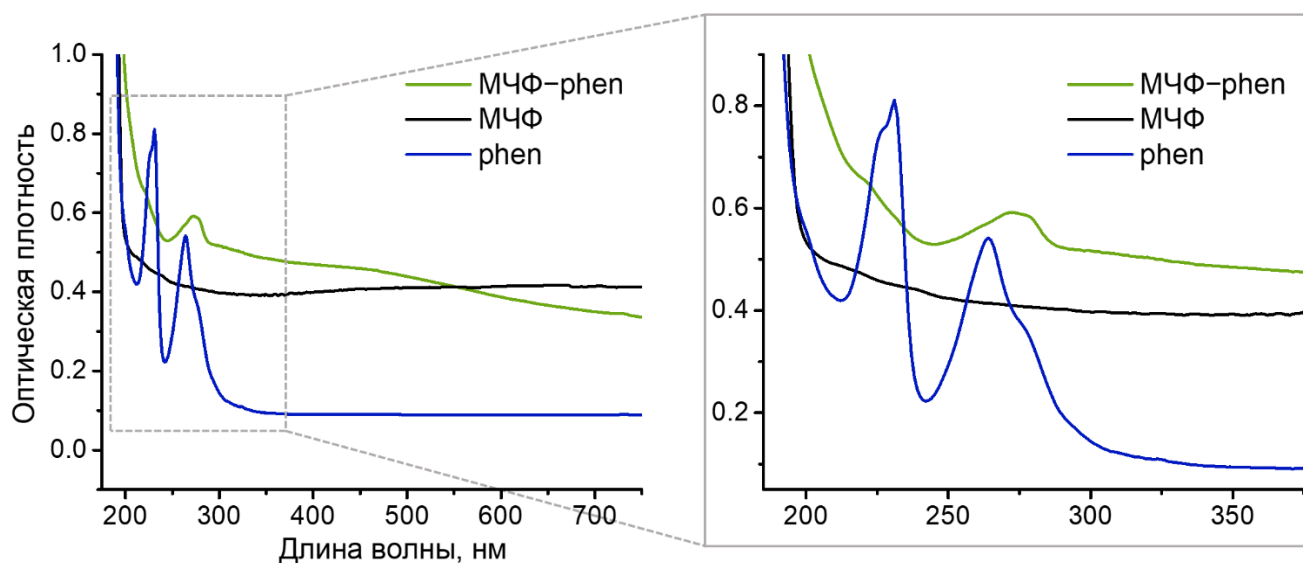
**Рисунок 37** – а) Фотография АСМ частицы МЧФ–phen, нанесённой на подложку из SiO<sub>2</sub>/Si, и её кросс-секция (б). в-г) Изображения ПЭМ частиц МЧФ–phen, нанесённых на подложку Lacey carbon.

На Рисунке 38 представлены спектры  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР MAS для образца МЧФ–phen. Согласно полученным данным в МЧФ–phen помимо основного сигнала для ЧФ при 17.37 м.д. обнаружено также широкое плечо от 10 до –30 м.д., включающее в себя сумму сигналов новых продуктов ЧФ, образовавшихся в ходе функционализации. Регистрация спектра в режиме  $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$  кросс-поляризации позволила более детально исследовать образовавшиеся продукты реакции. Так, на  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$  CP MAS ЯМР спектре образца МЧФ–phen наблюдается появление уширенного сигнала с пиками при 2.8 и –9.5 м.д. В данном случае сигналы в положительной части спектра, скорее всего, относятся к различным формам фосфорсодержащих кислот, которые образовались вследствие частичного окисления поверхности МЧФ, в то время как сигнал при –9.5 м.д. указывает на образование связи P–C в образце и, следовательно, на ковалентную функционализацию МЧФ.



**Рисунок 38** –  $^{31}\text{P}$  MAS ЯМР спектр образца ЧФ (чёрная линия) и МЧФ-phen (зеленая линия) и  $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$  CP MAS ЯМР спектр МЧФ-phen (синяя линия) (символом \* помечены сигналы, полученные в результате вращения образца при частоте 12 кГц).

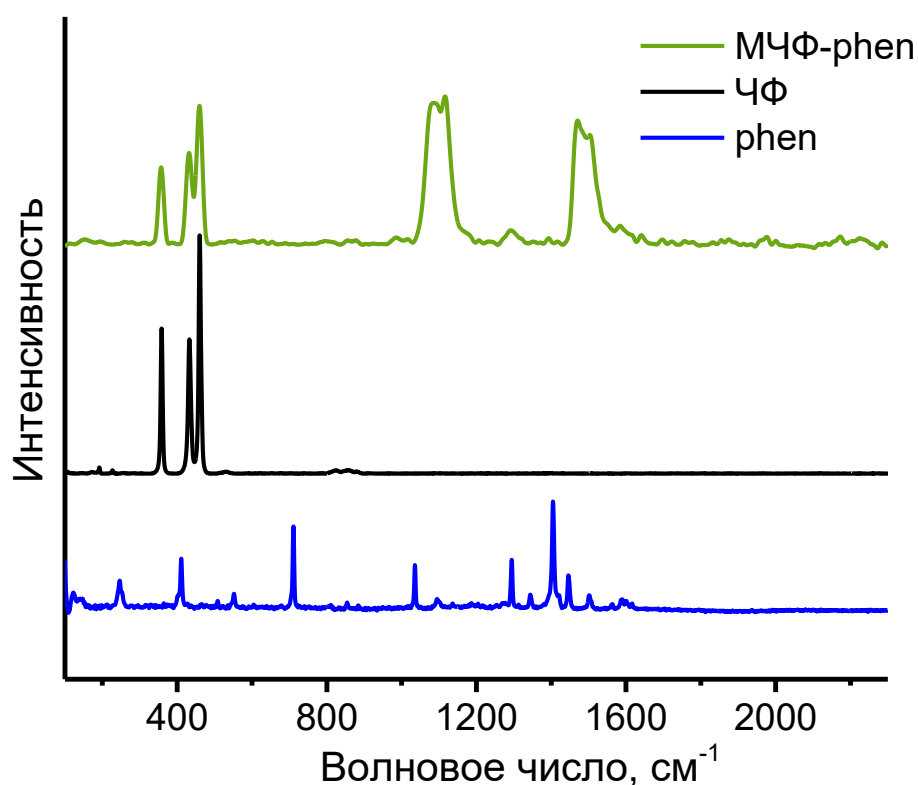
Функционализированные частицы МЧФ были также исследованы методом УФ-видимой спектроскопии (Рисунок 39). Так, на спектре поглощения суспензии МЧФ-phen в ацетонитриле наблюдаются полосы при 220 и 274 нм, соответствующие полосам поглощения 1,10-фенантролина.



**Рисунок 39** – Спектры поглощения МЧФ-phen, МЧФ и phen. Вставка: увеличенное изображение спектров в диапазоне 180–375 нм.



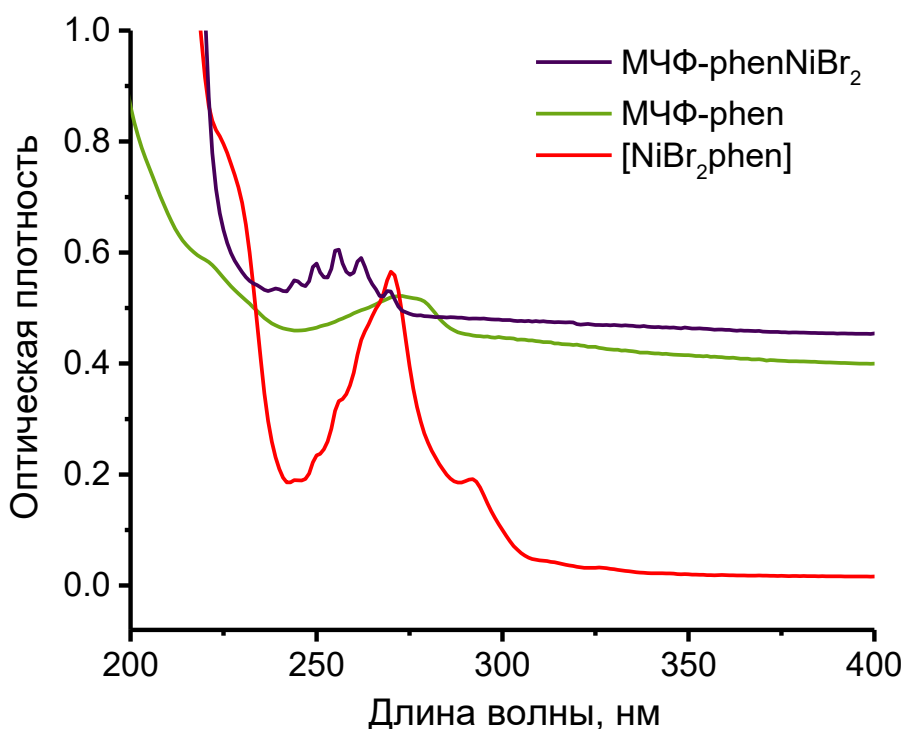
На спектре КР для МЧФ–phen (Рисунок 40) наблюдаются сигналы при 357.2, 431.6 и 459.7  $\text{см}^{-1}$ , которые относятся фоновым модам  $A_{g}^1$ ,  $B_{2g}$  и  $A_{g}^2$  ЧФ соответственно. Кроме этого, на спектре также присутствуют уширенные пики в областях 1032–1192, 1260–1333 и 1437–1569  $\text{см}^{-1}$ , связанные с наличием молекул phen на поверхности исследуемого образца. При этом выявленное смещение данных сигналов по сравнению с сигналами чистого phen может быть связано с некоторым изменением структуры 1,10-фенантролина при присоединении к атомам фосфора в МЧФ.



**Рисунок 40** – Спектры КР для МЧФ–phen, ЧФ и phen.

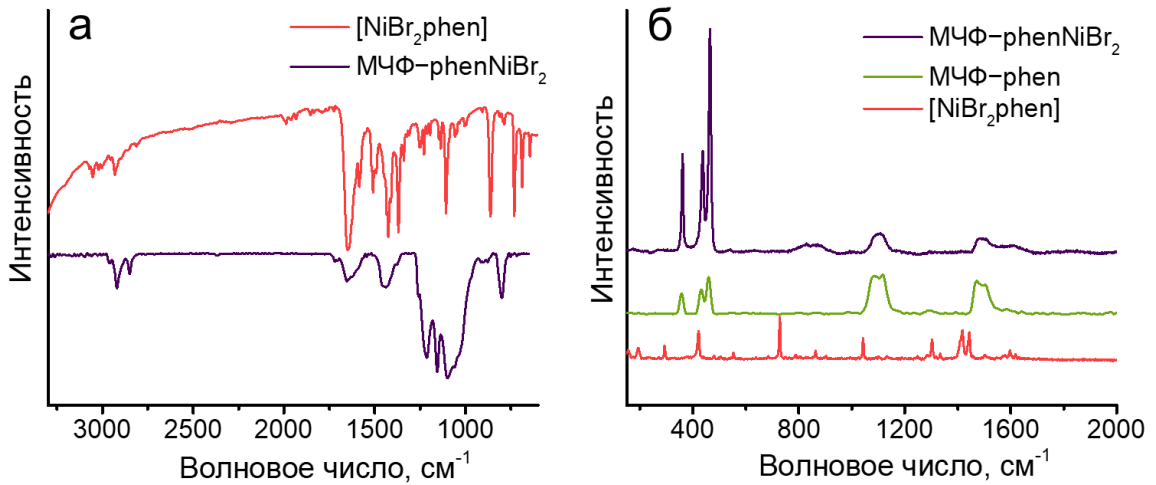
Частицы МЧФ–phenNiBr<sub>2</sub> были получены при перемешивании МЧФ–phen и NiBr<sub>2</sub> в ДМФА в течение 24 ч (Рисунок 36). Продукт промывали ДМФА и несколькими порциями ацетонитрила и высушивали в вакууме. Полученный материал был охарактеризован различными спектроскопическими методами. Так, на спектре электронного поглощения суспензии МЧФ–phenNiBr<sub>2</sub> отчётливо проявляется набор пиков при 239–269 нм, положения которых полностью соответствуют полосам поглощения комплекса [NiBr<sub>2</sub>phen] (Рисунок 41). Данный факт указывает на образование комплекса [NiBr<sub>2</sub>phen] на поверхности МЧФ. Более

того, отсутствие полосы поглощения при 274 нм для МЧФ–phenNiBr<sub>2</sub>, по сравнению со спектром МЧФ–phen, свидетельствует о полном связывании фрагментов phen на поверхности МЧФ в комплекс [NiBr<sub>2</sub>phen].



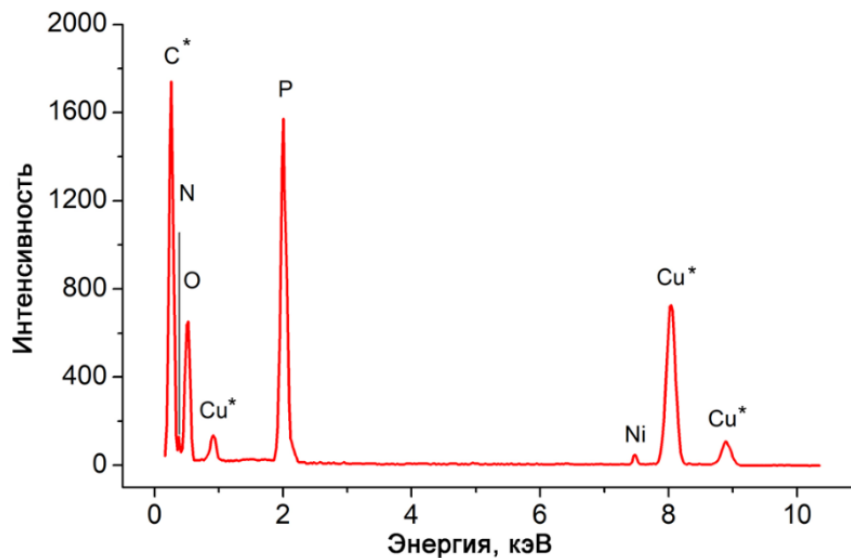
**Рисунок 41** – Спектры поглощения МЧФ–phenNiBr<sub>2</sub>, МЧФ–phen и [NiBr<sub>2</sub>phen].

На спектрах КР и ИК для МЧФ–phenNiBr<sub>2</sub> также наблюдаются сигналы, отвечающие колебаниям комплекса [NiBr<sub>2</sub>phen]. Так, на ИК спектре МЧФ–phenNiBr<sub>2</sub> (Рисунок 42а) помимо сигналов в области 950–1270 см<sup>-1</sup>, относящихся к различным типам Р–О и Р=О колебаний [185], появляются также пики в областях 796, 1350–1497, 1560–1740 и 2846–2963 см<sup>-1</sup>, что указывает на наличие комплекса [NiBr<sub>2</sub>phen] на поверхности материала. Спектр КР МЧФ–phenNiBr<sub>2</sub> (Рисунок 42б) во многом похож на спектр МЧФ–phen за исключением образования нового уширенного пика в области 780–920 см<sup>-1</sup>. Однако стоит заметить, что спектр КР комплекса [NiBr<sub>2</sub>phen] очень схож со спектром лиганда phen, поэтому данным методом сложно определить образование комплекса в образце МЧФ–phenNiBr<sub>2</sub>.



**Рисунок 42** – а) ИК спектры  $[\text{NiBr}_2\text{phen}]$  и  $\text{MCF-phenNiBr}_2$ . б) Спектры КР  $\text{MCF-phenNiBr}_2$ ,  $\text{MCF-phen}$  и  $[\text{NiBr}_2\text{phen}]$ .

Содержание комплекса никеля в образце  $\text{MCF-phenNiBr}_2$  было определено с помощью метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). На Рисунке 43 приведён спектр ЭДС образца  $\text{MCF-phenNiBr}_2$ . В спектре отчетливо видны линии азота ( $K\alpha 1 = 0.392$  кэВ), кислорода ( $K\alpha 1 = 0.525$  кэВ), фосфора ( $K\alpha 1 = 2.013$  кэВ), никеля ( $K\alpha 1 = 7.471$  кэВ). Кроме этих линий в спектре присутствуют сигналы от подложки: линия углерода ( $K\alpha 1 = 0.277$  кэВ) и линии меди ( $L\alpha 1 = 0.928$  кэВ,  $K\alpha 1 = 8.046$  кэВ,  $K\beta 1 = 8.904$  кэВ). Отношение интегральных интенсивностей элементов P и Ni показало, что содержание Ni в образце составило порядка 1%.



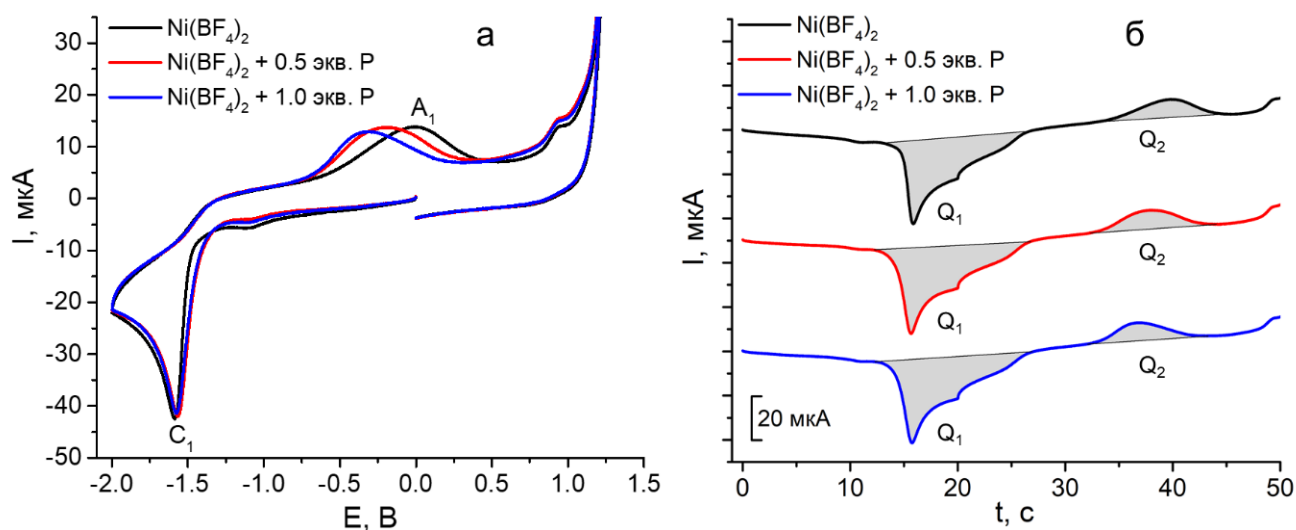
**Рисунок 43** – Спектр ЭДС для  $\text{MCF-phenNiBr}_2$ .

Таким образом, в ходе работы была проведена иммобилизация комплекса  $[\text{NiBr}_2\text{phen}]$  на поверхности МЧФ путём ковалентной функционализации МЧФ лигандом с последующей координацией последнего к соли  $\text{NiBr}_2$ . Полученный функционализированный материал МЧФ– $\text{phenNiBr}_2$  был далее использован в качестве сокатализатора реакции олигомеризации этилена. Однако по причине низкого содержания комплекса на поверхности материала, материал, к сожалению, проявил низкую каталитическую активность в данном процессе.

Стоит отметить, что по причине крайне малого количества экспериментальных работ по функционализации МЧФ комплексами переходных металлов, на сегодняшний день недостаточное внимание уделялось исследованию влияния МЧФ на свойства ионов и восстановленных форм металлов, в частности, никелевых субстратов, что, однако, представляет большой интерес для каталитической химии, так как реакционная способность каталитически активных металлических центров напрямую зависит от нуклеофильных свойств металла. В связи с этим в данной работе был изучен характер взаимодействия между МЧФ солями никеля (II) в растворе. Для этого был применен метод ЦВА [202].

Исследование влияния МЧФ на электрохимические свойства ионов никеля (II) методом ЦВА проводилось при использовании рабочих электродов трёх типов: стеклоуглерода (СУ), платины (Pt) и золота (Au). Следует отметить, что сам МЧФ не проявляет электрохимической активности в доступной области потенциалов ( $-2.0 \dots +1.4$  В отн.  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ , 0.01 М в  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).

На Рисунке 44а представлены кривые ЦВА для  $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$  в присутствии возрастающих количеств МЧФ, записанные при использовании СУ электрода. На ЦВА-кривой раствора  $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ , записанной в отсутствие МЧФ, наблюдается пик восстановления  $\text{C}_1$ , соответствующий восстановлению ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и пик реокисления адсорбированного на поверхности рабочего электрода металлического никеля  $\text{A}_1$ , который образуется при потенциалах пика  $\text{C}_1$  [203].



**Рисунок 44** – а) ЦВА-кривые для системы, содержащей  $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$  ( $5 \times 10^{-3}$  М) в отсутствие и в присутствии МЧФ в среде NMP в присутствии  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  (0.1 М) (рабочий электрод – СУ,  $v = 100$  мВ/с); б) Зависимость  $I - t$  для системы  $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2/\text{МЧФ}$ , трансформированная из ЦВА-кривых.

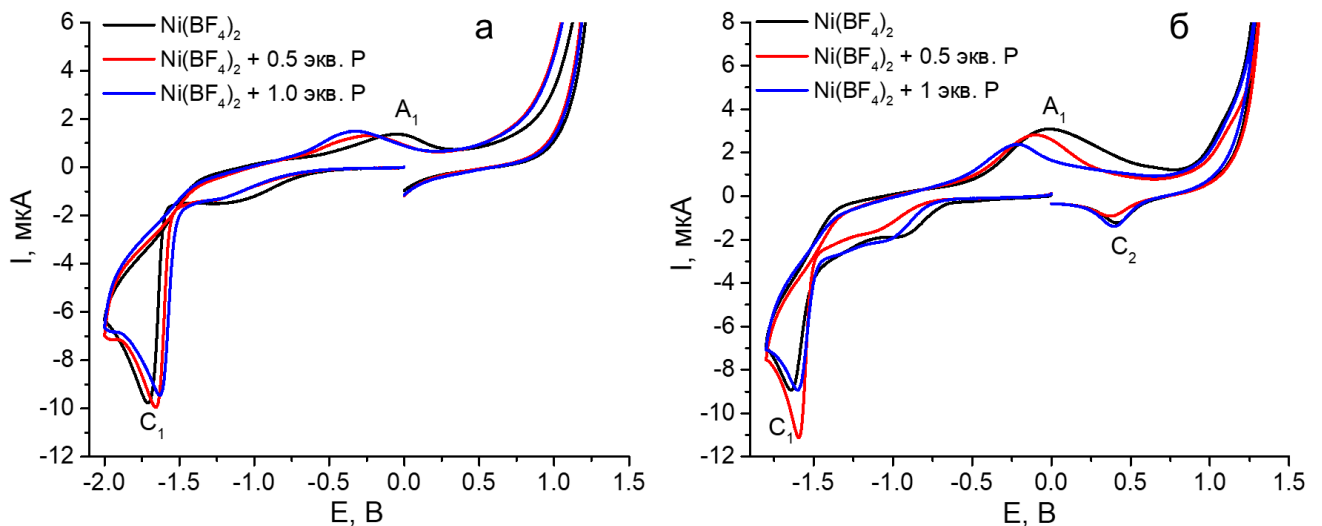
Добавление 0.5 и 1.0 эквивалентов МЧФ (в пересчете на атомы фосфора) к раствору тетрафторобората никеля (соотношение  $\text{Ni}/\text{P} = 1.0:0.5$  и  $1.0:1.0$  соответственно) приводит к смещению адсорбционного пика реокисления  $A_1$  в катодную область на 190 и 330 мВ соответственно. Смещение потенциала реокисления  $A_1$  в более катодную область свидетельствует о взаимодействии электрохимически генерируемого  $\text{Ni}^0$  и МЧФ, в результате чего происходит увеличение электронной плотности на атомах  $\text{Ni}^0$ . Также стоит обратить внимание на то, что добавление МЧФ практически не влияет на высоту и положение пика  $C_1$ , что указывает на низкую вероятность координации свободных исходных ионов  $\text{Ni}^{2+}$  к атомам фосфора МЧФ.

Трансформирование зависимости  $I - E$  в  $I - t$  (Рисунок 44б) и определение площади соответствующих пиков позволяет оценить количества электричества, затраченные на процессы восстановления ионов никеля ( $Q_1$ ) и окисления металлического никеля, осадённого на поверхности электрода ( $Q_2$ ). Значения  $Q_1$  и  $Q_2$  для системы  $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 - \text{МЧФ}$  представлены в Таблице 5. Стоит заметить, что отношение  $|Q_2/Q_1|$  уменьшается при возрастании количества МЧФ в исследуемом растворе, что свидетельствует о стабилизации восстановленных форм никеля в растворе в присутствии частиц МЧФ.

**Таблица 5** – Значения площадей пиков зависимости  $I - t$   $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$  ( $5 \times 10^{-3}$  М) в отсутствии и присутствии МЧФ.

Система	Молярное соотношение Ni/P	$Q_1$ , Кл	$Q_2$ , Кл	$ Q_2/Q_1 $
$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$	—	$-1.82 \cdot 10^{-4}$	$4.77 \cdot 10^{-5}$	0.26
$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2/\text{МЧФ}$	1.0:0.5	$-2.04 \cdot 10^{-4}$	$5.03 \cdot 10^{-5}$	0.25
$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2/\text{МЧФ}$	1.0:1.0	$-1.98 \cdot 10^{-4}$	$4.29 \cdot 10^{-5}$	0.22

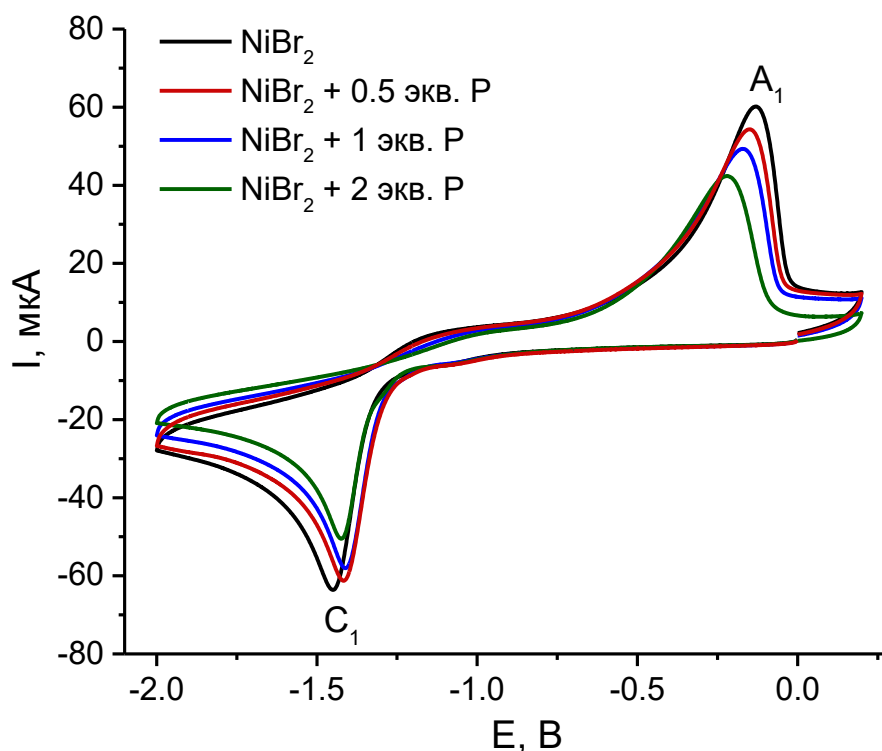
Полученные данные подтверждаются использованием в этих исследованиях рабочих электродов из платины и золота. Так, на платиновом электроде, для которого характерно образование адсорбированных продуктов, наблюдается такое же смещение пика реокисления  $A_1$  в катодную сторону (Рисунок 45а), но его морфология остается неизменной, что говорит об адсорбционной природе пика и, соответственно, об адсорбции восстановленных форм ионов никеля на платиновом электроде. В случае золотого электрода (Рисунок 45б) происходит стабилизация восстановленных форм никеля в растворе.



**Рисунок 45** – ЦВА-кривые для системы, содержащей  $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$  ( $5 \times 10^{-3}$  М) в отсутствии и в присутствии МЧФ в среде NMP в присутствии  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  (0.1 М),  $\nu = 100$  мВ/с. Рабочие электроды: а) Pt, б) Au.

При использовании  $\text{NiBr}_2$  в качестве источника ионов никеля (II) (Рисунок 46) также наблюдается небольшое смещение потенциала анодного пика

$A_1$  в область отрицательных потенциалов. Однако, этот эффект проявляется менее выражено, чем в случае использования соли  $Ni(BF_4)_2$ . Так, добавление 2 эквивалентов МЧФ приводит к смещению потенциала пика  $A_1$  на 100 мВ. Более слабый эффект, вероятно, связан с различием по структуре и свойствам восстановленных форм никеля при использовании  $Ni(BF_4)_2$  и  $NiBr_2$  в качестве источников никеля (II). Сравнение потенциалов анодных пиков реокисления  $E_{A1}$  для двух солей показало, что процесс реокисления восстановленных форм никеля в случае использования  $NiBr_2$  протекает легче (при менее анодных потенциалах) ( $E_{A1}(Ni(BF_4)_2) = 0.00$  В,  $E_{A1}(NiBr_2) = -0.12$  В при использовании СУ электрода). Поэтому добавление к исследуемому раствору  $NiBr_2$  МЧФ, который также облегчает процесс реокисления, не привело к столь выраженному смещению потенциала пика  $A_1$  в катодную область.



**Рисунок 46** – ЦВА-кривые для системы, содержащей  $NiBr_2$  ( $5 \times 10^{-3}$  М) в отсутствии и в присутствии МЧФ в среде NMP в присутствии  $Bu_4NBF_4$  (0.1 М), (рабочий электрод – СУ,  $v = 100$  мВ/с).

Электрохимические характеристики для систем  $Ni(BF_4)_2$ /МЧФ и  $NiBr_2$ /МЧФ приведены в Таблице 6.

**Таблица 6** – Потенциалы пиков\* на ЦВА-кривых для Ni(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и NiBr<sub>2</sub> (5 × 10<sup>-3</sup> М) в отсутствие и в присутствии МЧФ.

Рабочий электрод	Система	Мольное соотношение Ni/P	Катодные пики		Анодные пики (реокисление)	
			E, В		E, В	
Cu	Ni(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	–	C <sub>1</sub>	-1.59	A <sub>1</sub>	0.00
	Ni(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /МЧФ	1.0:0.5	C <sub>1</sub>	-1.56	A <sub>1</sub>	-0.19
	Ni(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /МЧФ	1.0:1.0	C <sub>1</sub>	-1.58	A <sub>1</sub>	-0.33
Pt	Ni(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	–	C <sub>1</sub>	-1.71	A <sub>1</sub>	-0.03
	Ni(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /МЧФ	1.0:0.5	C <sub>1</sub>	-1.66	A <sub>1</sub>	-0.23
	Ni(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /МЧФ	1.0:1.0	C <sub>1</sub>	-1.63	A <sub>1</sub>	-0.33
Au	Ni(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	–	C <sub>1</sub>	-1.64	A <sub>1</sub>	0.00
			C <sub>2</sub>	+0.42		
	Ni(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /МЧФ	1.0:0.5	C <sub>1</sub>	-1.59	A <sub>1</sub>	-0.10
			C <sub>2</sub>	+0.39		
			Ni(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /МЧФ	1.0:1.0	C <sub>1</sub>	-1.60
C <sub>2</sub>	+0.40					
Cu	NiBr <sub>2</sub>	–	C <sub>1</sub>	-1.44	A <sub>1</sub>	-0.12
	NiBr <sub>2</sub> /МЧФ	1.0:0.5	C <sub>1</sub>	-1.42	A <sub>1</sub>	-0.15
	NiBr <sub>2</sub> /МЧФ	1.0:1.0	C <sub>1</sub>	-1.41	A <sub>1</sub>	-0.17
	NiBr <sub>2</sub> /МЧФ	1.0:2.0	C <sub>1</sub>	-1.43	A <sub>1</sub>	-0.22

\*ЦВА зарегистрированы без *IR*-компенсации, потенциалы приведены относительно электрода сравнения Ag/AgNO<sub>3</sub>, 0.01 М в CH<sub>3</sub>CN ( $E^{\circ}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = + 0.20 \text{ В}$ ).

Таким образом, на основе полученных методом ЦВА экспериментальных данных можно заключить, что электрохимическое восстановление ионов никеля (II) в присутствии МЧФ приводит к стабилизации восстановленных форм



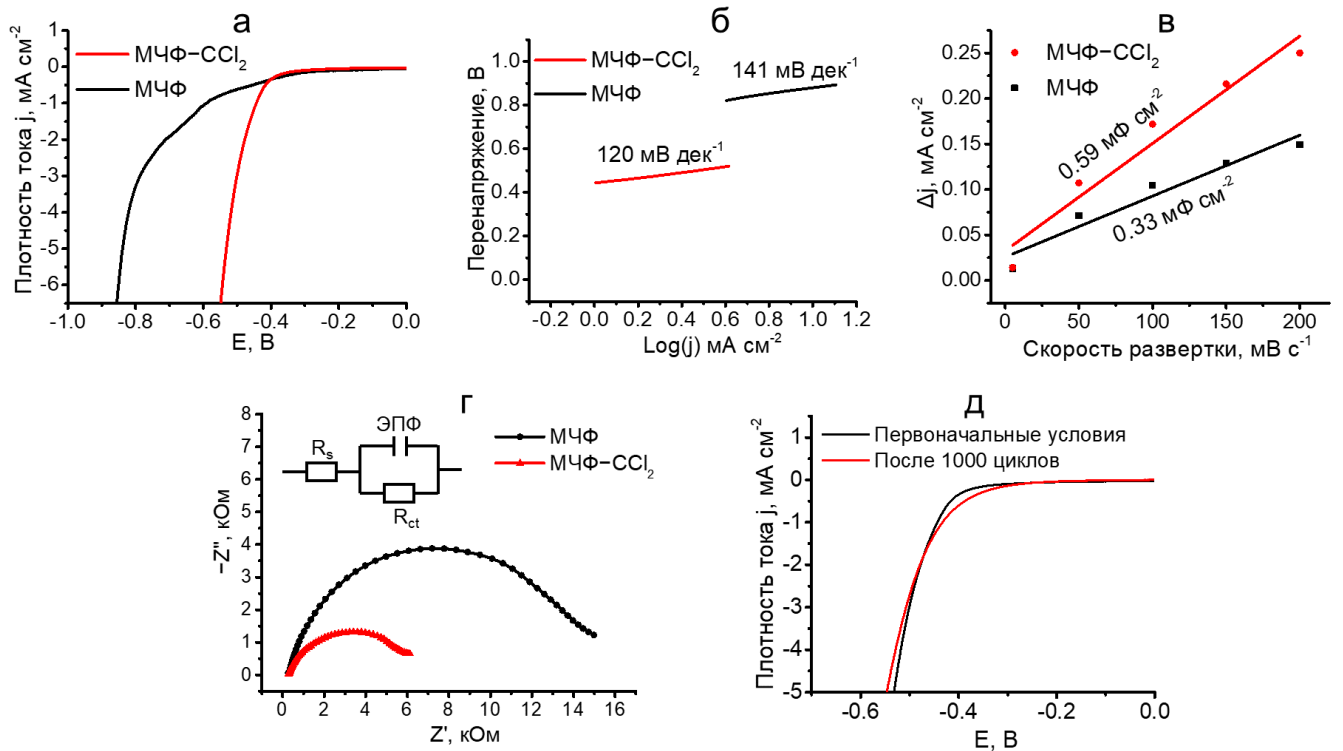
никеля в гомогенном состоянии и предотвращает процесс электрохимического осаждения восстановленных форм и образования нерастворимых ассоциатов и металлического никеля. Кроме этого, взаимодействие электрохимически генерируемого  $Ni^0$  с поверхностью МЧФ приводит к повышению его нуклеофильности и может быть использовано в каталитических процессах, связанных с нуклеофильной активацией молекул инертных органических субстратов. Полученные результаты показывают, что МЧФ является перспективным материалом для создания различных каталитических систем на его основе.

## **2.5 Каталитическая активность материала МЧФ– $CCl_2$ в процессе электрохимического выделения водорода**

Анализ литературных данных показал, что МЧФ является перспективной основой для создания каталитических систем. На данный момент наиболее широкое распространение получили электро- и фотокаталитические системы реакции выделения водорода, в которых МЧФ выступает в качестве носителя каталитически активных частиц на основе переходных металлов. Однако особый интерес представляют неметаллические (англ. metal-free) катализаторы выделения водорода, так как они являются более дешевой, экологичной и простой в обработке и утилизации альтернативой каталитическим системам на основе металлов. Проведённые DFT расчёты показали, что базальная плоскость фосфорена не проявляет высокой каталитической активности в реакции выделения водорода по причине слабой адсорбции водорода на поверхности материала [153, 204]. Напротив, атомы фосфора, находящиеся на гранях фосфорена являются активными центрами данного процесса и обладают практически оптимальной энергией адсорбции водорода. Введение функциональных групп ( $-NH_2$ ,  $-OH$ ), дефектов поверхности, а также допирование материала неметаллами (O, C, S) позволяет значительно улучшить каталитическую активность фосфорена в реакции выделения водорода [153]. Кроме этого, в работе Танга и др. исследовалась каталитическая активность материалов на основе фосфорена,

функционализированного различными арильными группами [205]. Показано, что функционализация фосфорена арильными группами с образованием ковалентной связи Р–С приводит к формированию новых активных центров адсорбции водорода, что в свою очередь повышает каталитическую активность материала. В связи с этим в данной работе рассматривалась возможность использования функционализированного дихлоркарбенами МЧФ (МЧФ–СCl<sub>2</sub>) в качестве неметаллического катализатора электрохимического процесса выделения водорода.

Каталитическая активность образцов МЧФ и МЧФ–СCl<sub>2</sub> в процессе электрохимического выделения водорода была исследована с использованием стандартной трехэлектродной ячейки в растворе 1 М КОН. В качестве рабочего электрода был использован модифицированный катализатором СУ электрод. На Рисунке 47а показаны вольтамперограммы для МЧФ и МЧФ–СCl<sub>2</sub>, зарегистрированные при скорости развёртки потенциала 5 мВ с<sup>-1</sup>. Заметим, что функционализация поверхности МЧФ дихлоркарбенами существенно повышает его электрокаталитическую активность в исследуемом процессе. Так, для МЧФ–СCl<sub>2</sub> значение перенапряжения в реакции выделения водорода составило 442 мВ (относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ)) при плотности тока –1 мА см<sup>-2</sup>, что на 150 мВ меньше, чем в случае использования МЧФ (592 мВ). Улучшенная каталитическая активность МЧФ–СCl<sub>2</sub> может быть обусловлена повышенной концентрацией активных центров адсорбции водорода, образующихся при искажении решетки каталитически инертной базисной плоскости ЧФ в функционализированном материале [205]. Похожие эффекты увеличения каталитической активности при увеличении количества граней, дефектов и удельной поверхности материалов на основе МЧФ также наблюдались в работах научных групп Ванга [206] и Йу [155].



**Рисунок 47** – а) Вольтамперограммы МЧФ и МЧФ– $\text{CCl}_2$  в процессе электрокаталитического выделения водорода в среде 1М КОН при скорости развёртки потенциала  $5 \text{ мВ с}^{-1}$ . б) Графики Тафеля для МЧФ и МЧФ– $\text{CCl}_2$ . в) Зависимость плотности тока от скорости развёртки потенциала для МЧФ и МЧФ– $\text{CCl}_2$ ; г) Диаграммы Найквиста для МЧФ и МЧФ– $\text{CCl}_2$ . На вставке приведена эквивалентная схема, состоящая из сопротивления раствора  $R_s$ , сопротивления переноса заряда  $R_{ct}$  и элемента постоянной фазы (ЭПФ). д) Вольтамперограмма для МЧФ– $\text{CCl}_2$  в процессе электрокаталитического выделения водорода в среде 1М КОН при скорости развёртки потенциала  $5 \text{ мВ с}^{-1}$  при первоначальных условиях и после 1000 последовательных циклов записей ЦВА кривых. Все потенциалы записаны относительно ОВЭ.

Кинетика электрокаталитической реакции выделения водорода для исследуемых катализаторов изучалась при построении графиков Тафеля (Рисунок 47б). Наклоны прямых Тафеля для МЧФ– $\text{CCl}_2$  и МЧФ составили соответственно 120 и 141  $\text{мВ дек}^{-1}$ . Полученные значения указывают на протекание процессов электрохимического разложения воды по механизму Фольмера, в котором лимитирующим процессом является электрохимическая адсорбция водорода [97]. Меньшее значение наклона Тафеля для МЧФ– $\text{CCl}_2$  по сравнению с МЧФ указывает на более быструю кинетику протекания электрохимических процессов в функционализированном материале.

Далее, используя значения ёмкости двойного электрического слоя, найденные при записи кривых ЦВА при различных скоростях развёртки потенциала, мы определили электрохимически активную площадь модифицированных электродов. На Рисунке 47в показаны графики зависимости плотности тока  $\Delta j = j_{\text{анод}} - j_{\text{катод}}$  от скорости развёртки потенциала, записанной при потенциале 50 мВ (относительно ОБЭ) для МЧФ и МЧФ–CCl<sub>2</sub>. Согласно полученным данным, функционализация поверхности материала позволяет заметно увеличить значения ёмкости двойного электрического слоя с 0.33 до 0.59 мФ см<sup>-2</sup>, что в свою очередь отразилось в увеличении значения электрохимически активной площади катализатора в 1.77 раз, с 0.39 до 0.69 см<sup>2</sup>. Таким образом, катализатор МЧФ–CCl<sub>2</sub> содержит большее количество каталитически активных центров, что в свою очередь повышают каталитическую активность материала в реакции выделения водорода [97].

Диаграммы Найквиста для МЧФ и МЧФ–CCl<sub>2</sub>, полученные при помощи спектроскопии электрохимического импеданса, а также соответствующая эквивалентная схема приведены на Рисунке 47г. При экстраполяции полуокружностей диаграмм Найквиста были рассчитаны сопротивления переноса заряда  $R_{ct}$  катализаторов МЧФ и МЧФ–CCl<sub>2</sub>, которые составили 13.12 и 6.25 кОм соответственно. Меньшее значение  $R_{ct}$  для МЧФ–CCl<sub>2</sub> по сравнению с МЧФ указывает на более высокую скорость переноса электронов в функционализированном материале, что также улучшило его каталитическую активность.

Стабильность катализатора МЧФ–CCl<sub>2</sub> была исследована при регистрации вольтамперограммы при первоначальных условиях и после 1000 последовательных записей кривых ЦВА при потенциалах от 0 до –0.6 В (Рисунок 47д). Стоит отметить небольшое изменение морфологии вольтамперограммы после 1000 циклов записи ЦВА-кривых, которое проявилось в увеличении активности в процессе выделения водорода при низких плотностях тока (от 0 до –2.0 мА см<sup>-2</sup>) и слегка уменьшенной активности при более высоких плотностях тока ( $\Delta E = 15$  мВ при –5.0 мА см<sup>-2</sup>). Полученные данные указывают на изменение поверхности материала в ходе

эксперимента, которые, впрочем, не привели к заметному снижению активности катализатора.

Таким образом, в данной работе показано, что функционализация МЧФ дихлоркарбенами привела к значительному увеличению каталитической активности материала в процессе электрохимического выделения водорода [175]. Каталитическая активность МЧФ–CCl<sub>2</sub> сопоставима с другими неметаллическими катализаторами для данного процесса (Таблица 7).

**Таблица 7** – Электрокаталитические параметры неметаллических катализаторов реакции выделения водорода.

Катализатор	Перенапряжение (отн. ОВЭ), мВ	Наклон Тафеля, мВ дек <sup>-1</sup>	Электролит	Ссылка
ЧФ	1100 при 10 мА см <sup>-2</sup>	212	0.5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[133]
МЧФ	740 при 5 мА см <sup>-2</sup>	182	0.5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[207]
Крупные листы ЧФ	615 при 20 мА см <sup>-2</sup>	–	0.5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[206]
Маленькие листы ЧФ	511 при 20 мА см <sup>-2</sup>	–		
ЧФ-NH <sub>2</sub>	290 при 10 мА см <sup>-2</sup>	63	1 М КОН	[97]
<i>N,S</i> -допированные листы графита	310 при 10 мА см <sup>-2</sup>	112	0.1 М КОН	[208]
<i>N</i> -допированный графен	337 при 10 мА см <sup>-2</sup>	157	0.1 М КОН	[209]
МЧФ	618 при 10 мА см <sup>-2</sup>	249	0.5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[210]
Восстановленный оксид графена (rGO)	623 при 10 мА см <sup>-2</sup>	257		
<i>B</i> -допированный графен (BG)	523 при 10 мА см <sup>-2</sup>	318		
МЧФ@rGO	518 при 10 мА см <sup>-2</sup>	210		
МЧФ@BG	386 при 10 мА см <sup>-2</sup>	110		
МЧФ–CCl <sub>2</sub>	442 при 1 мА см <sup>-2</sup>	120	1 М КОН	Данная работа

## ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 3.1 Физико-химические методы исследования

*Порошковые дифрактограммы* для образцов ЧФ получены на автоматическом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance, оборудованном приставкой Vario и линейным координатным детектором Vantec. Использовано  $\text{Cu K}\alpha_1$  излучение ( $\lambda = 1.54063 \text{ \AA}$ ), монохроматизированное изогнутым монохроматором Йохансона, режим работы рентгеновской трубки 40 кВ, 40 мА. Эксперименты выполнены при комнатной температуре в геометрии Брэгг-Брентано с плоским образцом. Образцы без сильного прессования наносились на кремниевую пластинку, уменьшающую фоновое рассеяние. Дифрактограммы регистрировались в диапазоне углов рассеяния  $2\theta = 3 - 85^\circ$ , шаг –  $0.008^\circ$ , время набора спектра в точке 0.1 – 0.3 сек, для устранения влияния преимущественной ориентации образца и усреднения данных использовалось вращение образца в собственной плоскости со скоростью 15 об/мин. Обработка полученных данных выполнена с использованием пакета программ EVA [EVA v.11.0.0.3. User Manual. SOCAVIM 2005].

*Рентгеноструктурный анализ (РСА).* Параметры ячейки монокристалла ЧФ ( $a=3.3164(5) \text{ \AA}$ ,  $b=10.484(3) \text{ \AA}$ ,  $c=4.3793(5) \text{ \AA}$ ,  $V=152.26(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z=8$ ) были установлены на автоматическом дифрактометре Bruker Каппа APEX II CCD [графитовый монохроматор,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $\varphi$ - и  $\omega$ -сканирование],  $T = 100(2) \text{ K}$ .

*Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА)* ЧФ проведен на энергодисперсионном флуоресцентном рентгеновском спектрометре EDX-800HS2 производства «Shimadzu» (Япония) полуколичественным методом с использованием Rh-анода мощностью 50 Вт. Измерения образцов проводились в диапазонах Ti – U (0.00 – 40.00 кэВ), Na – Sc (0.00 – 4.40 кэВ), S – K (2.1 – 3.4 кэВ).

*Изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)* частиц МЧФ получены на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT7700

(Япония) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Образцы наносились на медную сетку 300 меш с углеродной плёнкой Lacey carbon (Agar Scientific). Эксперименты *энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии* (ЭДС) проводились внутри колонки ПЭМ, работающей при ускоряющем напряжении 300 кВ, где образец был наклонен на  $15^\circ$  для увеличения сигнала ЭДС. Спектры ЭДС были получены в течение 10 секундного воздействия электронного луча.

Морфология поверхности частиц МЧФ исследовалась на воздухе методом *атомно-силовой микроскопии* (АСМ) в полуконтактном режиме на приборе Titanium (НТ-МДТ, Россия) с использованием стандартного кремниевого кантилевера NSG-01 (НТ-МДТ, Россия) с резонансной частотой колебания 120 кГц.

Изображения *сканирующей электронной микроскопии* (СЭМ) частиц ЧФ, МЧФ и МЧФ– $\text{CCl}_2$  были получены приборе Hitachi TM-1000 при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе эмиссии 35.7 мА.

*ИК-спектры* регистрировали в интервале  $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $2\text{ см}^{-1}$  на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с кристаллом ZnSe (MIRacle, PIKE Technologies) Фоновые спектры, полученные в результате 64 сканирований с разрешением  $2\text{ см}^{-1}$ , были вычтены из спектров образцов.

*Спектры комбинационного рассеяния* (КР) были зарегистрированы с помощью спектрометра SENTERRA производства компании Bruker. Для регистрации спектров КР использовали линейно поляризованный свет с длиной волны 532 нм. Фокусировка лазерного луча на поверхности образца была выполнена с помощью 100-кратного объектива с числовой апертурой 0.9 (конфигурация  $180^\circ$ ). Мощность лазера, использовавшаяся спектроскопических экспериментах, составляла 2 мВт. Время экспозиции составляла 60 с. Спектры КР были зарегистрированы в спектральном диапазоне  $45\text{--}3700\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $3\text{--}5\text{ см}^{-1}$ .

*Спектры поглощения УФ-видимой области* регистрировали на спектрофотометре Specord 50 Plus (Analytik Jena AG, Германия) в кварцевых кюветах диаметром 10 мм.

*Измерения рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)* проводились в камере сверхвысокого вакуума (давление  $\sim 5 \times 10^{-10}$  мбар), оснащенной источником рентгеновского излучения Al K $\alpha$ , работающим при 12.5 кВ и 250 Вт, и полусферическим анализатором энергии Phoibos 150 (все от SPECS GmbH). Энергия пропускания 100 эВ (шаг 1 эВ) использовалась для широкодиапазонных сканирований (обзор), а энергия пропускания 20 эВ (шаг 0.1 эВ, 25 сканирований) использовалась для измерений спектров высокого разрешения. Сдвиг пика из-за любого кажущегося заряда был откалиброван с пиком углерода C 1s, установленным на 284.8 эВ. Спектры РФЭС, зарегистрированные для экспериментальных образцов, анализировали с помощью программного обеспечения CasaXPS (Casa Software Ltd.).

*<sup>31</sup>P MAS ЯМР спектры*, регистрировали на спектрометре ЯМР AVANCE 400 WB фирмы «Bruker» при температуре T=293 К. Измерения проводились на ядрах фосфора <sup>31</sup>P, частота которого составляла 162.056 МГц. Для измерений был использован MAS 4 BL CP BB DVT датчик. Исследуемые образцы набивались в 4мм ротор из оксида циркония. Вращение образцов под магическим углом проводилось со скоростью 12 кГц. Длительность возбуждающих 90-градусных импульсов для ядер фосфора составляла 3.4 мкс. Для регистрации спектров использовались стандартные импульсные программы zg и hrdes и ср. Число точек во временной области было одинаковым для всех экспериментов и составляло 2048. Число накопления ССИ варьировалось от 256 до 512 для получения приемлемого отношения сигнал/шум. Время между накоплениями ССИ в экспериментах на ядрах фосфора было 20 с. Ширина полученных спектров составляла 69.5 кГц. В экспериментах с кросс-поляризацией время варьировалось от 1 до 5 мс, для получения максимального сигнала.

*<sup>1</sup>H ЯМР спектры* регистрировали на спектрометре Bruker Avance III при частоте 400.13 МГц. Химические сдвиги ( $\delta$ ) приведены в м.д. относительно тетраметилсилана, используемого в качестве внешнего стандарта.

*Элементный анализ* проводился с использованием CHNS анализатора Elementar vario MACRO cube (Elementar Analysen system GmbH, Германия).



*Электрохимические исследования.* В исследованиях методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в качестве рабочего электрода использовали электроды из стеклоуглерода (СУ) с площадью рабочей поверхности  $7 \text{ мм}^2$ , а золотой (Au) и платиновый (Pt) электроды имели площадь рабочей поверхности  $2 \text{ мм}^2$ . ЦВА-кривые регистрировали при включении электрохимической ячейки по трёхэлектродной схеме. Регистрацию ЦВА-кривых осуществляли в NMP на фоне  $0.1 \text{ М Вu}_4\text{NBF}_4$  и скорости развёртки потенциала  $100 \text{ мВ/с}$  при использовании потенциостата BASI EC Epsilon с ячейкой С3. Электродом сравнения служила система  $\text{Ag}/0.01 \text{ М AgNO}_3$  в ацетонитриле ( $E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20 \text{ В}$ ). В качестве вспомогательного электрода использовали Pt-проволоку диаметром  $0.5 \text{ мм}$  и длиной  $20 \text{ мм}$ . Измерения проводили в ячейке в атмосфере азота при комнатной температуре. В экспериментах по исследованию электрохимических свойств солей никеля объем рабочего раствора был равен  $4 \text{ мл}$ , а концентрация ионов металла (II) составляла  $5 \times 10^{-3} \text{ М}$ . Растворы для регистрации ЦВА-кривых готовили растворением в  $4 \text{ мл NMP}$  соответствующей соли никеля  $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$  ( $2.9 \text{ мг}$ ,  $0.02 \text{ ммоль}$ ) или  $\text{NiBr}_2$  ( $4.4 \text{ мг}$ ,  $0.02 \text{ ммоль}$ ), к которому добавляли возрастающие количества суспензии МЧФ в том же растворителе. В экспериментах ЦВА по исследованию процесса электрохимического метилирования ЧФ вольтамперограммы регистрировались в трёхэлектродной ячейке в ДМСО в присутствии  $0.01 \text{ М Вu}_4\text{NBF}_4$  при скорости развертки потенциала  $50 \text{ мВ/с}$  с использованием Pt или ЧФ в качестве рабочих электродов.

Электрохимические исследования реакции выделения водорода проводились при использовании потенциостата BASI EC Epsilon и установки вращающегося дискового электрода RDE-2 в трёхэлектродной системе с использованием Pt проволоки в качестве вспомогательного электрода,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  в качестве электрода сравнения и вращающегося дискового электрода из СУ с нанесённым катализатором в качестве рабочего электрода. Для модификации электрода приготовили суспензию, состоящую из  $1 \text{ мг}$  катализатора,  $0.5 \text{ мл}$  изопропанола и  $10 \text{ мкл}$   $5\%$  раствора связующего проводящего полимера Nafion, которую диспергировали в ультразвуке в течение  $30 \text{ мин}$ . Затем  $5 \text{ мкл}$  полученной смеси

нанесли на поверхность электрода и высушили в вакууме. Вольтамперограммы записывали в среде 1М КОН при скорости линейной развёртки потенциала 5 мВ/с. Во всех измерениях электрод сравнения Ag/AgCl был откалиброван относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ) согласно формуле:  $E_{ОВЭ} = E_{Ag/AgCl} + 0.222 + 0.059pH$ . Для среды 1М КОН:  $E_{ОВЭ} = E_{Ag/AgCl} + 1.048$  В. Для определения электрохимически активной площади электрода (ЭАП) записывали ЦВА-кривые при развёртке потенциала в нефарадеевской области от 0 до 100 мВ относительно ОВЭ при скоростях развёртки 5, 50, 100, 150, 200 мВ с<sup>-1</sup>. Ёмкость двойного электрического слоя  $C_{dl}$  определили при построении графика зависимости разности плотностей тока анодной и катодной развёртки  $\Delta j = j_{анод} - j_{катод}$ , взятой при потенциале 50 мВ от скорости развёртки потенциала.  $C_{dl}$  в этом случае высчитывается согласно формуле  $C_{dl} = k/2$ , где  $k$  – это коэффициент наклона прямой данного графика. Электрохимически активная площадь (ЭАП) поверхности может быть рассчитана по формуле  $ЭАП = S (C_{dl}/C_s)$ , где  $S$  является площадью электрода (0.07 см<sup>2</sup>), а  $C_s$  обозначает удельную ёмкость стандартных электродных материалов на единицу площади поверхности. Обычно значение  $C_s$  составляет от 20 до 60 мкФ см<sup>-2</sup>, в данном случае величина ЭАП была рассчитана при  $C_s$  равной 60 мкФ см<sup>-2</sup>.

Спектры электрохимического импеданса были зарегистрированы с использованием прибора CHI Electrochemical Workstation 660 E (CHI Instruments) при равновесном потенциале с амплитудой синусоидально приложенного потенциала 5 мВ и частотой от 100 кГц до 0.1 Гц в присутствии 0.01 М K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] и 0.01 М K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Равновесный потенциал был определен из полусуммы потенциалов катодного и анодного пиков системы [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup>. Параметры импеданса были определены из диаграмм Найквиста, полученных при пяти последовательных регистрациях спектров электрохимического импеданса с применением эквивалентной ячейки  $R_s(R_{ct} \text{ ЭПФ})$ , где  $R_s$  – сопротивление раствора,  $R_{ct}$  – сопротивления переноса заряда и ЭПФ – элемент постоянной фазы.

### 3.2 Исходные вещества и реагенты

Все эксперименты, связанные с подготовкой исходных реагентов и проведением экспериментов, были выполнены в инертной атмосфере (азот) с использованием стандартной аппаратуры Шленка и перчаточного бокса.

Растворители толуол (Экос-1, хч), NMP (Экос-1, хч), ацетонитрил (Химмед, хч), ДМФА (Экос-1, хч), изопропанол (Экос-1, хч), ДМСО (Экос-1, хч), хлороформ (Компонент-реактив, хч), ТГФ (Экос-1, хч) и пентан (Экос-1, хч) абсолютировали с использованием стандартных методик [211] и хранили в атмосфере азота.

Используемые в экспериментах реагенты Sn (Реахим, 99.9%), Au (99.9 %), Р-красный (Реахим, ос.ч, 99.99%),  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  (Alfa Aesar, 98%),  $\text{NiBr}_2$  (Sigma Aldrich, 98%), иодметан (Sigma Aldrich, 99%), *трет*-бутоксид калия (Alfa Aesar, 98%) 1,10-фенантролина моногидрат (Sigma Aldrich, 99%) – коммерчески доступные реагенты и использовались без дополнительной очистки. Сплав Au/Sn получали путём расплавления 0.2269 г (1.1519 ммоль) Au и 0.1371 г (1.1519 ммоль) Sn с использованием высокотемпературной горелки (1100 °С) в кварцевой ампуле.  $\text{SnI}_4$  был синтезирован согласно методике [13].  $[\text{NiBr}_2\text{phen}]$  синтезирован согласно методике [212]. Для получения  $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ , коммерчески доступный  $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (АО «Вектон», ч.) перекристаллизовали из абсолютированного этанола, промыли диэтиловым эфиром и сушили под вакуумом ( $1 \times 10^{-6}$  атм) при нагревании до 200 °С. Фоновую соль  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  расплавляли в вакууме для удаления следов остаточной воды непосредственно перед использованием.

### 3.3 Методики синтеза

*Получение чёрного фосфора.* ЧФ был получен согласно модифицированной методике, описанной в работах [13, 34]. В кварцевую ампулу длиной 10 см и диаметром 10 мм (толщина стенок 1 мм) перенесли 500 мг красного фосфора, 364 мг сплава Au/Sn и 10 мг  $\text{SnI}_4$ . Ампулу запаляли при давлении  $1 \times 10^{-6}$  атм с использованием высокотемпературной горелки. Затем ампулу поместили в

двухзонную трубчатую печь таким образом, чтобы температура пустой стороны ампулы во время синтеза была примерно на 50 градусов ниже, чем стороны с реагентами. Это необходимо для правильного протекания реакции и разделения образующихся продуктов. Ампулу с реагентами нагрели до 700 °С в течение 3 ч. Ампула выдерживалась при данной температуре в течение 3 часов, затем медленно охлаждалась до температуры 560 °С в течение 10 часов. По окончании реакции на конце ампулы образовался пучок вытянутых кристаллов ЧФ длиной порядка 10 мм, хорошо отделённых от исходных реагентов и побочных продуктов реакции. Затем ампулу вскрыли, ЧФ перенесли в колбу с 10 мл толуола. Смесь кипятили в течение 1 часа для удаления следов иода,  $\text{SnI}_4$  и побочных продуктов реакции. Осадок декантировали и высушили под вакуумом ( $1 \times 10^{-6}$  атм). Полученный ЧФ хранили в герметично закрытой колбе Шленка в атмосфере азота.

В оптимизированной методике получения ЧФ 250 мг красного фосфора, 12 мг Sn и 6 мг  $\text{SnI}_4$  перенесли в кварцевую ампулу длиной 10 см и диаметром 10 мм, которую затем запаяли при давлении  $1 \times 10^{-6}$  атм и поместили в муфельную печь, направив пустую часть ампулы в сторону дверцы печи для создания градиента температуры. Ампулу с реагентами нагрели до 650 °С в течение 3 ч. Ампула выдерживалась при данной температуре в течение 3 часов, затем медленно охлаждалась до температуры 560 °С в течение 10 часов. По окончании реакции ампулу вскрыли, промыли горячим толуолом и высушили под вакуумом.

*Получение малослойного чёрного фосфора.* В ходе работы были использованы две основные методики получения МЧФ – расслоение ЧФ под действием УЗ воздействия и электрохимическое расслоение ЧФ. Типичный эксперимент по ультразвуковому расслоению ЧФ проводился следующим образом. В агатовую ступку поместили 18 мг ЧФ и добавили 300 мкл NMP. Смесь тщательно измельчили и перенесли в колбу с 60 мл NMP. Полученную суспензию перелили в отдельные виалы, которые герметично закрыли с использованием фум-ленты и пленки Parafilm. Затем виалы подвергли ультразвуковой обработке (150 Вт, 35 кГц) в течение 30 часов. Далее суспензию центрифугировали при скорости вращения 3000 об/мин в течение 30 мин, после чего раствор над осадком был собран и

использован для дальнейшей характеристики. Для проведения дальнейших экспериментов суспензию МЧФ центрифугировали при 15000 об/мин в течение 40 мин, после чего редиспергировали осадок в нужном растворителе.

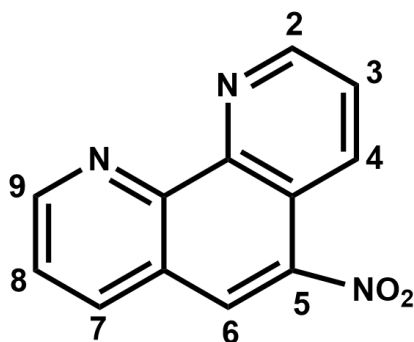
Для электрохимического расслоения ЧФ в колбе Шленка на 100 мл приготовили раствор 0.01 М  $\text{Vu}_4\text{NBF}_4$  в 15 мл ДМСО, в который поместили катод из ЧФ таким образом, чтобы клемма, зажимающая ЧФ, не касалась раствора. В качестве анода использовали Pt проволоку, которую поместили в раствор на расстоянии около 1.5 см от ЧФ. Затем электроды подключили к источнику питания и постепенно увеличивали подаваемое напряжение с 1 В до 5 В в течение 5 мин. Далее увеличили напряжение до 10 В и удерживали его в течение 20 мин. В процессе электролиза происходит значительное набухание электрода, которое сопровождается выделением газообразных продуктов. По окончании процесса расслоения набухший электрод перенесли в колбу Шленка с 5 мл ацетонитрила, после чего полученная смесь подверглась УЗ воздействию в течение 1-2 мин для удаления расслоившегося МЧФ с поверхности ЧФ. Затем ЧФ убирается из колбы, промывается изопропанолом, сушится в вакууме и хранится под азотом до дальнейшего использования. Полученную суспензию МЧФ затем центрифугировали при 9000 об/мин, осадок вновь диспергировали в новой порции ацетонитрила. Данную процедуру повторяли несколько раз для очистки МЧФ, после чего получили суспензию МЧФ в ТГФ, которую перенесли в колбу Шленка и высушили под вакуумом. Полученный твёрдый МЧФ хранили в атмосфере азота.

*Получение МЧФ– $\text{CCl}_2$ .* МЧФ– $\text{CCl}_2$  получали при реакции МЧФ с дихлоркарбеном, который генерировался из хлороформа при реакции с *трет*-бутоксидом калия согласно методике, предложенной Туркенбургом [213]. Для проведения реакции 10 мг МЧФ, полученного методом ультразвукового расслоения ЧФ, диспергировали в смеси 1 мл хлороформа (12.5 ммоль) и 10 мл пентана. В другой колбе получили суспензию 1.12 г (10 ммоль) *трет*-бутоксиды калия, которую охладили до  $-25\text{ }^\circ\text{C}$ . Затем медленно небольшими порциями добавляли суспензию МЧФ к суспензии с *m*-BuOK. Смесь перемешивали в течение 8 ч, после чего оставили на ночь. Функционализированные частицы МЧФ промыли

водой и несколько раз изопропанолом путём последовательного центрифугирования-декантирования-редиспергирования, затем перенесли в колбу Шленка и высушили в вакууме.

*Получение МЧФ–СН<sub>3</sub>.* В электрохимическую ячейку с разделением катодного и анодного пространств в каждое колено налили 25 мл раствора 0.01 М Вu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> в ДМСО. В катодную часть ячейки добавили 280 мкл СН<sub>3</sub>I, после чего поместили электрод из ЧФ. В качестве анода служил электрод из СУ. Затем электроды подключили к источнику питания и постепенно увеличивали подаваемое напряжение с 1В до 5 В в течение 5 мин. Далее увеличили напряжение до 15 В и удерживали его в течение 10 мин, после чего увеличили напряжение до 20 В и удерживали ещё в течение 10 мин. В процессе электролиза происходило значительное набухание электрода, которое сопровождалось выпадением части расслоённого ЧФ в раствор. По окончании электросинтеза осадок МЧФ перенесли в центрифужную пробирку и промыли ДМСО и несколькими порциями изопропанола путём последовательного центрифугирования-редиспергирования. Затем функционализированные частицы перенесли в колбу Шленка и высушили в вакууме.

*Синтез 5-нитро-1,10-фенантролина.*

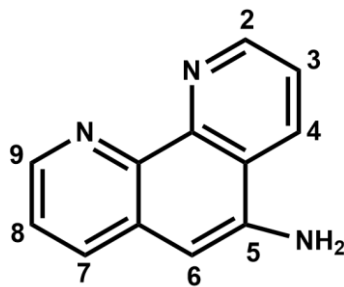


Синтез проведён согласно методике, предложенной Смитом [214]. В трёхгорлой колбе на 250 мл, снабженной термометром и магнитной мешалкой растворили 5 г (25.25 ммоль) 1,10-фенантролина моногидрата в 25 мл 25% олеума. К полученному раствору добавляли по каплям 13.3 мл концентрированной азотной кислоты. При этом следили, чтобы в ходе данного процесса температура смеси

удерживалась при 165 °С и не превышала 170 °С. После добавления HNO<sub>3</sub> раствор перемешивали ещё в течение 30 мин. Затем реакционную смесь аккуратно перелили в стакан с 340 г накрошенного льда. После таяния льда полученный раствор нейтрализовали с использованием 30% раствора NaOH. При pH раствора ≈3 наблюдалось выпадение сиреневого осадка. Осадок отфильтровали, растворили в разбавленном растворе HCl, затем раствор довели до щелочной среды с помощью 30% раствора NaOH. В результате наблюдалось выпадение белого осадка 5-нитро-1,10-фенантролина, который перекристаллизовали из 95% этанола. Выход 3.50 г (62%).

$T_{пл}=197$  °С. ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>, 293 К): δ (м.д.) 7.95 (м, 2H, C<sup>3</sup>-H, C<sup>8</sup>-H), 8.78 (дд, 1H, <sup>1</sup>J<sub>HH</sub> = 8.07 Гц, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 1.70 Гц, C<sup>7</sup>-H), 8.89 (дд, 1H, <sup>1</sup>J<sub>HH</sub> = 8.58 Гц, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 1.62 Гц, C<sup>4</sup>-H), 9.04 (с, 1H, C<sup>6</sup>-H), 9.25 (дд, 1H, <sup>1</sup>J<sub>HH</sub> = 4.27 Гц, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 1.60 Гц, C<sup>9</sup>-H), 9.29 (дд, 1H, <sup>1</sup>J<sub>HH</sub> = 4.32 Гц, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 1.82 Гц, C<sup>2</sup>-H). Элементный анализ: рассчитано (%) для C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> С, 64.00; Н, 3.13; N, 18.66. Найдено: С, 65.30; Н, 3.02; N, 18.25.

*Синтез 5-амино-1,10-фенантролина.*



К раствору 425 мг (1.89 ммоль) 5-нитро-1,10-фенантролина в 120 мл 95% этанола перенесли 60 мг катализатора Pd/C (10%). К полученной смеси по каплям прилили раствор 1 мл N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O в 10 мл этанола. Затем реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч. По окончании реакции горячий раствор отфильтровали от катализатора, отогнали растворитель примерно до 10 мл раствора, после чего оставили колбу в морозильной камере для кристаллизации продукта. Затем выпавший осадок перекристаллизовали из хлороформа.

ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц, ДМСО- $d_6$ , 293 К):  $\delta$  (м.д.) 6.12 (с, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 6.87 (с, 1H,  $\text{C}^6\text{-H}$ ), 7.51 (дд, 1H,  $\text{C}^8\text{-H}$ ), 7.74 (дд, 1H,  $\text{C}^3\text{-H}$ ), 8.05 (дд, 1H,  $\text{C}^7\text{-H}$ ), 8.68 (м, 2H,  $\text{C}^4\text{-H}$  и  $\text{C}^2\text{-H}$ ), 9.06 (дд, 1H,  $\text{C}^9\text{-H}$ ). Элементный анализ: рассчитано (%) для  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$  С, 73.83; Н, 4.65; N, 21.52. Найдено: С, 72.71; Н, 5.32; N, 20.15.

*Получение МЧФ–phen.* 97.5 мг (0.5 ммоль) 5-амино-1,10-фенантролина растворили в 15 мл ДМФА. В полученный раствор перенесли 10 мг МЧФ, полученного методом электрохимического расслоения. Полученную смесь диспергировали в ультразвуке в течение 1 ч, после чего в неё добавили 0.13 мл (1 ммоль) изопентилнитрита. Полученную суспензию нагрели до 80 °С и перемешивали при данной температуре в течение 8 ч. Функционализированные частицы МЧФ промыли ДМФА и несколько раз ацетонитрилом путём последовательного центрифугирования-декантирования-редиспергирования, затем перенесли в колбу Шленка и высушили в вакууме.

*Получение МЧФ–phenNiBr<sub>2</sub>.* 25 мг (0.11 ммоль)  $\text{NiBr}_2$  растворили в 5 мл ДМФА. К полученному раствору добавили 5 мг МЧФ–phen. Затем смесь диспергировали в ультразвуке в течение 6 ч и оставили перемешиваться в течение 18 ч. Функционализированные частицы МЧФ промыли ДМФА и несколько раз ацетонитрилом путём последовательного центрифугирования-декантирования-редиспергирования, затем перенесли в колбу Шленка и высушили в вакууме.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Отработана методика и подобраны оптимальные условия получения чёрного фосфора (ЧФ) в ходе газотранспортной реакции из красного фосфора в присутствии солей олова: температура синтеза 650 °С, массовое соотношение реагентов  $P_{кр}:Sn:SnI_4$  равное 250:12:6.
2. Разработана методика функционализации малослойного чёрного фосфора (МЧФ) дихлоркарбенами. Полученный материал охарактеризован методами РФЭС, КР-, твердотельной ЯМР-, и ИК-спектроскопии.
3. Разработан новый подход метилирования МЧФ при одновременном электрохимическом катодном расслоении ЧФ и восстановлении  $CH_3I$ . Ковалентная функционализация МЧФ метильными радикалами доказана методами АСМ, ПЭМ, РФЭС, а также методами КР-, ИК- и твердотельной ЯМР-спектроскопии.
4. Впервые проведена модификация поверхности МЧФ комплексом никеля путём иммобилизации лиганда 1,10-фенантролина на поверхности материала с последующей его координацией к соли  $NiBr_2$ . Структура и состав полученного нанокompозита были определены методами ЭДС, КР-, ИК-, УФ-видимой и твердотельной ЯМР-спектроскопии.
5. Установлено, что присутствие МЧФ в растворе приводит к стабилизации электрохимически генерируемых восстановленных форм никеля в гомогенном состоянии за счёт предотвращения электрохимического осаждения восстановленных форм никеля на поверхности рабочего электрода. Взаимодействие электрохимически генерируемого никеля (0) с МЧФ приводит к повышению электронной плотности на атоме никеля.
6. Показано, что функционализация МЧФ дихлоркарбенами приводит к повышению каталитической активности материала в процессе электрохимического выделения водорода. Перенапряжение выделения водорода составило 442 мВ (592 мВ для МЧФ) при плотности тока  $-1.0 \text{ mA cm}^{-2}$ , наклон Тафеля составил  $120 \text{ mV dec}^{-1}$  ( $141 \text{ mV dec}^{-1}$  для МЧФ).

**Перспективы дальнейшей разработки темы.** Полученные в ходе выполнения диссертационной работы результаты, а именно разработанные методики функционализации МЧФ карбеновыми фрагментами и алкильными группами, являются основой для дальнейшего направленного создания функциональных наноматериалов с заданными свойствами. В частности, планируется расширение ряда алкилгалогенидов для функционализации МЧФ алкильными группами в условиях электрохимического расслоения ЧФ, а также исследование возможности функционализации МЧФ другими высокореакционноспособными интермедиатами, образующимися в результате электрохимического восстановления их прекурсоров. Кроме этого, разработанный метод иммобилизации лигандов и металлокомплексов на поверхности МЧФ будет использован для получения новых материалов на основе МЧФ для каталитического применения.

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

- АСМ – атомно-силовая микроскопия;
- ДМСО – диметилсульфоксид;
- ДМФА – диметилформамид;
- КР – комбинационное рассеяние;
- МЧФ – малослойный чёрный фосфор;
- НЧ – наночастицы;
- НЧПМ – наночастицы переходных металлов;
- ОВЭ – обратимый водородный электрод;
- ПАВ – поверхностно-активное вещество;
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;
- РСА – рентгеноструктурный анализ;
- РФА – рентгенофлуоресцентный анализ;
- РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;
- СУ – стеклоуглерод;
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
- ТГА-МС – термогравиметрический анализ, совмещённый с масс-спектрометрией;
- ТГФ – тетрагидрофуран;
- ЦВА – циклическая вольтамперометрия;
- ЧФ – чёрный фосфор;
- ЭАП – электрохимически активная площадь;
- ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия;
- ЭПФ – элемент постоянной фазы;
- 
- AD – аминопирендисукцинимидилсуберат;
- BG – B-допированный графен;
- [BMIM][BF<sub>4</sub>] – тетрафтороборат 1-бутил-3-метилимидазолия;
- CP MAS ЯМР – ядерный магнитный резонанс в режиме кросс-поляризации с вращением под магическим углом;

СТАВ – бромид цетилтриметиламмония;

DFT – теория функционала плотности;

[EMIM][BF<sub>4</sub>] – тетрафтороборат 1-этил-3-метилимидазолия;

EMIM:TFSI – бис(трифторметилсульфонил)имид 1-этил-3-метилимидазолия;

FP – фторированный малослойный чёрный фосфор;

GO – оксид графена;

hBN – гексагональный нитрид бора;

HER – реакция выделения водорода;

MAS ЯМР – ядерный магнитный резонанс с вращением под магическим углом;

4-MBD – тетрафтороборат 4-метоксибензолдiazония;

NB – нильский синий;

4-NBD – тетрафтороборат 4-нитробензолдiazония;

NB-D – соль diaзония нильского синего;

NMP – *N*-метилпирролидон;

OER – реакция выделения кислорода;

ORR – реакция восстановления кислорода;

PDDA – полидиметилдиаллиламмонийхлорид;

PDDF-поли[(1,4-диэтинилбензол)-альт-9,9-бис(4-дифениламинофенил)флуорен];

PDI – перилендиимид;

PFDTs – 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-перфтороктилтрихлорсилан;

Phen – 1,10-фенантролин;

Phen-NH<sub>2</sub> – 5-амино-1,10-фенантролин;

Phen-NO<sub>2</sub> – 5-нитро-1,10-фенантролин;

rGO – восстановленный оксид графена;

STEM-EELS – сканирующая просвечивающая электронная микроскопия, совмещенная со спектроскопией характеристических потерь энергии электронами;

TCNQ – 7,7,8,8-тетрациано-хинодиметан;

TPP – тетрафенилпорфирин;

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ruttenberg K.C. The phosphorus cycle in: *Treatise on Geochemistry* / K.C. Ruttenberg. — Elsevier, 2003. — P. 585–643.
2. Morodo, R. Continuous Flow Organophosphorus Chemistry / R. Morodo, P. Bianchi, J.C.M. Monbaliu // *Eur. J. Org. Chem.* — 2020. — V. 2020. — № 33. — P. 5236–5277.
3. Dhanabalan, S.C. Emerging Trends in Phosphorene Fabrication towards Next Generation Devices / S.C. Dhanabalan, J.S. Ponraj, Z. Guo, S. Li, Q. Bao, H. Zhang // *Adv. Sci.* — 2017. — V. 4. — № 6. — P. 897–919.
4. Bagheri, S. Phosphorene: A new competitor for graphene / S. Bagheri, N. Mansouri, E. Aghaie // *Int. J. Hydrog. Energy.* — 2016. — V. 41. — № 7. — P. 4085–4095.
5. Ren, X. Properties, preparation and application of black phosphorus/phosphorene for energy storage: a review / X. Ren, P. Lian, D. Xie, Y. Yang, Y. Mei, X. Huang, Z. Wang, X. Yin // *J. Mater. Sci.* — 2017. — V. 52. — № 17. — P. 10364–10386.
6. Yang, Y. 2020 Roadmap on two-dimensional nanomaterials for environmental catalysis / Y. Yang, M. Wu, X. Zhu, H. Xu, S. Ma, Y. Zhi, H. Xia, X. Liu, J. Pan, J.Y. Tang, S.P. Chai, L. Palmisano, F. Parrino, J. Liu, J. Ma, Z.L. Wang, L. Tan, Y.F. Zhao, Y.F. Song, P. Singh, P. Raizada, D. Jiang, D. Li, R.A. Geioushy, J. Ma, J. Zhang, S. Hu, R. Feng, G. Liu, M. Liu, Z. Li, M. Shao, N. Li, J. Peng, W.J. Ong, N. Kornienko, Z. Xing, X. Fan, J. Ma // *Chin. Chem. Lett.* — 2019. — V. 30. — № 12. — P. 2065–2088.
7. Jain, A. Strongly anisotropic in-plane thermal transport in single-layer black phosphorene / A. Jain, A.J.H. McGaughey // *Sci. Rep.* — 2015. — V. 5. — P. 1–5.
8. Liu, Y. Chemical functionalization of 2D black phosphorus / Y. Liu, M. Chen, S. Yang // *InfoMat.* — 2021. — V. 3. — № 3. — P. 231–251.
9. Thurakkal, S. Covalent functionalization of two-dimensional black phosphorus nanosheets with porphyrins and their photophysical characterization / S. Thurakkal,

- X. Zhang // *Mater. Chem. Front.* — 2021. — V. 5. — № 6. — P. 2824–2831.
10. Kuchkaev, A.M. Chemical Functionalization of 2D Black Phosphorus toward Its Applications in Energy Devices and Catalysis: A Review / A.M. Kuchkaev, S. Lavate, A.M. Kuchkaev, A. V. Sukhov, R. Srivastava, D.G. Yakhvarov // *Energy Technol.* — 2021. — V. 9. — № 12. — P. 1–36.
  11. Bridgman, P.W. Two new modifications of phosphorus / P.W. Bridgman // *J. Am. Chem. Soc.* — 1914. — V. 36. — № 7. — P. 1344–1363.
  12. Brown, A. Refinement of the crystal structure of black phosphorus / A. Brown, S. Rundqvist // *Acta Crystallogr.* — 1965. — V. 19. — № 4. — P. 684–685.
  13. Nilges, T. A fast low-pressure transport route to large black phosphorus single crystals / T. Nilges, M. Kersting, T. Pfeifer // *J. Solid State Chem.* — 2008. — V. 181. — № 8. — P. 1707–1711.
  14. Köpf, M. Access and in situ growth of phosphorene-precursor black phosphorus / M. Köpf, N. Eckstein, D. Pfister, C. Grotz, I. Krüger, M. Greiwe, T. Hansen, H. Kohlmann, T. Nilges // *J. Cryst. Growth.* — 2014. — V. 405. — P. 6–10.
  15. Castellanos-Gomez, A. Isolation and characterization of few-layer black phosphorus / A. Castellanos-Gomez, L. Vicarelli, E. Prada, J.O. Island, K.L. Narasimha-Acharya, S.I. Blanter, D.J. Groenendijk, M. Buscema, G.A. Steele, J. V. Alvarez, H.W. Zandbergen, J.J. Palacios, H.S.J. Van Der Zant // *2D Mater.* — 2014. — V. 1. — № 2. — P. 025001
  16. Liu, H. Phosphorene: An unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility / H. Liu, A.T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tománek, P.D. Ye // *ACS Nano.* — 2014. — V. 8. — № 4. — P. 4033–4041.
  17. Li, L. Black phosphorus field-effect transistors / L. Li, Y. Yu, G.J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X.H. Chen, Y. Zhang // *Nat. Nanotechnol.* — 2014. — V. 9. — № 5. — P. 372–377.
  18. Gusmão, R. Black Phosphorus Rediscovered: From Bulk Material to Monolayers /

- R. Gusmão, Z. Sofer, M. Pumera // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2017. — V. 56. — № 28. — P. 8052–8072.
19. Walia, S. Defining the role of humidity in the ambient degradation of few-layer black phosphorus / S. Walia, Y. Sabri, T. Ahmed, M.R. Field, R. Ramanathan, A. Arash, S.K. Bhargava, S. Sriram, M. Bhaskaran, V. Bansal, S. Balendhran // *2D Mater.* — 2017. — V. 4. — № 1. — P. 1–8.
20. Zhou, Q. Light-Induced Ambient Degradation of Few-Layer Black Phosphorus: Mechanism and Protection / Q. Zhou, Q. Chen, Y. Tong, J. Wang // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2016. — V. 55. — № 38. — P. 11437–11441.
21. Island, O.J. Environmental instability of few-layer black phosphorus / J.O. Island, G.A. Steele, H.S.J. Van Der Zant, A. Castellanos-Gomez // *2D Mater.* — 2015. — V. 2. — № 1. — P. 11002.
22. Van Druenen, M. Covalent Functionalization of Few-Layer Black Phosphorus Using Iodonium Salts and Comparison to Diazonium Modified Black Phosphorus / M. Van Druenen, F. Davitt, T. Collins, C. Glynn, C. O'Dwyer, J.D. Holmes, G. Collins // *Chem. Mater.* — 2018. — V. 30. — № 14. — P. 4667–4674.
23. Kuriakose, M.B. Black phosphorus: Ambient degradation and strategies for protection / M.B. Kuriakose, S., T. Ahmed, S. Balendhran, S. Sriram, S. Walia // *2D Mater.* — 2018. — V. 5. — № 3. — P. 032001.
24. Favron, A. Photooxidation and quantum confinement effects in exfoliated black phosphorus / A. Favron, E. Gaufrès, F. Fossard, A.L. Phaneuf-Laheureux, N.Y.W. Tang, P.L. Lévesque, A. Loiseau, R. Leonelli, S. Francoeur, R. Martel // *Nat. Mater.* — 2015. — V. 14. — № 8. — P. 826–832.
25. Woomer, A.H. Phosphorene: Synthesis, Scale-Up, and Quantitative Optical Spectroscopy / A.H. Woomer, T.W. Farnsworth, J. Hu, R.A. Wells, C.L. Donley, S.C. Warren // *ACS Nano.* — 2015. — V. 9. — № 9. — P. 8869–8884.
26. Novoselov, K.S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films / K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V.

- Grigorieva, A.A. Frisov // *Science*. — 2004. — V. 306. — № 5696. — P. 666–669.
27. Hao, S. A Mini Review of the Preparation and Photocatalytic Properties of Two-Dimensional Materials / S. Hao, X. Zhao, Q. Cheng, Y. Xing, W. Ma, X. Wang, G. Zhao, X. Xu // *Front. Chem.* — 2020. — V. 8. — № December. — P. 1–11.
28. Li, H. Mechanical exfoliation and characterization of single- and few-layer nanosheets of WSe<sub>2</sub>, TaS<sub>2</sub>, and TaSe<sub>2</sub> / H. Li, G. Lu, Y. Wang, Z. Yin, C. Cong, Q. He, L. Wang, F. Ding, T. Yu, H. Zhang // *Small*. — 2013. — V. 9. — № 11. — P. 1974–1981.
29. Yi, M. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene / M. Yi, Z. Shen // *J. Mater. Chem. A*. — 2015. — V. 3. — № 22. — P. 11700–11715.
30. Novoselov, K.S. Two-dimensional crystals-based heterostructures: Materials with tailored properties / K.S. Novoselov, A.H. Castro Neto // *Phys. Scr.* — 2012. — V. 2012. — № T146. — P. 014006.
31. Wang, X. Highly anisotropic and robust excitons in monolayer black phosphorus / X. Wang, A.M. Jones, K.L. Seyler, V. Tran, Y. Jia, H. Zhao, H. Wang, L. Yang, X. Xu, F. Xia // *Nat. Nanotechnol.* — 2015. — V. 10. — № 6. — P. 517–521.
32. Luo, Z. Anisotropic in-plane thermal conductivity observed in few-layer black phosphorus / Z. Luo, J. Maassen, Y. Deng, Y. Du, R.P. Garrelts, M.S. Lundstrom, P.D. Ye, X. Xu // *Nat. Commun.* — 2015. — V. 6. — P. 1–8.
33. Xu, R. Extraordinarily Bound Quasi-One-Dimensional Trions in Two-Dimensional Phosphorene Atomic Semiconductors / R. Xu, S. Zhang, F. Wang, J. Yang, Z. Wang, J. Pei, Y.W. Myint, B. Xing, Z. Yu, L. Fu, Q. Qin, Y. Lu // *ACS Nano*. — 2016. — V. 10. — № 2. — P. 2046–2053.
34. Kang, J. Solvent exfoliation of electronic-grade, two-dimensional black phosphorus / J. Kang, J.D. Wood, S.A. Wells, J.H. Lee, X. Liu, K.S. Chen, M.C. Hersam // *ACS Nano*. — 2015. — V. 9. — № 4. — P. 3596–3604.



35. Zhao, W. Large-Scale, Highly Efficient, and Green Liquid-Exfoliation of Black Phosphorus in Ionic Liquids / W. Zhao, Z. Xue, J. Wang, J. Jiang, X. Zhao, T. Mu // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. — 2015. — V. 7. — № 50. — P. 27608–27612.
36. Abellán, G. Fundamental Insights into the Degradation and Stabilization of Thin Layer Black Phosphorus / G. Abellán, S. Wild, V. Lloret, N. Scheuschner, R. Gillen, U. Mundloch, J. Maultzsch, M. Varela, F. Hauke, A. Hirsch // *J. Am. Chem. Soc.* — 2017. — V. 139. — № 30. — P. 10432–10440.
37. Nicolosi, V. Liquid Exfoliation of Layered Materials / V. Nicolosi, M. Chhowalla, M.G. Kanatzidis, M.S. Strano, J.N. Coleman // *Science*. — 2013. — V. 340. — № 6139. — P. 1226419–1226419.
38. Zhang, Q. Ice-Assisted Synthesis of Black Phosphorus Nanosheets as a Metal-Free Photocatalyst: 2D/2D Heterostructure for Broadband H<sub>2</sub> Evolution / Q. Zhang, S. Huang, J. Deng, D.T. Gangadharan, F. Yang, Z. Xu, G. Giorgi, M. Palummo, M. Chaker, D. Ma // *Adv. Funct. Mater.* — 2019. — V. 29. — № 28. — P. 1–10.
39. Zhu, X. In-situ hydroxyl modification of monolayer black phosphorus for stable photocatalytic carbon dioxide conversion / X. Zhu, S. Huang, Q. Yu, Y. She, J. Yang, G. Zhou, Q. Li, X. She, J. Deng, H. Li, H. Xu // *Appl. Catal. B Environ.* — 2020. — V. 269. — № February. — P. 118760.
40. Paton, K.R. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids / K.R. Paton, E. Varrla, C. Backes, R.J. Smith, U. Khan, A. O'Neill, C. Boland, M. Lotya, O.M. Istrate, P. King, T. Higgins, S. Barwich, P. May, P. Puczkarski, I. Ahmed, M. Moebius, H. Pettersson, E. Long, J. Coelho, S.E. O'Brien, E.K. McGuire, B.M. Sanchez, G.S. Duesberg, N. McEvoy, T.J. Pennycook, C. Downing, A. Crossley, V. Nicolosi, J.N. Coleman // *Nat. Mater.* — 2014. — V. 13. — № 6. — P. 624–630.
41. Xu, F. Scalable shear-exfoliation of high-quality phosphorene nanoflakes with reliable electrochemical cycleability in nano batteries / F. Xu, B. Ge, J. Chen, A. Nathan, L.L. Xin, H. Ma, H. Min, C. Zhu, W. Xia, Z. Li, S. Li, K. Yu, L. Wu, Y.

- Cui, L. Sun, Y. Zhu // *2D Mater.* — 2016. — V. 3. — № 2. — P. 025005.
42. Gusmão, R. Functional Protection of Exfoliated Black Phosphorus by Noncovalent Modification with Anthraquinone / R. Gusmão, Z. Sofer, M. Pumera // *ACS Nano.* — 2018. — V. 12. — № 6. — P. 5666–5673.
43. Omura, N. Wet jet milling of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slurries / N. Omura, Y. Hotta, K. Sato, Y. Kinemuchi, S. Kume, K. Watari // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2007. — V. 27. — № 2–3. — P. 733–737.
44. Del Río Castillo, A.E. Single-step exfoliation and functionalization of few-layers black phosphorus and its application for polymer composites / A.E. Del Río Castillo, C.D. Reyes-Vazquez, L.E. Rojas-Martinez, S.B. Thorat, M. Serri, A.L. Martinez-Hernandez, C. Velasco-Santos, V. Pellegrini, F. Bonaccorso // *FlatChem.* — 2019. — V. 18. — P. 100131.
45. Del Rio Castillo, A.E. High-yield production of 2D crystals by wet-jet milling / A.E. Del Rio Castillo, V. Pellegrini, A. Ansaldo, F. Ricciardella, H. Sun, L. Marasco, J. Buha, Z. Dang, L. Gagliani, E. Lago, N. Curreli, S. Gentiluomo, F. Palazon, M. Prato, R. Oropesa-Nuñez, P.S. Toth, E. Mantero, M. Crugliano, A. Gamucci, A. Tomadin, M. Polini, F. Bonaccorso // *Mater. Horiz.* — 2018. — V. 5. — № 5. — P. 890–904.
46. Ambrosi, A. Electrochemical Exfoliation of Layered Black Phosphorus into Phosphorene / A. Ambrosi, Z. Sofer, M. Pumera // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2017. — V. 56. — № 35. — P. 10443–10445.
47. Xiao, H. Electrochemical cathode exfoliation of bulky black phosphorus into few-layer phosphorene nanosheets / H. Xiao, M. Zhao, J. Zhang, X. Ma, J. Zhang, T. Hu, T. Tang, J. Jia, H. Wu // *Electrochem. Commun.* — 2018. — V. 89. — № 2017. — P. 10–13.
48. Zu, L. Electrochemical prepared phosphorene as a cathode for supercapacitors / L. Zu, X. Gao, H. Lian, C. Li, Q. Liang, Y. Liang, X. Cui, Y. Liu, X. Wang, X. Cui // *J. Alloys Compd.* — 2019. — V. 770. — P. 26–34.

49. Prasannachandran, R. Functionalized Phosphorene Quantum Dots as Efficient Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction / R. Prasannachandran, T.V. Vineesh, A. Anil, B.M. Krishna, M.M. Shaijumon // *ACS Nano*. — 2018. — V. 12. — № 11. — P. 11511–11519.
50. Li, R. Ultrafast Electrochemical Expansion of Black Phosphorus toward High-Yield Synthesis of Few-Layer Phosphorene / J. Li, C. Chen, S. Liu, J. Lu, W.P. Goh, H. Fang, Z. Qiu, B. Tian, Z. Chen, C. Yao, W. Liu, H. Yan, Y. Yu, D. Wang, Y. Wang, M. Lin, C. Su, J. Lu // *Chem. Mater.* — 2018. — V. 30. — № 8. — P. 2742–2749.
51. Tang, X. Fluorinated Phosphorene: Electrochemical Synthesis, Atomistic Fluorination, and Enhanced Stability / X. Tang, W. Liang, J. Zhao, Z. Li, M. Qiu, T. Fan, C.S. Luo, Y. Zhou, Y. Li, Z. Guo, D. Fan, H. Zhang // *Small*. — 2017. — V. 13. — № 47. — P. 1–10.
52. Bat-Erdene, M. Efficiency Enhancement of Single-Walled Carbon Nanotube-Silicon Heterojunction Solar Cells Using Microwave-Exfoliated Few-Layer Black Phosphorus / M. Bat-Erdene, M. Batmunkh, S.A. Tawfik, M. Fronzi, M.J. Ford, C.J. Shearer, L.P. Yu, M. Dadkhah, J.R. Gascooke, C.T. Gibson, J.G. Shapter // *Adv. Funct. Mater.* — 2017. — V. 27. — № 48. — P. 1–9.
53. Batmunkh, M. Microwave-assisted synthesis of black phosphorus quantum dots: Efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction / M. Batmunkh, M. Myekhlai, A.S.R. Bati, S. Sahlos, A.D. Slattery, T.M. Benedetti, V.R. Gonçalves, C.T. Gibson, J.J. Gooding, R.D. Tilley, J.G. Shapter // *J. Mater. Chem. A*. — 2019. — V. 7. — № 21. — P. 12974–12978.
54. Zhou, D. Epitaxial Growth of Main Group Monoelemental 2D Materials / D. Zhou, H. Li, N. Si, H. Li, H. Fuchs, T. Niu // *Adv. Funct. Mater.* — 2021. — V. 31. — № 6. — P. 1–32.
55. Li, G. Epitaxial growth and physical properties of 2D materials beyond graphene: From monatomic materials to binary compounds / G. Li, Y.Y. Zhang, H. Guo, L. Huang, H. Lu, X. Lin, Y.L. Wang, S. Du, H.J. Gao // *Chem. Soc. Rev.* — 2018. —

- V. 47. — № 16. — P. 6073–6100.
56. Zhang, J. Towards controlled synthesis of 2D crystals by chemical vapor deposition (CVD) / J. Zhang, F. Wang, V.B. Shenoy, M. Tang, J. Lou // *Mater. Today*. — 2020. — V. 40. — P. 132–139.
57. Cai, Z. Chemical Vapor Deposition Growth and Applications of Two-Dimensional Materials and Their Heterostructures / Z. Cai, B. Liu, X. Zou, H.M. Cheng // *Chem. Rev.* — 2018. — V. 118. — № 13. — P. 6091–6133.
58. Yu, J. Synthesis of high quality two-dimensional materials via chemical vapor deposition / J. Yu, J. Li, W. Zhang, H. Chang // *Chem. Sci.* — 2015. — V. 6. — № 12. — P. 6705–6716.
59. Smith, J.B. Growth of 2D black phosphorus film from chemical vapor deposition / J.B. Smith, D. Hagaman, H.F. Ji // *Nanotechnology*. — 2016. — V. 27. — № 21. — P. 1–8.
60. Xu, H. Epitaxial Growth of Few-Layer Black Phosphorene Quantum Dots on Si Substrates / H. Xu, X. Han, Z. Li, W. Liu, X. Li, J. Wu, Z. Guo, H. Liu // *Adv. Mater. Interfaces*. — 2018. — V. 5. — № 21. — P. 1801048.
61. Tian, B. Facile bottom-up synthesis of partially oxidized black phosphorus nanosheets as metal-free photocatalyst for hydrogen evolution / B. Tian, B. Tian, B. Smith, M.C. Scott, Q. Lei, R. Hua, Y. Tian, Y. Liu // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* — 2018. — V. 115. — № 17. — P. 4345–4350.
62. Kiang Chua, C. Covalent chemistry on graphene / C. Kiang Chua, M. Pumera // *Chem. Soc. Rev.* — 2013. — V. 42. — № 8. — P. 3222–3233.
63. Hirsch, A. Wet chemical functionalization of graphene / A. Hirsch, J.M. Englert, F. Hauke // *Acc. Chem. Res.* — 2013. — V. 46. — № 1. — P. 87–96.
64. Park, J. Covalent Functionalization of Graphene with Reactive Intermediates / J. Park, M. Yan // *Org. Synth. Highlights III*. — 2012. — V. 46. — № 1. — P. 181–189.

65. Sarkar, E. Reversible Grafting of  $\alpha$ -Naphthylmethyl Radicals to Epitaxial Graphene.pdf / S. Sarkar, E. Bekyarova, R.C. Haddon // *Angew. Chem.* — 2012. — V. 124. — № 20. — P. 4985–4988.
66. Tuci, G. Aziridine-Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes: Robust and Versatile Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction and Knoevenagel Condensation / G. Tuci, L. Luconi, A. Rossin, E. Berretti, H. Ba, M. Innocenti, D. Yakhvarov, S. Caporali, C. Pham-Huu, G. Giambastiani // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* — 2016. — V. 8. — № 44. — P. 30099–30106.
67. Tuci, G. CO<sub>2</sub> electrochemical reduction by exohedral N-pyridine decorated metal-free carbon nanotubes / G. Tuci, J. Filippi, A. Rossin, L. Luconi, C. Pham-Huu, D. Yakhvarov, F. Vizza, G. Giambastiani // *Energies.* — 2020. — V. 13. — № 11. — P. 1–15.
68. Ryder, C.R. Covalent functionalization and passivation of exfoliated black phosphorus via aryl diazonium chemistry / C.R. Ryder, J.D. Wood, S.A. Wells, Y. Yang, D. Jariwala, T.J. Marks, G.C. Schatz, M.C. Hersam // *Nat. Chem.* — 2016. — V. 8. — № 6. — P. 597–602.
69. Mitrović, A. Interface Amorphization of Two-Dimensional Black Phosphorus upon Treatment with Diazonium Salts / A. Mitrović, S. Wild, V. Lloret, M. Fickert, M. Assebban, B.G. Márkus, F. Simon, F. Hauke, G. Abellán, A. Hirsch // *Chem. - A Eur. J.* — 2021. — V. 27. — № 10. — P. 3361–3366.
70. Zhang, L. Negatively charged 2D black phosphorus for highly efficient covalent functionalization / L. Zhang, L.F. Gao, L. Li, C.X. Hu, Q.Q. Yang, Z.Y. Zhu, R. Peng, Q. Wang, Y. Peng, J. Jin, H.L. Zhang // *Mater. Chem. Front.* — 2018. — V. 2. — № 9. — P. 1700–1706.
71. Zhao, Y. Stable and Multifunctional Dye-Modified Black Phosphorus Nanosheets for Near-Infrared Imaging-Guided Photothermal Therapy / Y. Zhao, L. Tong, Z. Li, N. Yang, H. Fu, L. Wu, H. Cui, W. Zhou, J. Wang, H. Wang, P.K. Chu, X.F. Yu // *Chem. Mater.* — 2017. — V. 29. — № 17. — P. 7131–7139.

72. Cao, Y. Covalent Functionalization of Black Phosphorus with Conjugated Polymer for Information Storage / Y. Cao, X. Tian, J. Gu, B. Liu, B. Zhang, S. Song, F. Fan, Y. Chen // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2018. — V. 57. — № 17. — P. 4543–4548.
73. Merritt, E.A. Diaryliodonium salts: A journey from obscurity to fame / E.A. Merritt, B. Olofsson // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2009. — V. 48. — № 48. — P. 9052–9070.
74. Wild, S. Gitteröffnung durch reduktive kovalente Volumen-Funktionalisierung von schwarzem Phosphor / S. Wild, M. Fickert, A. Mitrovic, V. Lloret, C. Neiss, J.A. Vidal-Moya, M.Á. Rivero-Crespo, A. Leyva-Pérez, K. Werbach, H. Peterlik, M. Grabau, H. Wittkämper, C. Papp, H. Steinrück, T. Pichler, A. Görling, F. Hauke, G. Abellán, A. Hirsch // *Angew. Chem.* — 2019. — V. 131. — № 17. — P. 5820–5826.
75. Abellán, G. Exploring the Formation of Black Phosphorus Intercalation Compounds with Alkali Metals / G. Abellán, C. Neiss, V. Lloret, S. Wild, J.C. Chacón-Torres, K. Werbach, F. Fedi, H. Shiozawa, A. Görling, H. Peterlik, T. Pichler, F. Hauke, A. Hirsch // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2017. — V. 56. — № 48. — P. 15267–15273.
76. Wild, S. Quantifying the Covalent Functionalization of Black Phosphorus / S. Wild, X.T. Dinh, H. Maid, F. Hauke, G. Abellán, A. Hirsch // *Angew. Chem.* — 2020. — V. 59. — № 45. — P. 20230–20234.
77. Liu, Y. Azide Passivation of Black Phosphorus Nanosheets: Covalent Functionalization Affords Ambient Stability Enhancement / Y. Liu, P. Gao, T. Zhang, X. Zhu, M. Zhang, M. Chen, P. Du, G.W. Wang, H. Ji, J. Yang, S. Yang // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2019. — V. 58. — № 5. — P. 1479–1483.
78. Walz Mitra, K.L. Surface Functionalization of Black Phosphorus with Nitrenes: Identification of P=N Bonds by Using Isotopic Labeling / K.L. Walz Mitra, C.H. Chang, M.P. Hanrahan, J. Yang, D. Tofan, W.M. Holden, N. Govind, G.T. Seidler, A.J. Rossini, A. Velian // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2021. — V. 60. — № 16. —

- P. 9127–9134.
79. Jakóbczyk, P. Low-power microwave-induced fabrication of functionalised few-layer black phosphorus electrodes: A novel route towards Haemophilus Influenzae pathogen biosensing devices / P. Jakóbczyk, M. Kowalski, M. Brodowski, A. Dettlaff, B. Dec, D. Nidzworski, J. Ryl, T. Ossowski, R. Bogdanowicz // *Appl. Surf. Sci.* — 2021. — V. 539. — P. 148286.
  80. Liu, X. Robust Amphiphobic Few-Layer Black Phosphorus Nanosheet with Improved Stability / X. Liu, Y. Bai, J. Xu, Q. Xu, L. Xiao, L. Sun, J. Weng, Y. Zhao // *Adv. Sci.* — 2019. — V. 6. — № 23. — P. 1901991.
  81. Sofer, Z. The Covalent Functionalization of Layered Black Phosphorus by Nucleophilic Reagents / Z. Sofer, J. Luxa, D. Bouša, D. Sedmidubský, P. Lazar, T. Hartman, H. Hardtdegen, M. Pumera // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2017. — V. 56. — № 33. — P. 9891–9896.
  82. Walia, S. Ambient Protection of Few-Layer Black Phosphorus via Sequestration of Reactive Oxygen Species / S. Walia, S. Balendhran, T. Ahmed, M. Singh, C. El-Badawi, M.D. Brennan, P. Weerathunge, M.N. Karim, F. Rahman, A. Russell, J. Duckworth, R. Ramanathan, G.E. Collis, C.J. Lobo, M. Toth, J.C. Kotsakidis, B. Weber, M. Fuhrer, J.M. Dominguez-Vera, M.J.S. Spencer, I. Aharonovich, S. Sriram, M. Bhaskaran, V. Bansal // *Adv. Mater.* — 2017. — V. 29. — № 27. — P. 1700152.
  83. Huo, C. 2D materials via liquid exfoliation: a review on fabrication and applications / C. Huo, Z. Yan, X. Song, H. Zeng // *Sci. Bull.* — 2015. — V. 60. — № 23. — P. 1994–2008.
  84. Smith, R.J. Large-scale exfoliation of inorganic layered compounds in aqueous surfactant solutions / R.J. Smith, P.J. King, M. Lotya, C. Wirtz, U. Khan, S. De, A. O'Neill, G.S. Duesberg, J.C. Grunlan, G. Moriarty, J. Chen, J. Wang, A.I. Minett, V. Nicolosi, J.N. Coleman // *Adv. Mater.* — 2011. — V. 23. — № 34. — P. 3944–3948.

85. Guardia, L. Production of aqueous dispersions of inorganic graphene analogues by exfoliation and stabilization with non-ionic surfactants / L. Guardia, J.I. Paredes, R. Rozada, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón // *RSC Adv.* — 2014. — V. 4. — № 27. — P. 14115–14127.
86. Roucoux, A. Reduced transition metal colloids: A novel family of reusable catalysts? / A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin // *Chem. Rev.* — 2002. — V. 102. — № 10. — P. 3757–3778.
87. Jain, R. Ambient Stabilization of Few Layer Phosphorene via Noncovalent Functionalization with Surfactants: Systematic 2D NMR Characterization in Aqueous Dispersion / R. Jain, Y. Singh, S.Y. Cho, S.P. Sasikala, S.H. Koo, R. Narayan, H.T. Jung, Y. Jung, S.O. Kim // *Chem. Mater.* — 2019. — V. 31. — № 8. — P. 2786–2794.
88. Zhou, Y. Rationally designed functionalized black phosphorus nanosheets as new fire hazard suppression material for polylactic acid / Y. Zhou, J. Huang, J. Wang, F. Chu, Z. Xu, W. Hu, Y. Hu // *Polym. Degrad. Stab.* — 2020. — V. 178. — P. 109194.
89. Feng, Q. Electrostatic Functionalization and Passivation of Water-Exfoliated Few-Layer Black Phosphorus by Poly Dimethyldiallyl Ammonium Chloride and Its Ultrafast Laser Application / Q. Feng, H. Liu, M. Zhu, J. Shang, D. Liu, X. Cui, D. Shen, L. Kou, D. Mao, J. Zheng, C. Li, J. Zhang, H. Xu, J. Zhao // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* — 2018. — V. 10. — № 11. — P. 9679–9687.
90. Kocaarslan, A. Expanding the Scope of 2D Black Phosphorus Catalysis to the Near-Infrared Light Initiated Free Radical Photopolymerization / A. Kocaarslan, Z. Eroglu, G. Yilmaz, O. Metin, Y. Yagci // *ACS Macro Lett.* — 2021. — V. 10. — № 6. — P. 679–683.
91. Abellán, G. Noncovalent Functionalization of Black Phosphorus / G. Abellán, V. Lloret, U. Mundloch, M. Marcia, C. Neiss, A. Görling, M. Varela, F. Hauke, A. Hirsch // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2016. — V. 55. — № 47. — P. 14557–14562.



92. Bolognesi, M. Noncovalent Functionalization of 2D Black Phosphorus with Fluorescent Boronic Derivatives of Pyrene for Probing and Modulating the Interaction with Molecular Oxygen / M. Bolognesi, S. Moschetto, M. Trapani, F. Prescimone, C. Ferroni, G. Manca, A. Ienco, S. Borsacchi, M. Caporali, M. Muccini, M. Peruzzini, M. Serrano-Ruiz, L. Calucci, M.A. Castriciano, S. Toffanin // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. — 2019. — V. 11. — № 25. — P. 22637–22647.
93. Lloret, V. Noncovalent Functionalization and Passivation of Black Phosphorus with Optimized Perylene Diimides for Hybrid Field Effect Transistors / V. Lloret, E. Nuin, M. Kohring, S. Wild, M. Löffler, C. Neiss, M. Krieger, F. Hauke, A. Görling, H.B. Weber, G. Abellán, A. Hirsch // *Adv. Mater. Interfaces*. — 2020. — V. 7. — № 23. — P. 1–11.
94. Xue, X.X. Tuning the Catalytic Property of Phosphorene for Oxygen Evolution and Reduction Reactions by Changing Oxidation Degree / X.X. Xue, S. Shen, X. Jiang, P. Sengdala, K. Chen, Y. Feng // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2019. — V. 10. — № 12. — P. 3440–3446.
95. Nahas, S. First-principles cluster expansion study of functionalization of black phosphorene via fluorination and oxidation / S. Nahas, B. Ghosh, S. Bhowmick, A. Agarwal // *Phys. Rev. B*. — 2016. — V. 93. — № 16. — P. 1–8.
96. Zhu, X. Black Phosphorus Revisited: A Missing Metal-Free Elemental Photocatalyst for Visible Light Hydrogen Evolution / X. Zhu, T. Zhang, Z. Sun, H. Chen, J. Guan, X. Chen, H. Ji, P. Du, S. Yang // *Adv. Mater.* — 2017. — V. 29. — № 17. — P. 1–7.
97. Shao, L. Facile preparation of NH<sub>2</sub>-functionalized black phosphorene for the electrocatalytic hydrogen evolution reaction / L. Shao, H. Sun, L. Miao, X. Chen, M. Han, J. Sun, S. Liu, L. Li, F. Cheng, J. Chen // *J. Mater. Chem. A*. — 2018. — V. 6. — № 6. — P. 2494–2499.
98. Ienco, A. Modelling strategies for the covalent functionalization of 2D phosphorene / A. Ienco, G. Manca, M. Peruzzini, C. Mealli // *Dalt. Trans.* — 2018. — V. 47. —

- № 48. — P. 17243–17256.
99. Zhao, Y. Surface Coordination of Black Phosphorus for Robust Air and Water Stability / Y. Zhao, H. Wang, H. Huang, Q. Xiao, Y. Xu, Z. Guo, H. Xie, J. Shao, Z. Sun, W. Han, X.F. Yu, P. Li, P.K. Chu // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2016. — V. 55. — № 16. — P. 5003–5007.
100. Qu, Z. Surface coordination of black phosphorene for excellent stability, flame retardancy and thermal conductivity in epoxy resin / Z. Qu, K. Wu, W. Meng, B. Nan, Z. Hu, C. an Xu, Z. Tan, Q. Zhang, H. Meng, J. Shi // *Chem. Eng. J.* — 2020. — V. 397. — № April. — P. 125416.
101. Wu, L. Lanthanide-Coordinated Black Phosphorus / L. Wu, J. Wang, J. Lu, D. Liu, N. Yang, H. Huang, P.K. Chu, X.F. Yu // *Small.* — 2018. — V. 14. — № 29. — P. 1–7.
102. Chen, X. Lanthanide organic/inorganic hybrid systems: Efficient sensors for fluorescence detection / X. Chen, Y. Xu, H. Li // *Dye. Pigment.* — 2020. — V. 178. — № February. — P. 108386.
103. Ranjan, S. Luminescent lanthanide nanomaterials: An emerging tool for theranostic applications / S. Ranjan, M.K.G. Jayakumar, Y. Zhang // *Nanomedicine.* — 2015. — V. 10. — № 9. — P. 1477–1491.
104. Bünzli, J.C.G. Taking advantage of luminescent lanthanide ions / J.C.G. Bünzli, C. Piguet // *Chem. Soc. Rev.* — 2005. — V. 34. — № 12. — P. 1048–1077.
105. Vishnoi, P. Stable functionalized phosphorenes with photocatalytic HER activity / P. Vishnoi, U. Gupta, R. Pandey, C.N.R. Rao // *J. Mater. Chem. A.* — 2019. — V. 7. — № 12. — P. 6631–6637.
106. Guo, Z. Metal-Ion-Modified Black Phosphorus with Enhanced Stability and Transistor Performance / Z. Guo, S. Chen, Z. Wang, Z. Yang, F. Liu, Y. Xu, J. Wang, Y. Yi, H. Zhang, L. Liao, P.K. Chu, X.-F. Yu // *Adv. Mater.* — 2017. — V. 29. — № 42. — P. 1703811.

107. Ma, J.C. The Cation- $\pi$  Interaction / J.C. Ma, D.A. Dougherty // *Chem. Rev.* — 1997. — № 97. — P. 1303–1324.
108. Yang, S. Topochemical Synthesis of Two-Dimensional Transition-Metal Phosphides Using Phosphorene Templates / S. Yang, G. Chen, A.G. Ricciardulli, P. Zhang, Z. Zhang, H. Shi, J. Ma, J. Zhang, P.W.M. Blom, X. Feng // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2020. — V. 59. — № 1. — P. 465–470.
109. Matsui, I. Nanoparticles for electronic device applications: A brief review / I. Matsui // *J. Chem. Eng. Japan.* — 2005. — V. 38. — № 8. — P. 535–546.
110. Lan, Y. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications / Y. Lan, Y. Lu, Z. Ren // *Nano Energy.* — 2013. — V. 2. — № 5. — P. 1031–1045.
111. Venditti, I. Gold nanoparticles in photonic crystals applications: A review / I. Venditti // *Materials.* — 2017. — V. 10. — № 2. — P. 1–18.
112. De, M. Applications of nanoparticles in biology / M. De, P.S. Ghosh, V.M. Rotello // *Adv. Mater.* — 2008. — V. 20. — № 22. — P. 4225–4241.
113. Bai, L. Black Phosphorus/Platinum Heterostructure: A Highly Efficient Photocatalyst for Solar-Driven Chemical Reactions / L. Bai, X. Wang, S. Tang, Y. Kang, J. Wang, Y. Yu, Z.K. Zhou, C. Ma, X. Zhang, J. Jiang, P.K. Chu, X.F. Yu // *Adv. Mater.* — 2018. — V. 30. — № 40. — P. 1–7.
114. Caporali, M. Decoration of exfoliated black phosphorus with nickel nanoparticles and its application in catalysis / M. Caporali, M. Serrano-Ruiz, F. Telesio, S. Heun, G. Nicotra, C. Spinella, M. Peruzzini // *Chem. Commun.* — 2017. — V. 53. — № 79. — P. 10946–10949.
115. Caporali, M. Enhanced ambient stability of exfoliated black phosphorus by passivation with nickel nanoparticles / M. Caporali, M. Serrano-Ruiz, F. Telesio, S. Heun, A. Verdini, A. Cossaro, M. Dalmiglio, A. Goldoni, M. Peruzzini // *Nanotechnology.* — 2020. — V. 31. — № 27. — P. 275708.

116. Li, Y. Hybrids of PtRu Nanoclusters and Black Phosphorus Nanosheets for Highly Efficient Alkaline Hydrogen Evolution Reaction / Y. Li, W. Pei, J. He, K. Liu, W. Qi, X. Gao, S. Zhou, H. Xie, K. Yin, Y. Gao, J. He, J. Zhao, J. Hu, T.S. Chan, Z. Li, G. Zhang, M. Liu // *ACS Catal.* — 2019. — V. 9. — № 12. — P. 10870–10875.
117. Peng, Y. Oxygen Reduction Reaction Catalyzed by Black-Phosphorus-Supported Metal Nanoparticles: Impacts of Interfacial Charge Transfer / Y. Peng, B. Lu, N. Wang, J.E. Lu, C. Li, Y. Ping, S. Chen // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* — 2019. — V. 11. — № 27. — P. 24707–24714.
118. Shi, F. Cobalt Nanoparticles/Black Phosphorus Nanosheets: An Efficient Catalyst for Electrochemical Oxygen Evolution / F. Shi, Z. Geng, K. Huang, Q. Liang, Y. Zhang, Y. Sun, J. Cao, S. Feng // *Adv. Sci.* — 2018. — V. 5. — № 8. — P. 1800575.
119. Vanni, M. Black Phosphorus/Palladium Nanohybrid: Unraveling the Nature of P-Pd Interaction and Application in Selective Hydrogenation / M. Vanni, M. Serrano-Ruiz, F. Telesio, S. Heun, M. Banchelli, P. Matteini, A.M. Mio, G. Nicotra, C. Spinella, S. Caporali, A. Giaccherini, F. D'Acapito, M. Caporali, M. Peruzzini // *Chem. Mater.* — 2019. — V. 31. — № 14. — P. 5075–5080.
120. Wang, X. Rapid Activation of Platinum with Black Phosphorus for Efficient Hydrogen Evolution / X. Wang, L. Bai, J. Lu, X. Zhang, D. Liu, H. Yang, J. Wang, P.K. Chu, S. Ramakrishna, X.F. Yu // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2019. — V. 58. — № 52. — P. 19060–19066.
121. Hu, J. Band Gap Engineering in a 2D Material for Solar-to-Chemical Energy Conversion / J. Hu, Z. Guo, P.E. McWilliams, J.E. Darges, D.L. Druffel, A.M. Moran, S.C. Warren // *Nano Lett.* — 2016. — V. 16. — № 1. — P. 74–79.
122. Xue, Y. Dye-sensitized black phosphorus nanosheets decorated with Pt cocatalyst for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution under visible light / Y. Xue, S. Min, F. Wang // *Int. J. Hydrog. Energy.* — 2019. — V. 44. — № 39. — P. 21873–21881.
123. Tang, G. 2D black phosphorus dotted with silver nanoparticles: An excellent

- lubricant additive for tribological applications / G. Tang, F. Su, X. Xu, P.K. Chu // *Chem. Eng. J.* — 2020. — V. 392. — P. 123631.
124. Wang, X. In-situ reduction and deposition of Ag nanoparticles on black phosphorus nanosheets co-loaded with graphene oxide as a broad spectrum photocatalyst for enhanced photocatalytic performance / X. Wang, B. Zhou, Y. Zhang, L. Liu, J. Song, R. Hu, J. Qu // *J. Alloys Compd.* — 2018. — V. 769. — P. 316–324.
125. Wu, Q. Development of functional black phosphorus nanosheets with remarkable catalytic and antibacterial performance / Q. Wu, M. Liang, S. Zhang, X. Liu, F. Wang // *Nanoscale.* — 2018. — V. 10. — № 22. — P. 10428–10435.
126. Veselý, M. Autogenous Formation of Gold on Layered Black Phosphorus for Catalytic Purification of Waste Water / M. Veselý, P. Marvan, J. Trejbal, V. Mazánek, J. Luxa, J. Šturala, Z. Sofer // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* — 2020. — V. 12. — № 20. — P. 22702–22709.
127. Batmunkh, M. Electrocatalytic Activity of a 2D Phosphorene-Based Heteroelectrocatalyst for Photoelectrochemical Cells / M. Batmunkh, A. Shrestha, M. Bat-Erdene, M.J. Nine, C.J. Shearer, C.T. Gibson, A.D. Slattery, S.A. Tawfik, M.J. Ford, S. Dai, S. Qiao, J.G. Shapter // *Angew. Chem.* — 2018. — V. 130. — № 10. — P. 2674–2677.
128. Kovalska, E. Single-Step Synthesis of Platinoid-Decorated Phosphorene: Perspectives for Catalysis, Gas Sensing, and Energy Storage / E. Kovalska, J. Luxa, M. Melle-Franco, B. Wu, I. Marek, P.K. Roy, P. Marvan, Z. Sofer // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* — 2020. — V. 12. — № 45. — P. 50516–50526.
129. Brock, S.L. Recent developments in synthetic approaches to transition metal phosphide nanoparticles for magnetic and catalytic applications / S.L. Brock, K. Senevirathne // *J. Solid State Chem.* — 2008. — V. 181. — № 7. — P. 1552–1559.
130. Feng, L. Advances in Transition-Metal Phosphide Applications in Electrochemical Energy Storage and Catalysis / L. Feng, H. Xue // *ChemElectroChem.* — 2017. — V. 4. — № 1. — P. 20–34.

131. Xiao, P. A Review of Phosphide-Based Materials for Electrocatalytic Hydrogen Evolution / P. Xiao, W. Chen, X. Wang // *Adv. Energy Mater.* — 2015. — V. 5. — № 24. — P. 1–13.
132. Luo, Z.Z. Multifunctional 0D–2D Ni<sub>2</sub>P Nanocrystals–Black Phosphorus Heterostructure / Z.Z. Luo, Y. Zhang, C. Zhang, H.T. Tan, Z. Li, A. Abutaha, X.L. Wu, Q. Xiong, K.A. Khor, K. Hippalgaonkar, J. Xu, H.H. Hng, Q. Yan // *Adv. Energy Mater.* — 2017. — V. 7. — № 2. — P. 1–9.
133. Lin, Y. In-situ grown of Ni<sub>2</sub>P nanoparticles on 2D black phosphorus as a novel hybrid catalyst for hydrogen evolution / Y. Lin, Y. Pan, J. Zhang // *Int. J. Hydrog. Energy.* — 2017. — V. 42. — № 12. — P. 7951–7956.
134. Liang, Q. In Situ Growth of CoP Nanoparticles Anchored on Black Phosphorus Nanosheets for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production / Q. Liang, F. Shi, X. Xiao, X. Wu, K. Huang, S. Feng // *ChemCatChem.* — 2018. — V. 10. — № 10. — P. 2179–2183.
135. Xiao, H. Structural dependence of electrosynthesized cobalt phosphide/black phosphorus pre-catalyst for oxygen evolution in alkaline media / H. Xiao, X. Du, M. Zhao, Y. Li, T. Hu, H. Wu, J. Jia, N. Yang // *Nanoscale.* — 2021. — V. 13. — № 15. — P. 7381–7388.
136. Wang, J. In-Plane Black Phosphorus/Dicobalt Phosphide Heterostructure for Efficient Electrocatalysis / J. Wang, D. Liu, H. Huang, N. Yang, B. Yu, M. Wen, X. Wang, P.K. Chu, X.-F. Yu // *Angew. Chem.* — 2018. — V. 130. — № 10. — P. 2630–2634.
137. Yuan, Y.J. Co-P Bonds as Atomic-Level Charge Transfer Channel to Boost Photocatalytic H<sub>2</sub> Production of Co<sub>2</sub>P/Black Phosphorus Nanosheets Photocatalyst / Y.J. Yuan, Z.K. Shen, S. Song, J. Guan, L. Bao, L. Pei, Y. Su, S. Wu, W. Bai, Z.T. Yu, Z. Ji, Z. Zou // *ACS Catal.* — 2019. — V. 9. — № 9. — P. 7801–7807.
138. Tian, B. Supported black phosphorus nanosheets as hydrogen-evolving photocatalyst achieving 5.4% energy conversion efficiency at 353 K / B. Tian, B.

- Tian, B. Smith, M.C. Scott, R. Hua, Q. Lei, Y. Tian // *Nat. Commun.* — 2018. — V. 9. — № 1. — P. 1–11.
139. Wu, T. Nickel nitride-black phosphorus heterostructure nanosheets for boosting the electrocatalytic activity towards the oxygen evolution reaction / T. Wu, S. Zhang, K. Bu, W. Zhao, Q. Bi, T. Lin, J. Huang, Y. Li, F. Huang // *J. Mater. Chem. A.* — 2019. — V. 7. — № 38. — P. 22063–22069.
140. Wang, X. Nickel Nitride Particles Supported on 2D Activated Graphene–Black Phosphorus Heterostructure: An Efficient Electrocatalyst for the Oxygen Evolution Reaction / X. Wang, Q. Li, P. Shi, J. Fan, Y. Min, Q. Xu // *Small.* — 2019. — V. 15. — № 48. — P. 1–9.
141. Wang, X. Immobilizing perovskite CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals on Black phosphorus nanosheets for boosting charge separation and photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction / X. Wang, J. He, J. Li, G. Lu, F. Dong, T. Majima, M. Zhu // *Appl. Catal. B Environ.* — 2020. — V. 277. — P. 119230.
142. Huang, H. Stable black phosphorus/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterostructures for synergistic cancer radiotherapy / H. Huang, L. He, W. Zhou, G. Qu, J. Wang, N. Yang, J. Gao, T. Chen, P.K. Chu, X.F. Yu // *Biomaterials.* — 2018. — V. 171. — P. 12–22.
143. Sun, J. Formation of stable phosphorus-carbon bond for enhanced performance in black phosphorus nanoparticle-graphite composite battery anodes / J. Sun, G. Zheng, H.W. Lee, N. Liu, H. Wang, H. Yao, W. Yang, Y. Cui // *Nano Lett.* — 2014. — V. 14. — № 8. — P. 4573–4580.
144. Zhou, T. Ultratough graphene–black phosphorus films / T. Zhou, H. Ni, Y. Wang, C. Wu, H. Zhang, J. Zhang, A.P. Tomsia, L. Jiang, Q. Cheng // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* — 2020. — V. 117. — № 16. — P. 8727–8735.
145. Vishnoi, P. Covalently Linked Heterostructures of Phosphorene with MoS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> and Their Remarkable Hydrogen Evolution Reaction Activity / P. Vishnoi, K. Pramoda, U. Gupta, M. Chhetri, R.G. Balakrishna, C.N.R. Rao // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* — 2019. — V. 11. — № 31. — P. 27780–27787.

146. Doganov, R.A. Transport properties of pristine few-layer black phosphorus by van der Waals passivation in an inert atmosphere / R.A. Doganov, E.C.T. O'Farrell, S.P. Koenig, Y. Yeo, A. Ziletti, A. Carvalho, D.K. Campbell, D.F. Coker, K. Watanabe, T. Taniguchi, A.H.C. Neto, B. Özyilmaz // *Nat. Commun.* — 2015. — V. 6. — № 1. — P. 6647.
147. Deng, Y. Black phosphorus-monolayer MoS<sub>2</sub> van der Waals heterojunction p-n diode / Y. Deng, Z. Luo, N.J. Conrad, H. Liu, Y. Gong, S. Najmaei, P.M. Ajayan, J. Lou, X. Xu, P.D. Ye // *ACS Nano.* — 2014. — V. 8. — № 8. — P. 8292–8299.
148. Huang, M. Multifunctional high-performance van der Waals heterostructures / M. Huang, S. Li, Z. Zhang, X. Xiong, X. Li, Y. Wu // *Nat. Nanotechnol.* — 2017. — V. 12. — № 12. — P. 1148–1154.
149. Zhao, R. Molecular-level heterostructures assembled from layered black phosphorene and Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene as superior anodes for high-performance sodium ion batteries / R. Zhao, Z. Qian, Z. Liu, D. Zhao, X. Hui, G. Jiang, C. Wang, L. Yin // *Nano Energy.* — 2019. — V. 65. — № August. — P. 104037.
150. Zhu, M. Z-Scheme Photocatalytic Water Splitting on a 2D Heterostructure of Black Phosphorus/Bismuth Vanadate Using Visible Light / M. Zhu, Z. Sun, M. Fujitsuka, T. Majima // *Angew. Chem.* — 2018. — V. 57. — № 8. — P. 2160–2164.
151. Zhu, M. Metal-Free Photocatalyst for H<sub>2</sub> Evolution in Visible to Near-Infrared Region: Black Phosphorus/Graphitic Carbon Nitride / M. Zhu, S. Kim, L. Mao, M. Fujitsuka, J. Zhang, X. Wang, T. Majima // *J. Am. Chem. Soc.* — 2017. — V. 139. — № 37. — P. 13234–13242.
152. Sa, B. Strain engineering for phosphorene: The potential application as a photocatalyst / B. Sa, Y.L. Li, J. Qi, R. Ahuja, Z. Sun // *J. Phys. Chem. C.* — 2014. — V. 118. — № 46. — P. 26560–26568.
153. Gan, Y. Chemically modified phosphorene as efficient catalyst for hydrogen evolution reaction / Y. Gan, X.X. Xue, X.X. Jiang, Z. Xu, K. Chen, J.F. Yu, Y. Feng // *J. Phys. Condens. Matter.* — 2020. — V. 32. — № 2. — P. 025202.



154. Zhang, L. Ammonia Synthesis Under Ambient Conditions: Selective Electroreduction of Dinitrogen to Ammonia on Black Phosphorus Nanosheets / L. Zhang, L.X. Ding, G.F. Chen, X. Yang, H. Wang // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2019. — V. 58. — № 9. — P. 2612–2616.
155. Bian, S. Edge-Rich Black Phosphorus for Photocatalytic Nitrogen Fixation / S. Bian, M. Wen, J. Wang, N. Yang, P.K. Chu, X.F. Yu // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2020. — V. 11. — № 3. — P. 1052–1058.
156. Liu, D. Photoelectrochemical Synthesis of Ammonia with Black Phosphorus / D. Liu, J. Wang, S. Bian, Q. Liu, Y. Gao, X. Wang, P.K. Chu, X.F. Yu // *Adv. Funct. Mater.* — 2020. — V. 30. — № 24. — P. 1–7.
157. Shen, Z.K. Few-Layer Black Phosphorus Nanosheets: A Metal-Free Cocatalyst for Photocatalytic Nitrogen Fixation / Z.K. Shen, Y.J. Yuan, P. Wang, W. Bai, L. Pei, S. Wu, Z.T. Yu, Z. Zou // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* — 2020. — V. 12. — № 15. — P. 17343–17352.
158. Liu, Y.T. Stable Confinement of Black Phosphorus Quantum Dots on Black Tin Oxide Nanotubes: A Robust, Double-Active Electrocatalyst toward Efficient Nitrogen Fixation / Y.T. Liu, D. Li, J. Yu, B. Ding // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2019. — V. 58. — № 46. — P. 16439–16444.
159. Wang, C. Synergistically Coupling Black Phosphorus Quantum Dots with MnO<sub>2</sub> Nanosheets for Efficient Electrochemical Nitrogen Reduction Under Ambient Conditions / C. Wang, J. Gao, J.G. Zhao, D.J. Yan, X.D. Zhu // *Small.* — 2020. — V. 16. — № 18. — P. 1907091.
160. Qiu, P. Metal-free black phosphorus nanosheets-decorated graphitic carbon nitride nanosheets with C-P bonds for excellent photocatalytic nitrogen fixation / P. Qiu, C. Xu, N. Zhou, H. Chen, F. Jiang // *Appl. Catal. B Environ.* — 2018. — V. 221. — P. 27–35.
161. Ou, P. Single molybdenum center supported on N-doped black phosphorus as an efficient electrocatalyst for nitrogen fixation / P. Ou, X. Zhou, F. Meng, C. Chen,

- Y. Chen, J. Song // *Nanoscale*. — 2019. — V. 11. — № 28. — P. 13600–13611.
162. Xu, G. Nitrogen-doped phosphorene for electrocatalytic ammonia synthesis / G. Xu, H. Li, A.S.R. Bati, M. Bat-Erdene, M.J. Nine, D. Losic, Y. Chen, J.G. Shapter, M. Batmunkh, T. Ma // *J. Mater. Chem. A*. — 2020. — V. 8. — № 31. — P. 15875–15883.
163. Liu, J. Nanostructured 2D Materials: Prospective Catalysts for Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction / J. Liu, C. Guo, A. Vasileff, S. Qiao // *Small Methods*. — 2017. — V. 1. — № 1–2. — P. 1600006.
164. Sun, Z. Catalysis of Carbon Dioxide Photoreduction on Nanosheets: Fundamentals and Challenges / Z. Sun, N. Talreja, H. Tao, J. Texter, M. Muhler, J. Strunk, J. Chen // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2018. — V. 57. — № 26. — P. 7610–7627.
165. Zhou, G. Cryo-induced closely bonded heterostructure for effective CO<sub>2</sub> conversion: The case of ultrathin BP nanosheets/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / G. Zhou, J. Yang, X. Zhu, Q. Li, Q. Yu, W. El-almi, C. Wang, Y. She, J. Qian, H. Xu, H. Li // *J. Energy Chem.* — 2020. — V. 49. — P. 89–95.
166. Gao, X. Anchoring of black phosphorus quantum dots onto WO<sub>3</sub> nanowires to boost photocatalytic CO<sub>2</sub> conversion into solar fuels / W. Gao, X. Bai, Y. Gao, J. Liu, H. He, Y. Yang, Q. Han, X. Wang, X. Wu, J. Wang, F. Fan, Y. Zhou, C. Li, Z. Zou // *Chem. Commun.* — 2020. — V. 56. — № 56. — P. 7777–7780.
167. Lange, S. Au<sub>3</sub>SnP<sub>7</sub>@Black Phosphorus: An easy access to black phosphorus / S. Lange, P. Schmidt, T. Nilges // *Inorg. Chem.* — 2007. — V. 46. — № 10. — P. 4028–4035.
168. Martini, F. Phosphorene and black phosphorus: The <sup>31</sup>P NMR View / F. Martini, S. Borsacchi, G. Barcaro, M. Caporali, M. Vanni, M. Serrano-Ruiz, M. Geppi, M. Peruzzini, L. Calucci // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2019. — V. 10. — № 17. — P. 5122–5127.
169. Chua, C.K. Introducing dichlorocarbene in graphene / C.K. Chua, A. Ambrosi, M. Pumera // *Chem. Commun.* — 2012. — V. 48. — № 43. — P. 5376–5378.

170. Chen, Y. Chemical attachment of organic functional groups to single-walled carbon nanotube material / Y. Chen, R.C. Haddon, S. Fang, A.M. Rao, P.C. Eklund, W.H. Lee, E.C. Dickey, E.A. Grulke, J.C. Pendergrass, A. Chavan, B.E. Haley, R.E. Smalley // *J. Mater. Res.* — 1998. — V. 13. — № 9. — P. 2423–2431.
171. Ismaili, H. Light-activated covalent formation of gold nanoparticle-graphene and gold nanoparticle-glass composites / H. Ismaili, D. Geng, A.X. Sun, T.T. Kantzas, M.S. Workentin // *Langmuir.* — 2011. — V. 27. — № 21. — P. 13261–13268.
172. Lawrence, E.J. 3-Aryl-3-(trifluoromethyl)diazirines as versatile photoactivated “linker” molecules for the improved covalent modification of graphitic and carbon nanotube surfaces / E.J. Lawrence, G.G. Wildgoose, L. Aldous, Y.A. Wu, J.H. Warner, R.G. Compton, P.D. McNaughter // *Chem. Mater.* — 2011. — V. 23. — № 16. — P. 3740–3751.
173. Huang, M.Y. Uncommon carbene insertion reactions / M.Y. Huang, S.F. Zhu // *Chem. Sci.* — 2021. — V. 12. — № 48. — P. 15790–15801.
174. Denis, P.A. New insights into the covalent functionalization of black and blue phosphorene / P.A. Denis // *Comput. Theor. Chem.* — 2022. — V. 1215. — № July. — P. 113839.
175. Kuchkaev, A.M. Covalent Functionalization of Black Phosphorus Nanosheets with Dichlorocarbenes for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction / A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, A. V. Sukhov, S. V. Saparina, O.I. Gnezdilov, A.E. Klimovitskii, S.A. Ziganshina, I.R. Nizameev, I.R. Vakhitov, A.B. Dobrynin, D.I. Stoikov, G.A. Evtugyn, O.G. Sinyashin, X. Kang, D.G. Yakhvarov // *Nanomaterials.* — 2023. — V. 13. — № 5. — P. 826–839.
176. Ribeiro, H.B. Edge phonons in black phosphorus / H.B. Ribeiro, C.E.P. Villegas, D.A. Bahamon, D. Muraca, A.H. Castro Neto, E.A.T. De Souza, A.R. Rocha, M.A. Pimenta, C.J.S. De Matos // *Nat. Commun.* — 2016. — V. 7. — P. 1–7.
177. Plutnar, J. Products of degradation of black phosphorus in protic solvents / J. Plutnar, Z. Sofer, M. Pumera // *ACS Nano.* — 2018. — V. 12. — № 8. — P. 8390–

- 8396.
178. Grim, O.S. Group Contributions to Phosphorus-31 Chemical Shifts of Tertiary Phosphines / O.S. Grim, W. McFarlane, F.E. Davidoff // — 1967. — V. 3284. — № March. — P. 1965–1968.
179. Fluck, E. Chemische Verschiebungen von Phosphinen , Phosphoniumsalzen und Diphosphino-Nickel ( II ) -chloriden / E. Fluck, J. Lorenz // Z. Naturforsch. B. — 1967. — V. 22. — № 11. — P. 1095–1100.
180. Quin, L.D. Steric effects in  $^{31}\text{P}$  NMR spectra: ‘Gamma’ shielding in aliphatic phosphorus compounds / L.D. Quin, J.J. Breen // Org. Magn. Reson. — 1973. — V. 5. — № 1. — P. 17–19.
181. Etemad-Moghadam, G. A general method for preparing diphosphiranes / G. Etemad-Moghadam, J. Bellan, C. Tachon, M. Koenig // Tetrahedron. — 1987. — V. 43. — № 8. — P. 1793–1797.
182. Hu, H. Covalent functionalization of black phosphorus nanoflakes by carbon free radicals for durable air and water stability / H. Hu, H. Gao, L. Gao, F. Li, N. Xu, X. Long, Y. Hu, J. Jin, J. Ma // Nanoscale. — 2018. — V. 10. — № 13. — P. 5834–5839.
183. Edmonds, M.T. Creating a stable oxide at the surface of black phosphorus / M.T. Edmonds, A. Tadich, A. Carvalho, A. Ziletti, K.M. O’Donnell, S.P. Koenig, D.F. Coker, B. Özyilmaz, A.H.C. Neto, M.S. Fuhrer // ACS Appl. Mater. Interfaces. — 2015. — V. 7. — № 27. — P. 14557–14562.
184. Island, J.O. Effective passivation of exfoliated black phosphorus transistors against ambient degradation / J.O. Island, G.A. Steele, H.S.J. Van Der Zant, A. Castellanos-Gomez, J.D. Wood, S. a Wells, D. Jariwala, K. Chen, E. Cho, V.K. Sangwan, X. Liu, L.J. Lauhon, T.J. Marks, M.C. Hersam // Nano Lett. — 2014. — V. 14. — № 12. — P. 6964–6970.
185. Chapman, A.C. Spectra of phosphorous compounds—II. The force constants of orthophosphates / A.C. Chapman, D.A. Long, D.T.L. Jones // Spectrochim. Acta.

- 1965. — V. 21. — № 4. — P. 633–640.
186. Lindsay, L. Absolute infrared intensities in  $\text{CHBr}_3(\text{l})$ ,  $\text{CHBr}_3(\text{g})$  and  $\text{CCl}_4(\text{g})$  / L. Lindsay, P. Schatz // *Spectrochim. Acta.* — 1964. — V. 20. — P. 1421–1429.
187. Halmann, M. Infrared absorption of trimethylphosphine / M. Halmann // *Spectrochim. Acta.* — 1960. — V. 16. — № 4. — P. 407–412.
188. Meier, M.S. Alkylation of dihydrofullerenes / M.S. Meier, R.G. Bergosh, M.E. Gallagher, H.P. Spielmann, Z. Wang // *J. Org. Chem.* — 2002. — V. 67. — № 17. — P. 5946–5952.
189. Liang, F. A convenient route to functionalized carbon nanotubes / F. Liang, A.K. Sadana, A. Peera, J. Chattopadhyay, Z. Gu, R.H. Hauge, W.E. Billups // *Nano Lett.* — 2004. — V. 4. — № 7. — P. 1257–1260.
190. Stephenson, J.J. Highly functionalized and soluble multiwalled carbon nanotubes by reductive alkylation and arylation: The billups reaction / J.J. Stephenson, A.K. Sadana, A.L. Higginbotham, J.M. Tour // *Chem. Mater.* — 2006. — V. 18. — № 19. — P. 4658–4661.
191. Voiry, D. Dissolution and alkylation of industrially produced multi-walled carbon nanotubes / D. Voiry, C. Vallés, O. Roubeau, A. Pénicaud // *Carbon N. Y.* — 2011. — V. 49. — № 1. — P. 170–175.
192. Li, Y. A route of alkylated carbon black with hydrophobicity, high dispersibility and efficient thermal conductivity / Y. Li, W. Zhang, J. Zhao, W. Li, B. Wang, Y. Yang, J. Sun, X. Fang, R. Xia, Y. Liu, H. Guo // *Appl. Surf. Sci.* — 2021. — V. 538. — № September. — P. 147858.
193. Englert, J.M. Functionalization of graphene by electrophilic alkylation of reduced graphite / J.M. Englert, K.C. Knirsch, C. Dotzer, B. Butz, F. Hauke, E. Spiecker, A. Hirsch // *Chem. Commun.* — 2012. — V. 48. — № 41. — P. 5025–5027.
194. Huang, Y. Functionalization of Graphene Oxide by Two-Step Alkylation / Y. Huang, W. Yan, Y. Xu, L. Huang, Y. Chen // *Chem. Synth. Appl. Graphene Carbon*

- Mater. — 2016. — P. 43–52.
195. Son, S.R. Surface-anchored alkylated graphene oxide as a two-dimensional homeotropic alignment layer for nematic liquid crystals / S.R. Son, J. An, J.W. Choi, S. Kim, J. Park, J.H. Lee // Mater. Today Commun. — 2021. — V. 28. — № March. — P. 102539.
196. Kuchkaev, A.M. In-Situ Electrochemical Exfoliation and Methylation of Black Phosphorus into Functionalized Phosphorene Nanosheets / A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, A. V. Sukhov, S. V. Saparina, O.I. Gnezdilov, A.E. Klimovitskii, S.A. Ziganshina, I.R. Nizameev, I.P. Asanov, K.A. Brylev, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // Int. J. Mol. Sci. — 2023. — V. 24. — № 4. — P. 3095.
197. Husch, N.S. Electrode Reactions of the Methyl Halides / N.S. Husch // Z. Elektrochem. — 1957. — V. 61. — № 7. — P. 734–738.
198. Rabiei Baboukani, A. Single-step exfoliation of black phosphorus and deposition of phosphorene: via bipolar electrochemistry for capacitive energy storage application / A. Rabiei Baboukani, I. Khakpour, V. Drozd, A. Allagui, C. Wang // J. Mater. Chem. A. — 2019. — V. 7. — № 44. — P. 25548–25556.
199. Pikl, R. Vibrational studies of phosphines: Raman spectra of the phosphines  $\text{PMexPh}_{3-x}$  ( $x = 0-3$ ) and normal coordinate analysis of trimethylphosphine / R. Pikl, F. Duschek, C. Fickert, R. Finsterer, W. Kiefer // Vib. Spectrosc. — 1997. — V. 14. — № 2. — P. 189–197.
200. Bekmukhamedov, G.E. Ni-based complexes in selective ethylene oligomerization processes / G.E. Bekmukhamedov, A.V. Sukhov, A.M. Kuchkaev, D.G. Yakhvarov // Catalysts. — 2020. — V. 10. — № 5. — P. 498.
201. Tuci, G. Chemically functionalized carbon nanotubes with pyridine groups as easily tunable N-decorated nanomaterials for the oxygen reduction reaction in alkaline medium / G. Tuci, C. Zafferoni, A. Rossin, A. Milella, L. Luconi, M. Innocenti, L. Truong Phuoc, C. Duong-Viet, C. Pham-Huu, G. Giambastiani // Chem. Mater. — 2014. — V. 26. — № 11. — P. 3460–3470.

202. Кучкаев, А.М. Электрохимические свойства ионов никеля(II) в присутствии малослойного черного фосфора / А.М. Кучкаев, А.В. Сухов, А.М. Кучкаев, С.А. Зиганшина, В.М. Бабаев, А.Т. Губайдуллин, А.Б. Добрынин, И.Р. Низамеев, Р. Шривастава, С. Лавате, О.Г. Синяшин, Д.Г. Яхваров // *Электрохимия*. — 2022. — Т. 58. — № 8. — С. 480–488.
203. Khusnuriyalova, A.F. Electrochemical generation and observation by magnetic resonance of superparamagnetic cobalt nanoparticles / A.F. Khusnuriyalova, A. Petr, A.T. Gubaidullin, A.V. Sukhov, V.I. Morozov, B. Büchner, V. Kataev, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // *Electrochim. Acta*. — 2018. — V. 260. — P. 324–329.
204. Cai, Y. Design of Phosphorene for Hydrogen Evolution Performance Comparable to Platinum / Y. Cai, J. Gao, S. Chen, Q. Ke, G. Zhang, Y.W. Zhang // *Chem. Mater.* — 2019. — V. 31. — № 21. — P. 8948-8956.
205. Zhou, W. Enhancing the Surface Reactivity of Black Phosphorus on Hydrogen Evolution by Covalent Chemistry / W. Zhou, L. Dong, L. Tan, Q. Tang // *J. Phys. Chem. C*. — 2021. — V. 125. — № 14. — P. 7581–7589.
206. Lu, J. Modulation of Phosphorene for Optimal Hydrogen Evolution Reaction / J. Lu, X. Zhang, D. Liu, N. Yang, H. Huang, S. Jin, J. Wang, P.K. Chu, X.F. Yu // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. — 2019. — V. 11. — № 41. — P. 37787–37795.
207. Liu, D. Direct Synthesis of Metal-Doped Phosphorene with Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution / D. Liu, J. Wang, J. Lu, C. Ma, H. Huang, Z. Wang, L. Wu, Q. Liu, S. Jin, P.K. Chu, X.F. Yu // *Small Methods*. — 2019. — V. 3. — № 7. — P. 1–8.
208. Hu, C. Multifunctional Carbon-Based Metal-Free Electrocatalysts for Simultaneous Oxygen Reduction, Oxygen Evolution, and Hydrogen Evolution / C. Hu, L. Dai // *Adv. Mater.* — 2017. — V. 29. — № 9. — P. 1–9.
209. Ge, J.M. Constructing holey graphene monoliths via supramolecular assembly: Enriching nitrogen heteroatoms up to the theoretical limit for hydrogen evolution

- reaction / J.M. Ge, B. Zhang, L.B. Lv, H.H. Wang, T.N. Ye, X. Wei, J. Su, K.X. Wang, X.H. Li, J.S. Chen // *Nano Energy*. — 2015. — V. 15. — P. 567–575.
210. Suragtkhuu, S. Few-layer black phosphorus and boron-doped graphene based heteroelectrocatalyst for enhanced hydrogen evolution / S. Suragtkhuu, M. Bat-Erdene, A.S.R. Bati, J.G. Shapter, S. Davaasambuu, M. Batmunkh // *J. Mater. Chem. A*. — 2020. — V. 8. — № 39. — P. 20446–20452.
211. Perrin, D.D. Purification of laboratory chemicals / D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, D.R. Perrin. — Butterworth-Heinemann, 2017. — P. 1198.
212. Bialek, M. Styrene polymerization using nickel(II) complexes as catalysts / M. Bialek, H. Cramail, A. Deffieux, S.M. Guillaume // *Eur. Polym. J.* — 2005. — V. 41. — № 11. — P. 2678–2684.
213. Bickelhaupt, F. 1,4-Addition of dichlorocarbene to 1,2-bismethylenecycloheptane / F. Bickelhaupt, L.A.M. Turkenburg, W.H. De Wolf // *Tetrahedron Lett.* — 1982. — V. 23. — № 7. — P. 769–770.
214. Smith, G.F. The improved synthesis of 5-nitro-1, 10-phenanthroline / G. F. Smith, F. W. Cagle Jr. // *J. Org. Chem.* — 1947. — V. 12. — № 6. — P. 781–784.