

ОДЕРЖАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ КАРБІДІВ МОЛІБДЕНУ ТА ВОЛЬФРАМУ З ДОПОВАНИМ ГЕТЕРОАТОМАМИ ВІДНОВЛЕНИМ ОКСИДОМ ГРАФЕНУ ЯК ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРІВ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ

Мазур Д. О., Куриць Я. І.

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ, 03028, Україна
mazur.denis.olegovich@gmail.com

Застосування електрокаталізаторів в електрохімічному виробництві водню дозволяє зменшити перенапругу та, як наслідок, енерговитрати. Вартість та обмеженість світових запасів платини, найбільш активного електрокаталізатору для реакції виділення водню (РВВ), обумовлюють необхідність пошуку та розроблення ефективних електрокаталізаторів РВВ, що не містять дорогі металів. Серед таких каталізаторів достатньо високими функціональними характеристиками у РВВ відзначаються, зокрема, карбіди, халькогеніди, фосфіди, нітриди та карбонітриди перехідних металів, а також композити на їхній основі.

В даній роботі шляхом високотемпературної обробки в інертній атмосфері композитів на основі полі-5-аміноіндолу, оксиду графену та різних гетерополікислот типу Кегіна було одержано гібридні електрокаталізатори РВВ, які уявляють собою допований гетероатомами азоту та фосфору відновлений оксид графену, вкритий наночастинками Mo_2C або WC – $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N},\text{P}-\text{C}$, $\text{WC}/\text{N},\text{P}-\text{C}$ та $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N}-\text{C}$ (із використанням, відповідно, 12-фосформолібденової, 12-фосфоровольфрамкової та 12-кремніймолібденової кислот). Методом рентгенівської дифракції підтверджено наявність фаз Mo_2C та WC в одержаних композитах, а зображення ТЕМ $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N},\text{P}-\text{C}$ композиту свідчить про рівномірний розподіл карбіду молібдену на графеновому носії. Методом РФС було підтверджено N, P допування графену.

В результаті проведених електрохімічних досліджень встановлено здатність композиту $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N},\text{P}-\text{C}$ виступати ефективним електрокаталізатором процесу виділення водню з води як у кислому, так і в лужному середовищах (табл.). Висока активність $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N},\text{P}-\text{C}$ у РВВ може бути пов'язана із спільною каталітичною дією активних центрів в композиті (Mo_2C , C/N_x , C/P_x тощо), що формуються під час його одержання шляхом піролізу. На користь такого припущення свідчать порівняння електрокаталітичних властивостей $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N},\text{P}-\text{C}$ у РВВ з встановленими для $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N}-\text{C}$ та $\text{WC}/\text{N},\text{P}-\text{C}$. Заміна Mo_2C на WC у $\text{WC}/\text{N},\text{P}-\text{C}$ та відсутність допування графенового матеріалу фосфором у $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N}-\text{C}$ очевидно є однією з причин значно нижчої активності таких композитів у РВВ, порівняно з встановленою для $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N},\text{P}-\text{C}$ (табл.).

Таблиця. Основні параметри РВВ (Тафелівський нахил – b ; струм обміну – j_0 ; перенапруга при $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ – η_{10} ; потенціал початку виділення водню – E_{onset}) для одержаних електрокаталізаторів

Каталізатор	Електроліт	b , мВ/порядок	j_0 , A/cm^2	η_{10} , мВ	E_{onset} , мВ відн. RHE
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{N},\text{P}-\text{C}$	0,5M H_2SO_4 (pH 0)	60	5,4E-6	195	-147
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{N}-\text{C}$		92	1,7E-6	347	-233
$\text{WC}/\text{N},\text{P}-\text{C}$		89	8,8E-7	361	-250
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{N},\text{P}-\text{C}$	1M NaOH (pH 14)	57	1,0E-1	119	-21
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{N}-\text{C}$		80	8,6E-3	254	-137
$\text{WC}/\text{N},\text{P}-\text{C}$		89	4,4E-3	308	-163