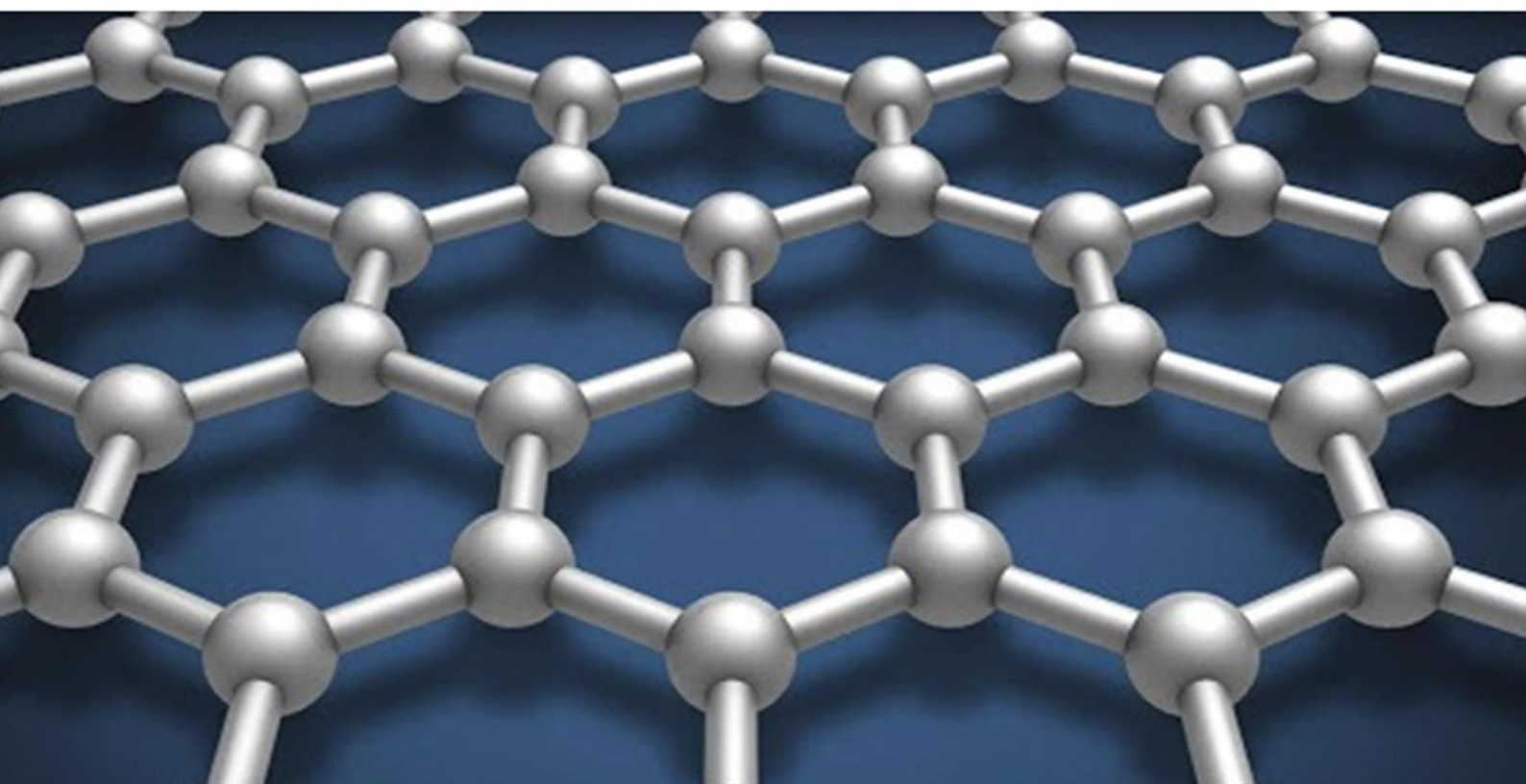


O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал

Композиционные материалы

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ФОСФИДА Ni-Co-P

Рашидова Камила Хамидовна

Доцент кафедры химии, д.х.н., Джизакский государственный педагогический университет

Аннотация. В настоящей работе представлены результаты синтеза и исследования электрокаталитической активности биметаллического фосфида Ni-Co-P, полученного гидротермальным методом. В качестве исходных реагентов использовали хлорид никеля (II), хлорид кобальта (II) и источник фосфора. Полученный катализатор исследован с использованием современных физико-химических методов анализа для определения его свойств. Установлено, что биметаллический фосфид Ni-Co-P обладает высокой электрокаталитической активностью, низким перенапряжением и хорошей стабильностью в щелочной среде

Ключевые слова: биметаллические фосфиды, электрокаталитическая активность, термическая устойчивость, химическая стабильность, электрокатализ, фотоэлектрокатализ, расщепление воды, реакция выделения водорода, водородная энергетика, солнечная энергия, ширина запрещённой зоны, полупроводниковые материалы, возобновляемые источники энергии, физико-химические свойства.

Введение. На сегодняшний день рост мирового спроса на энергию, ограниченность запасов ископаемого топлива и его негативное воздействие на окружающую среду обуславливают необходимость поиска альтернативных источников энергии. Одним из приоритетных направлений современной энергетики является использование возобновляемых источников энергии, таких как солнечная, ветровая и энергия биомассы. Однако их зависимость от природных условий, прерывистый характер генерации и сравнительно низкая плотность энергии существенно ограничивают возможности широкомасштабного практического применения. В связи с этим особую актуальность приобретает разработка высокоэффективных, стабильных и экономически доступных электрокатализаторов для процессов преобразования и накопления энергии [1].

Одним из наиболее перспективных направлений является использование электрокатализаторов на основе фосфидов переходных металлов в процессе электролиза воды. Благодаря высокой электропроводности, электрохимической активности, химической и термической стабильности, экологической безопасности и относительно низкой стоимости такие материалы рассматриваются как перспективная альтернатива катализаторам на основе благородных металлов.

В последние годы во всём мире интенсивно развиваются исследования, направленные на преобразование энергии возобновляемых источников в химическую энергию и использование водорода в качестве экологически чистого энергоносителя. В качестве эффективных электрокатализаторов

широко исследуются никелевые фосфиды (Ni₂P, Ni₅P₄), кобальтовые фосфиды (CoP, Co₂P), а также дисульфид молибдена (MoS₂), которые рассматриваются в качестве альтернативы дорогостоящим платиновым катализаторам [2]. Особый научный интерес вызывают биметаллические фосфиды состава Ni-Me-P (Me = Co, Fe, Cu), демонстрирующие высокую каталитическую активность в реакциях электролиза воды. Среди них наиболее перспективными являются системы Ni-Fe-P, Ni-Co-P и Ni-Cu-P, отличающиеся высокой электрохимической и термической стабильностью в щелочной среде, высокой каталитической активностью и экономической доступностью. Комплексное исследование методов синтеза биметаллических фосфидов, особенностей формирования их структуры и фазового состава, а также физико-химических, электрохимических и электрокаталитических свойств имеет важное научное и практическое значение. Полученные результаты могут служить основой для создания высокоэффективных и долговечных электрокатализаторов нового поколения, предназначенных для получения водорода методом электролиза воды [3].

Синтез биметаллического фосфида Ni-Co-P. Метод гидротермального синтеза в последние годы широко применяется для получения различных бифункциональных катализаторов. Его преимуществами являются простота, универсальность и возможность регулирования химического состава, структуры и морфологии синтезируемых материалов. Получение высокоэффективных катализаторов данным методом определяется правильным выбором прекурсоров, включающих соли металлов и неметаллические источники, а также

оптимизацией условий синтеза, таких как температура, концентрация реагентов, продолжительность реакции, значение pH и другие технологические параметры [4-5]. Для синтеза биметаллического фосфидного катализатора, предназначенного для

электролиза воды, в качестве исходных реагентов использовали хлорид никеля(II) гексагидрат ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), хлорид кобальта(II) дигидрат ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и красный фосфор (P_n) [6-7].



На рис. 1 представлена схема гидротермального синтеза биметаллического фосфида Ni-Co-P. В качестве исходных реагентов использовали хлорид никеля (II) гексагидрат, хлорид кобальта (II) гексагидрат и дигидрофосфат натрия. Синтез проводили при температуре 200 °C в течение 24 часов с последующими стадиями промывки, центрифугирования и сушки. В процессе гидротермальной обработки ионы Ni^{2+} и Co^{2+} взаимодействуют с фосфорсодержащим прекурсором, что приводит к образованию кристаллической структуры биметаллического фосфида Ni-Co-P. Полученный материал использовали для дальнейших физико-химических и электрохимических исследований.

Обсуждение результатов исследования. Была проведена оценка эффективности синтезированного биметаллического фосфидного катализатора Ni-Co-P в реакции выделения водорода (HER) в щелочной среде различной концентрации. Испытания проводились в растворах KOH с концентрациями 1 М и 3 М. Целью эксперимента являлось определение влияния электролитической среды на эффективность процесса HER, а также выявление кинетических

особенностей реакции с учётом механистических представлений [6-7].

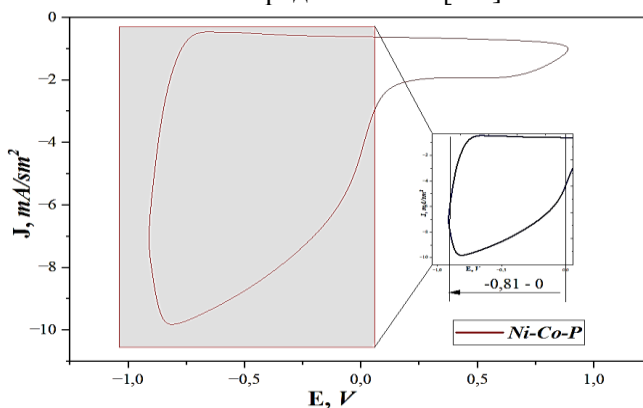


Рис. 2. Поляризационные кривые катализатора Ni-Co-P в реакции HER в щелочной среде

По результатам установлено, что катализатор Ni-Co-P демонстрирует устойчивый рост плотности тока с увеличением катодного перенапряжения, характерный для систем, обладающих электрокаталитической активностью в HER. При этом увеличение концентрации электролита от 1 М до 3 М способствует снижению перенапряжения на всех участках кривой. Наиболее ярко это проявляется при плотности тока -10 mA/cm^2 , где потенциал снижается с -0.87 В (1 М KOH) до -0.81 В (3 М KOH) (рис.1).

Таблица 1.

Зависимость плотности тока от потенциала для процесса HER на катализаторе Ni–Co–P в растворах KOH (1 М и 3 М)

Плотность тока (j , mA/cm ²)	1 М KOH (В)	3 М KOH (В)
0	0.00	0.00
–2	–0.22	–0.18
–4	–0.41	–0.34
–6	–0.57	–0.50
–8	–0.70	–0.64
–10	–0.87	–0.81

Наиболее ярко данный эффект проявляется при плотности тока -10 mA/cm², где потенциал снижается с -0.87 В (1 М KOH) до -0.81 В (3 М KOH). Аналогичное уменьшение потенциала наблюдается и при других плотностях тока, что свидетельствует об ускорении реакции выделения водорода вследствие повышения электропроводности электролита и снижения омических потерь [8-9].

В щелочной среде HER протекает по двухстадийной или трёхстадийной схеме, включающей:

1. Volmer-стадия – электрохимическая диссоциация воды: $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{ads}} + \text{OH}^-$
2. Heyrovsky-стадия – электрохимическая десорбция с образованием H_2 : $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$
3. Tafel-стадия – химическое рекомбинирование двух адсорбированных H: $2\text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_2$

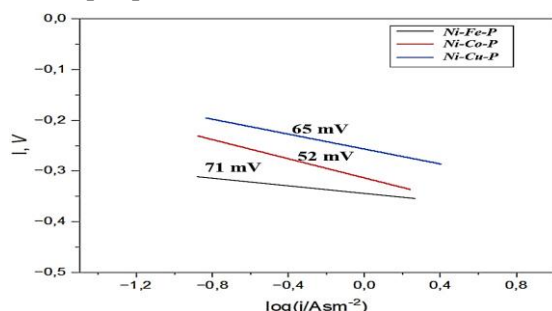


Рис. 3. Кривая Тафеля для биметаллофосфидов

Скорость общей реакции HER зависит от скорости самой медленной стадии, и характер Tafel-показателя (который следует дополнительно определить в ходе исследования) может указать на доминирующий путь.

Таким образом, экспериментально подтверждена активность Ni–Co–P в щелочной HER, с отчётливо выраженным снижением перенапряжения при увеличении концентрации KOH.

Это, наряду с возможными механизмами Volmer–Heyrovsky и участием синергетических эффектов между компонентами, позволяет утверждать, что исследуемый катализатор обладает значительным потенциалом для практического применения. Ni–Co–P: наиболее эффективный катализатор HER. Коэффициент наклона Tafel-плоскости составляет 52 мВ/dec, что указывает на быструю кинетику (Рис. 3). HER с участием механизмов Volmer–Heyrovsky.

Заключение. Таким образом, биметаллический фосфид Ni–Co–P, синтезированный гидротермальным методом, является перспективным электрокатализатором для процессов электролиза воды и может быть использован при разработке эффективных и экономически доступных материалов для получения экологически чистого водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang, Xinqiang; Wang, Bin; Chen, Yuanfu; Wang, Mengya; Wu, Qi; Srinivas, Katam; Yu, Bo; Zhang, Xiaojuan; Ma, Fei; Zhang, Wanli // Fe₂P nanoparticles embedded on Ni₂P nanosheets as highly efficient and stable bifunctional electrocatalysts for water splitting // Journal of Materials Science and Technology. -2022. p. 266 – 273.
2. Qi, Lei; Li, Ang; Wang, Mei; Zhang, Yin; Zhang, Kai; Li, Xinheng // Stable and Efficient Oxygen Evolution from Seawater Enabled by Graphene-Supported Sub-Nanometer Arrays of Transition Metal Phosphides // Advanced Materials Interfaces.2022. p.44
3. Cartagena, Santiago; Calderón, Jorge A. // High performance of electrochemically modified-polypropylene electrodes for alkaline water splitting // Electrochimica Acta.2022. vol. 407. Art.No: 139884.
4. Asim, Muhammad; Zhang, Shuguang; Wang, Yutong; Maryam, Bushra; Sajid, Muhammad; Shi, Chengxiang; Pan, Lun; Zhang, Xiangwen; Zou, Ji-Jun // Self-supporting NiCoP for hydrogen generation via hydrolysis of ammonia borane // Fuel 2022.vol. 318; Art.No: 123544.
5. Jiang, Jing; Li, Fengyan; Su, Hui; Gao, Yangqin; Li, Ning; Ge, Lei // Flower-like NiCo₂S₄/NiFeP/NF composite material as an effective electrocatalyst with high overall water splitting performance // Chinese Chemical Letters. 2022.
6. Kalaivani; Bharathi, Mohanbabu; Kannan; Senguttuvan; Sivakumar; Nithiyaprakash; Guo, Donghui // Preparation of bath temperature controlled NiFeP films for MEMS application // Solid State Communications. 2022.vol.347. Art.No: 114715
7. Liang Y. et al. Strongly coupled inorganic/nanocarbon hybrid materials for advanced electrocatalysis //Journal of the American Chemical Society. – 2013. – V. 135. – №. 6. – P. 2013-2036.
8. Temirov S. et al. Yorug'lik fotokatalitik faolligi yaxshilangan PANI/TiO₂ kompozitsiyasi //Science and Education. – 2022. – №. 12. – B. 335-341.
9. Mai S., González L. Molecular photochemistry: recent developments in theory //Angewandte Chemie International Edition. – 2020. – V. 59. – №. 39. – P. 16832-16846.

Рахимов Х.Ю., Негматова К.С., Негматов С.С., Сатторов А.Р. Теоретические и практические особенности различных эмульгирующих материалов и эмульсионных буровых растворов	224
Косимова М.Н. Технология получения разработанных композиционных материалов на основе местного сырья для крашения текстильных хлопчатобумажных материалов	226
Хаминов Б.Т. Вольфрам карбид кобальтти қаттиқ қотишма намуналарини зарбли абразив ейилишга бардошлигига ультрадисперс TiC кукуни микдорининг таъсирини аниқлаш	227
Анварова З.А., Султанов С.У. Разработка технологического процесса и режимов получения наполненных ацетатцеллюлозных композиций	228
Samadova L.Sh., Yakubov M.M., Yakubov O.M., Maksudxodjayeva M.S. “Olmaliq KMK” AJ rux zavodining texnogen chiqindisi bo‘lgan klinkerdan foydalanish samaradorligi	229
Abdullaeva Z.A., Jahonov F.H., Raximov X.N. Neft va gazni qayta ishlash sanoatida korroziyalanishni oldini oluvchi antikorroziya ingibitor olish	231
Талипов Н.Х., Каттаходжаев Дж.Ю. Исследование свойств гипсоалюмосиликатных композиционных вяжущих материалов	233
Анварова З.А. Разработка технологического процесса и режимов получения пленочных композиций из ди- и триацетатов целлюлозы	236
Худойбергенов Э.Х., Талипов Н.Х. Влияние твердого отхода содового завода на свойства гидроизоляционных отделочных материалов	237
Рахимов Х.Ю., Негматова К.С., Негматов С.С., Сатторов А.Р. Исследование и разработка состава композиционных эмульгаторов на основе местного сырья и отходов производств и изучение их физико-химических и технологических свойств	239
Бозоров Д., Хурсанов А.Х., Негматов Ж.Н., Негматова К.С., Икрамова М.Э., Курбанов У.М. Методике для определения физико-химических свойств и флотационной способности разработанных композиционных химических флотарегентов	241
Анварова З.А., Султанов С.У. Практические и экономические аспекты разработанных пленочных, волокнистых и ацетатцеллюлозных композиций в производстве товаров народного потребления	243
Рахимов Х.Ю., Негматова К.С., Негматов С.С., Сатторов А.Р. Разработка научно-методических и технологических принципов получения композиционных гидрофобизирующих эмульсионных материалов из местного сырья и отходов производств	244
Бозоров Д., Негматов Ж.Н., Хурсанов А.Х., Курбанов У.М., Негматова К.С., Икрамова М.Э. Методика и устройства для проведения флотационных процессов медно-молибденовых руд	245
Негматов С.С., Эрниева Н.Б., Хурсанов А.Х., Негматова К.С., Бозоров Д., Икрамова М.Э., Бозоров А.Н., Курбанов У.М., Раупова Д.Н. Исследование процесса извлечение благородных металлов при их цианирование и сорбции	246
Рахимов Х.Ю., Негматова К.С., Негматов С.С., Сатторов А.Р. Разработка технологии получения композиционных гидрофобизирующих эмульсионных материалов на основе местного сырья и отходов производств и получение нефтеэмульсионных буровых растворов	248
Эшкobilов О.Х., Чуллиев З.Ф. Способ регулирования азотного потенциала при газовом азотировании металлических изделий	250
Barakayev N.R., Kamolova M.X., Barakayev I.R. Mahalliy no‘xat navlari donining nutrient profili va funksional-texnologik xususiyatlarini qiyosiy baholash	253
Холбозорова Д.Э., Сайдуллаева К.А., Хушвактова У.А., Хамдамов Д.Х., Икрамова М.Э. Исследование извлечения алюминия в раствор в виде сульфата алюминия при фторидной обработке с использованием фторида аммония	255
Рашидова К.Х. Синтез и исследование электрокаталитической активности биметаллического фосфида Ni-Co-P	258
Эшкobilов О.Х., Чуллиев З.Ф. Регулируемые комбинированные технологии нитроокисирования стальных изделий	261