

УДК 544.653.3

НАНОКОМПОЗИТ ГРАФЕН-ФОСФОРЕНОВЫХ СТРУКТУР С ФОСФИДОМ КОБАЛЬТА – ЭФФЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОР ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В КИСЛОЙ СРЕДЕ

© 2024 г. В. К. Кочергин^{a, *}, Р. А. Манжос^a, Е. Н. Кабачков^{a, c},
И. И. Ходос^b, А. Г. Кривенко^a

^aФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^bИнститут проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,
ул. Академика Осипяна, 6, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^cИнститут физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна РАН,
ул. Академика Осипяна, 2, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: kochergin@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 08.09.2023 г.

После доработки 22.11.2023 г.

Принята к публикации 05.12.2023 г.

Одними из наиболее перспективных электрокатализаторов реакции выделения водорода с точки зрения соотношения активности, стоимости и долговечности являются материалы, содержащие наночастицы фосфида кобальта. В работе представлен простой и эффективный подход для получения нанокompозита графен-фосфореновых структур, декорированных наночастицами CoP с размерами 2–5 нм. Нанокompозит был получен путем электрохимического расщепления черного фосфора с последующим сольватермальным синтезом, осуществленным в присутствии допированных атомами азота малослойных графеновых структур в растворе, содержащем ионы Co^{2+} . Установлено, что полученный электрокатализатор демонстрирует высокую активность и стабильность в реакции выделения водорода в кислой среде. Для достижения плотности тока 10 mA cm^{-2} требуется перенапряжение $\sim 220 \text{ mV}$, при этом наклон Тафеля составляет $\sim 63 \text{ mV dec}^{-1}$. Сделано предположение, что такой результат обусловлен как синергетическим эффектом взаимодействия между графеновыми и фосфореновыми структурами, так и электрокаталитической активностью наноразмерных частиц CoP, присутствующих на краевых участках фосфореновых структур.

Ключевые слова: фосфорен, малослойные графеновые структуры, реакция выделения водорода, фосфиды кобальта, электрокатализ

DOI: 10.31857/S0424857024060025, EDN: PVETUY

NANOCOMPOSITE OF GRAPHENE-PHOSPHORENE STRUCTURES WITH COBALT PHOSPHIDE AS EFFECTIVE ELECTROCATALYST FOR HYDROGEN EVOLUTION REACTION IN ACIDIC MEDIUM

© 2024 V. K. Kochergin^{a, *}, R. A. Manzhos^a, E. N. Kabachkov^{a, c},
I. I. Khodos^b, and A. G. Krivenko^a

^aFederal Research Center of Problem of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Acad. Semenov Ave. 1, 142432 Chernogolovka, Russia

^bInstitute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, Russian Academy of Sciences,
6 Academician Osipyan Str., 142432 Chernogolovka, Russia

^cInstitute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences,
2 Academician Osipyan Str., 142432 Chernogolovka, Russia

*e-mail: kochergin@icp.ac.ru

Materials containing cobalt phosphide nanoparticles are among the most promising electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in terms of the ratio of activity, cost and durability. This work presents a simple and effective approach for obtaining a nanocomposite of graphene-phosphorene structures decorated with CoP nanoparticles 2–5 nm in size. The nanocomposite was obtained by electrochemical exfoliation of black phosphorus followed by solvothermal synthesis carried out in the presence of few-layer graphene structures doped with nitrogen atoms in a solution containing Co^{2+} ions. It has been established that the obtained electrocatalyst demonstrates high activity and stability towards hydrogen evolution reaction in an acidic medium. In order to achieve a current density of 10 mA cm^{-2} , an overpotential of $\sim 220 \text{ mV}$ is required, while the Tafel slope is $\sim 63 \text{ mV dec}^{-1}$. It has been suggested that this result is due to both the synergistic effect of the interaction between graphene and phosphorene structures and the electrocatalytic activity of nanosized CoP particles present at the edges of phosphorene structures.

Keywords: phosphorene, few-layer graphene structures, hydrogen evolution reaction, cobalt phosphides, electrocatalysis

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для производства энергии в основном используют традиционные ископаемые виды топлива, чрезмерное потребление которых приводит к загрязнению окружающей среды и истощению запасов сырья. Возникшие экологические проблемы и растущие потребности в энергии придают особое значение разработке устойчивых и экологически нейтральных технологий преобразования и хранения энергии [1–3]. Переход к водородной энергетике рассматривается одним из вариантов решения этой задачи [4]. Водород считается перспективным “зеленым” топливом, так как при его сгорании отсутствуют вредные выбросы, а количество сырья для его получения практически не ограничено. Существует три основных способа получения H_2 : паровая конверсия метана или природного газа, газификация угля и электролиз воды [5]. В первых двух случаях используются ископаемые виды топлива, а в процессе получения водорода выделяется большое количество вредных для окружающей среды побочных продуктов. В третьем случае источником водорода является вода, а продуктами этого процесса — только H_2 и O_2 , которые образуются в реакциях выделения водорода (РВВ) и кислорода соответственно. Однако развертывание крупномасштабного производства водорода путем электролиза воды сильно затруднено из-за проблем, связанных с электрокатализаторами РВВ [6, 7]. В качестве катализаторов РВВ, как правило, используют материалы на основе наночастиц Pt и металлов платиновой группы [8, 9] из-за их высокой каталитической активности [10]. Тем не менее такие факторы, как высокая стоимость, ограниченность ресурсов и недостаточная стабильность сдерживают применение таких катализаторов и, как следствие, ограничивают объемы производства водорода путем электролиза воды [11, 12]. Таким образом, задача разработки катализаторов нового поколения с более низкой стоимо-

стью и более высокой активностью, чем у катализаторов на основе Pt [13, 14], остается актуальной.

Среди большого разнообразия разрабатываемых электрокатализаторов РВВ одними из наиболее перспективных материалов с точки зрения соотношения активности и стоимости являются фосфиды переходных металлов, среди которых наибольшие надежды связывают с наноматериалами на основе фосфидов кобальта [15–17]. В последнее время были затрачены большие усилия по совершенствованию их электрокаталитических параметров в РВВ, в частности увеличению проводимости и величины электрохимически активной поверхности (ЭХАП) путем введения в состав композитов составляющих, препятствующих агрегации наночастиц фосфидов переходных металлов [18, 19]. Необходимо отметить, что во многих случаях при получении фосфидов кобальта используют растворы, содержащие гипофосфит-ионы, которые в процессе синтеза так или иначе приводят к образованию высокотоксичного фосфина [20]. Для устранения этого нежелательного явления в качестве прекурсора CoP может быть употребим черный фосфор (ЧФ) [21], который нетоксичен и является наиболее термодинамически стабильной модификацией фосфора. С точки зрения структуры, ЧФ является слоистым материалом, где каждый слой представляет собой “гофрированный” лист, состоящий из двухслойных шестичленных колец, которые за счет sp^3 -гибридизации выглядят в вертикальной проекции как сотовые графеноподобные структуры, которые в кристалле ЧФ удерживаются за счет слабых ван-дер-ваальсовых сил. В обзорах [22, 23] подробно описываются разнообразные методы получения отдельных листов ЧФ, называемых по аналогии с графеном — фосфореном, среди которых наибольшее внимание уделяется их синтезу путем ультразвукового (УЗ) и электрохимического расщепления ЧФ. В работе [24] электрохимически расщепленный черный

фосфор (ЭРЧФ) изучался как потенциальный электрокатализатор различных реакций, в том числе реакции выделения водорода. Однако было выявлено, что в чистом виде ЭРЧФ проявляет слишком слабую каталитическую активность вследствие низкой адсорбционной способности ключевых интермедиатов РВВ, что практически полностью исключает перспективы его практического применения. В качестве методов решения данной проблемы рассматривается насыщение поверхности ЭРЧФ различными функциональными группами, а также декорирование поверхности ЭРЧФ каталитически активными наночастицами, например атомами металлов, а также их оксидами, фосфидами и др. Важно отметить и положительную сторону ЭРЧФ, препятствующего агломерации наночастиц фосфидов кобальта на его поверхности, что приводит к росту ЭХАП катализатора и, следовательно, увеличивает производительность электролизера. При этом главным и, по-видимому, критическим недостатком электродных материалов на основе ЭРЧФ, декорированных СоР, является их низкая электронная проводимость и стабильность [25, 26]. Наилучшим вариантом элиминирования негативных свойств ЭРЧФ и фосфидов кобальта является их использование в составе композитов с малослойными графеновыми структурами (МГС), которые обладают низкой стоимостью, большой величиной удельной поверхности, высокой электро- и теплопроводностью, прочностью и пр. [27]. Более того, использование МГС, допированных атомами азота (N-МГС), считается эффективным способом перераспределения плотности заряда в материале, что способствует улучшению адсорбционной способности ключевых интермедиатов РВВ. В работе [28] было показано, что сочетание ЭРЧФ и N-МГС привело к повышению активности и стабильности композитного катализатора.

В настоящей работе представлен простой и эффективный метод синтеза нанокompозита малослойных графеновых и фосфореновых структур, декорированных наночастицами фосфида кобальта СоР. Исследована его электрокаталитическая активность и стабильность в реакции выделения водорода в кислой среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Из красного фосфора по методике, описанной ранее в [29], был получен порошок черного фосфора. Далее путем его прессования были изготовлены ЧФ-электроды. Электрохимическое расщепление ЧФ проводили в 3-электродной ячейке объемом 10 мл в деаэрированном рас-

творе 0.025 М Bu_4NPF_6 в ДМФА при напряжении -7 В в течение 10 мин. В качестве вспомогательного электрода выступал графитовый стержень, а электродом сравнения был Ag/AgCl (нас. KCl) электрод. По окончании эксперимента суспензию подвергали УЗ-воздействию в течение 3 мин. Далее осадок суспензии на трековой мембране промывали 4–5 раз абсолютным этиловым спиртом и сушили при температуре 60°C в течение 6 ч под вакуумом, получая порошок ЭРЧФ. Метод одностадийного плазмoeлектрохимического получения порошка N-МГС и подробное описание экспериментальной установки приведены в [30, 31]. Затем 5 мг N-МГС и 5 мг ЭРЧФ добавляли в деаэрированный раствор 0.0015 М CoCl_2 в ДМФА, подвергали мягкому УЗ-воздействию и помещали на 3 ч в автоклав при температуре 165°C . После охлаждения автоклава суспензию отделяли от следов электролита описанным выше способом. Полученный таким образом порошок будем в дальнейшем обозначать как СоР/ЭРЧФ/N-МГС. Также был проведен сольвотермальный синтез без добавления N-МГС к реакционной смеси и получен образец электрохимически расщепленного черного фосфора, декорированного фосфидом кобальта (СоР/ЭРЧФ).

Образцы для исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) готовили путем покапельного нанесения суспензии СоР/ЭРЧФ/N-МГС, предварительно обработанной в ультразвуковой ванне, на кремниевую подложку с последующим высушиванием при комнатной температуре в атмосфере воздуха. Электронные микрофотографии исследуемых образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе Zeiss SUPRA 25 (Carl Zeiss, Германия). РФЭ-спектры получали с помощью Specs RHOIBOS150 MCD (Specs, Германия) с использованием MgK_α -излучения (1253.6 эВ). Давление в рабочей камере спектрометра не превышало 4×10^{-8} Па. Исследованная площадь составляла 300–700 μm^2 , а информационная глубина — 1–2 нм. Электронномикроскопические изображения высокого разрешения были получены при помощи просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-2100 (JEOL, Япония). Ускоряющее напряжение источника составляло 200 кВ. Рентгенофазовый анализ (РФА) был проведен с использованием дифрактометра Aeris (Malvern PANalytical B.V., Нидерланды) с CuK_α -излучением ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

Электрокаталитическую активность исследуемых образцов в реакции выделения водорода оценивали методом вольтамперометрии

с линейной разверткой потенциала. Измерения проводили в стандартной трехэлектродной ячейке на установке с вращающимся дисковым электродом RRDE–3A (ALS Co., Ltd, Япония) с использованием потенциостата Elins P–20X (Elins, Россия) в насыщенном Ag растворе 0.5 М H_2SO_4 со скоростью развертки потенциала $\nu = 10$ мВ/с. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую фольгу площадью ~ 2 см², в качестве электрода сравнения – Ag/AgCl (нас. KCl) электрод. Все значения потенциалов (E) были пересчитаны в соответствии с уравнением $E_{(\text{о.в.э.})} = E_{(\text{Ag/AgCl})} + 0.198 + 0.059 \text{ pH}$ и приведены в шкале обратимого водородного электрода (**о.в.э.**). Рабочий электрод готовили следующим образом: 2 мг катализатора, 0.8 мл этанола, 0.1 мл деионизированной H_2O и 0.1 мл полимера Nafion (1 мас. %) смешивали путем обработки ультразвуком в течение 15 мин для образования гомогенной суспензии. Затем 6 мкл полученной суспензии наносили на стеклоуглеродный дисковый электрод диаметром 3 мм и сушили при комнатной температуре. Загрузка катализатора во всех случаях была одинакова и составляла 170 мкг/см². Наклоны тафелевских кривых были найдены в соответствии с уравнением:

$$\eta = a + b \lg j,$$

где η – перенапряжение, a – постоянная Тафеля, b – значение наклона Тафеля, j – плотность тока. Стабильность катализаторов исследовали методом ускоренного теста на долговечность, который проводили с помощью циклирования потенциала со скоростью сканирования 50 мВ/с в области E от 200 до –300 мВ в насыщенном Ag растворе 0.5 М H_2SO_4 . Вольт-амперные кривые регистрировались до и после 500 циклов сканирования. Все электрохимические измерения проводились при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена рентгенограмма нанокompозита CoP/ЭРЧФ/N-МГС, а также литературные данные для CoP, ЧФ и графита. Согласно карте PDF № 00-056-0159, пик при $\sim 26.5^\circ$ относится к дифракционному сигналу кристалла графита, соответствует плоскости (002). Это указывает на образование малослойных графеновых структур [32]. Наличие пиков при углах 31.6° , 46.3° , 48.3° и 52.4° , соответствующих плоскостям (011), (112), (211), и (103), согласно карте PDF № 01-089-2598, свидетельствует об образовании фазы CoP в составе нанокompозита. В то же время, согласно карте PDF № 01-089-2598, четко определяемые пики при углах 16.9° , 35.0° и 56.3° соответствуют пло-

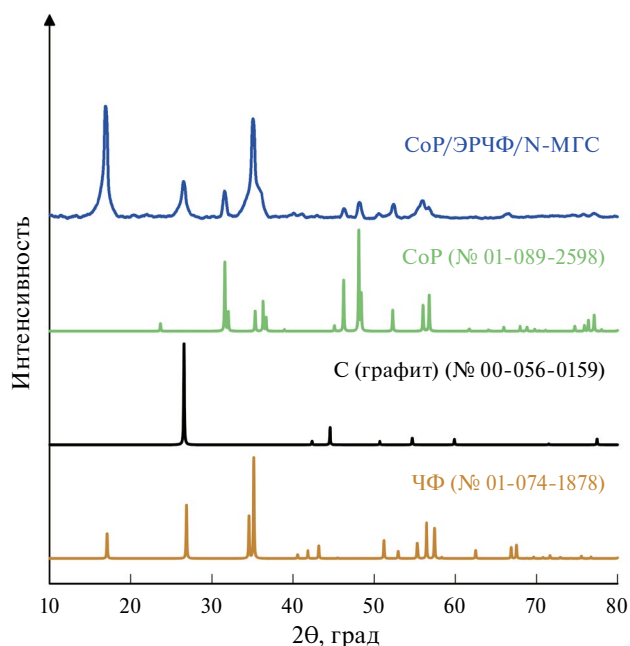


Рис. 1. Рентгенограмма нанокompозита CoP/ЭРЧФ/N-МГС, а также литературные данные для CoP, ЧФ и графита, согласно PDF картам № 01-089-2598, № 01-074-1878 и № 00-056-0159 соответственно.

скостям (002), (111) и (016) фазы ЧФ. Таким образом, результаты РФА указывают на получение нанокompозита, состоящего из графен-фосфореновых структур и частиц фосфида кобальта CoP.

Детальное исследование морфологии поверхности полученного нанокompозита было проведено путем анализа СЭМ- и ПЭМ-изображений (рис. 2). Было выявлено, что образец представляет собой совокупность типичных малослойных графеновых и фосфореновых структур с латеральными размерами 0.5–5 мкм и толщиной 2–7 нм. Доказательством наличия графеновых и фосфореновых структур служат существенно различающиеся величины межплоскостных расстояний 0.34 нм и 0.52 нм (см. рис. 2б), полученные для различных элементов поверхности композита, которые с очевидностью можно отнести к межплоскостным расстояниям в графите и черном фосфоре соответственно. При этом следует отметить, что фосфореновые структуры покрыты нанокристаллическими частицами сферической формы с размерами 2–5 нм, что можно увидеть на приведенном ПЭМ-изображении (рис. 2в). В согласии с литературными данными, механизм образования CoP на поверхности фосфореновых структур можно описать следующим образом. При расщеплении ЧФ на краевых участках фосфорена формируется большое количество дефектов, что приводит к тому, что атомы фосфора имеют меньшее координационное число,

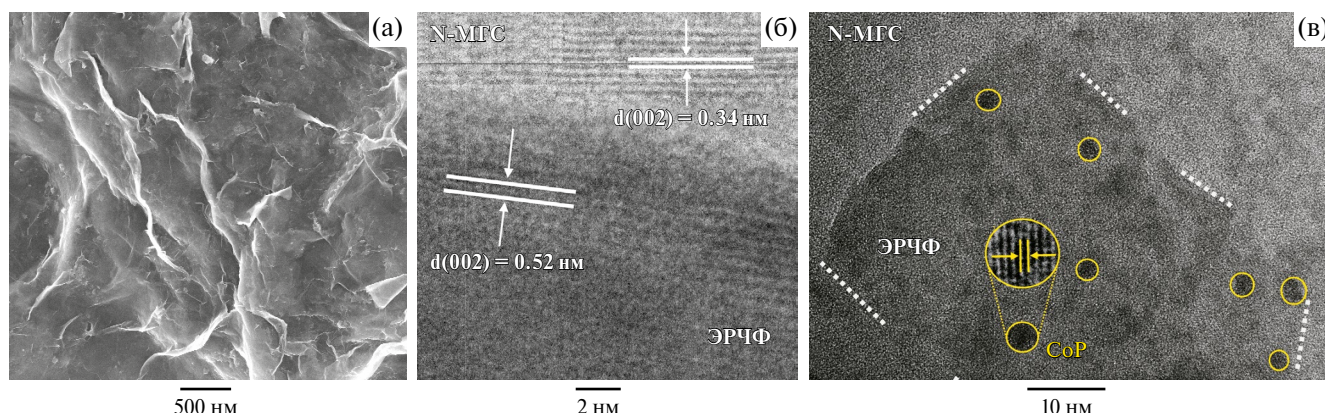


Рис. 2. СЭМ- (а) и ПЭМ- (б, в) изображения нанокompозита CoP/ЭРЧФ/N-МГС.

большее количество неподделенных электронов и, соответственно, более высокую восстановительную способность [33]. Вследствие этого на дефектных позициях ионы Co могут восстанавливаться с образованием фосфидов [34].

РФЭ-спектры высокого разрешения Co 2*p* и P 2*p* приведены на рис. 3а и 3б соответственно. Деконволюция спектра Co 2*p* свидетельствует о наличии двух дублетов, относящихся к Co 2*p*_{3/2} и Co 2*p*_{1/2}, соответственно, а также сателлитных пиков при 786.3 и 803.4 эВ (рис. 3а). На основании литературных данных можно заключить, что пики при 780.4 эВ и 795.7 эВ обусловлены основными фотоэлектронными откликами ионов Co³⁺, а пики при 781.8 эВ и 797.6 эВ — ионами Co²⁺ [35, 36]. РФЭ-спектр высокого разрешения P 2*p* содержит три пика при 129.5, 130.4 и 133.1 эВ, которые можно отнести к P 2*p*_{3/2}, P 2*p*_{1/2}, а также

к окисленным формам P, образовавшимся на поверхности нанокompозита из-за его контакта с воздухом [37], соответственно. Важно отметить, что N-МГС в первую очередь использовались для того, чтобы повысить стабильность итогового катализатора. Образование N-МГС с существенным уровнем допирования атомами азота при плазмо-электрохимическом способе синтеза было ранее показано в [32]. Помимо повышения стабильности итогового катализатора, согласно [28], в графен-фосфореновых структурах фосфореновые структуры выступают акцептором, а N-МГС — донором электронов. То есть ЭРЧФ притягивает электроны от N-МГС, создавая отрицательный заряд поверхности ЭРЧФ, а также положительный заряд поверхности N-МГС. С этими заключениями также согласуется ранее сделанный вывод об образовании CoP при взаимодействии

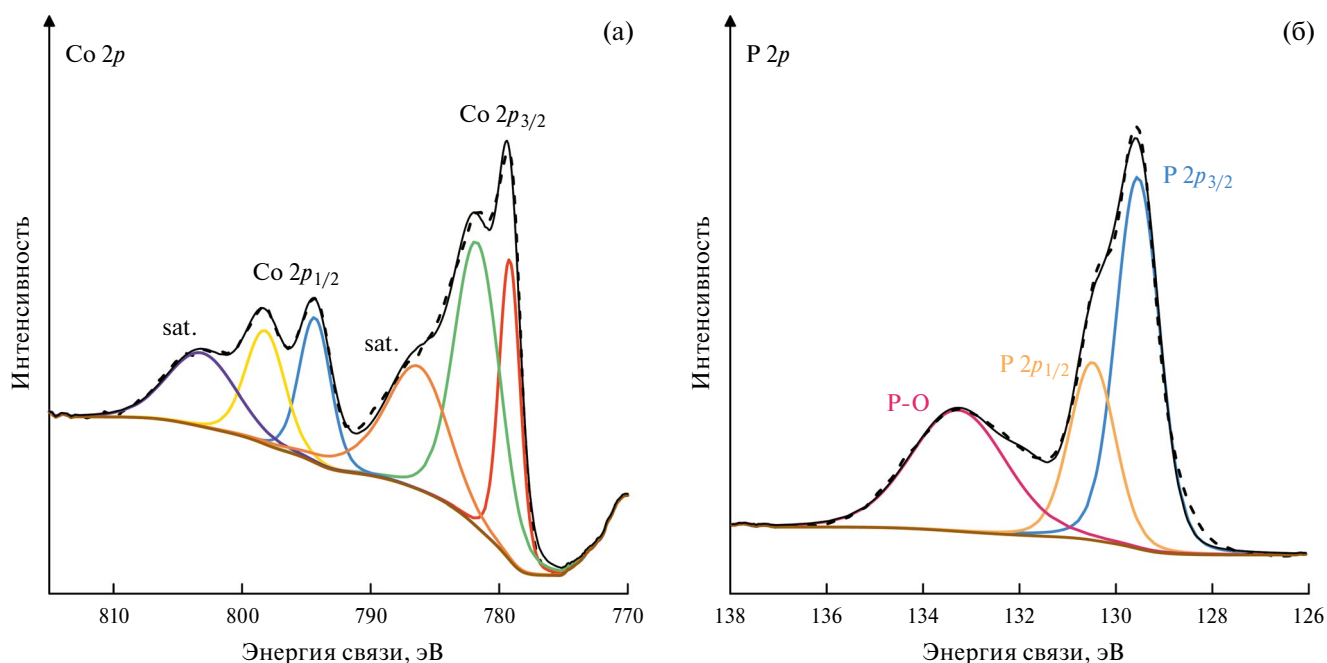


Рис. 3. Co 2*p* (а) и P 2*p* (б) РФЭ-спектры высокого разрешения нанокompозита CoP/ЭРЧФ/N-МГС.

ионов Co с отрицательно-заряженной поверхностью ЭРЧФ. Пик $P\ 2p_{3/2}$ может быть отнесен к P в фосфиде [38], так как находится при более низкой энергии связи, чем в элементарном P (130.2 эВ) [39, 40], при этом пик Co $2p_{3/2}$ при 780.4 эВ имеет положительное смещение в сравнении с положением пика, характерного для металлического кобальта (778.1 эВ) [39, 41], и может быть отнесен к энергии связи кобальта в фосфиде. Эти результаты свидетельствуют об образовании фосфида кобальта CoP на поверхности ЭРЧФ.

Электрокаталитическую активность исследуемых катализаторов в РВВ исследовали в насыщенном Ag растворе 0.5 М H_2SO_4 . На рис. 4а приведены вольт-амперные зависимости для CoP/ЭРЧФ/N-МГС наряду с ЭРЧФ и CoP/ЭРЧФ. Как видно из рис. 4а, при плотности тока 10 мА см^{-2} электрод с нанесенным наноккомпозитом CoP/ЭРЧФ/N-МГС демонстрирует гораздо меньшее перенапряжение выделения водорода (~220 мВ), чем другие рассматриваемые образцы (~1050 мВ для ЭРЧФ и ~400 мВ для CoP/ЭРЧФ). Как можно было ожидать, согласно [24], ЭРЧФ проявляет наименьшую каталитическую активность, а при декорировании фосфореновых структур фосфидом кобальта перенапряжение реакции выделения водорода существенно уменьшается (рис. 4а). Еще большего увеличения каталитической активности удастся достичь за счет добавления в состав катализатора допиро-

ванных азотом малослойных графеновых структур. Значение перенапряжения, характерное для CoP/ЭРЧФ/N-МГС, оказывается близким к значениям, приведенным для ряда катализаторов РВВ на основе фосфидов кобальта в кислой среде [33, 42–45]. Также на лучшие электрокаталитические характеристики CoP/ЭРЧФ/N-МГС по сравнению с CoP/ЭРЧФ и ЭРЧФ указывают наклоны зависимостей Тафеля (рис. 4б), которые составляют ~63 мВ дек⁻¹, ~109 мВ дек⁻¹ и ~188 мВ дек⁻¹ для CoP/ЭРЧФ/N-МГС, CoP/ЭРЧФ и ЭРЧФ соответственно. Меньшее значение наклона Тафеля предполагает более быструю кинетику РВВ [46].

Важной характеристикой любого катализатора также является его стабильность. Вольт-амперные зависимости для CoP/ЭРЧФ/N-МГС, зарегистрированные до и после 500 циклов ускоренного теста на долговечность, приведены на рис. 5. После 500 циклов сканирования потенциала в интервале от 200 до –300 мВ наблюдается увеличение перенапряжения РВВ лишь на ~15 мВ, что может указывать на приемлемую стабильность катализатора в кислой среде.

Полученный результат можно объяснить синергетическим эффектом взаимодействия графеновых и фосфореновых структур, а также присутствием на поверхности последних наноразмерных частиц фосфида кобальта CoP. Присутствие графеновых структур в композите не только повышает его стабильность и долговечность, но также,

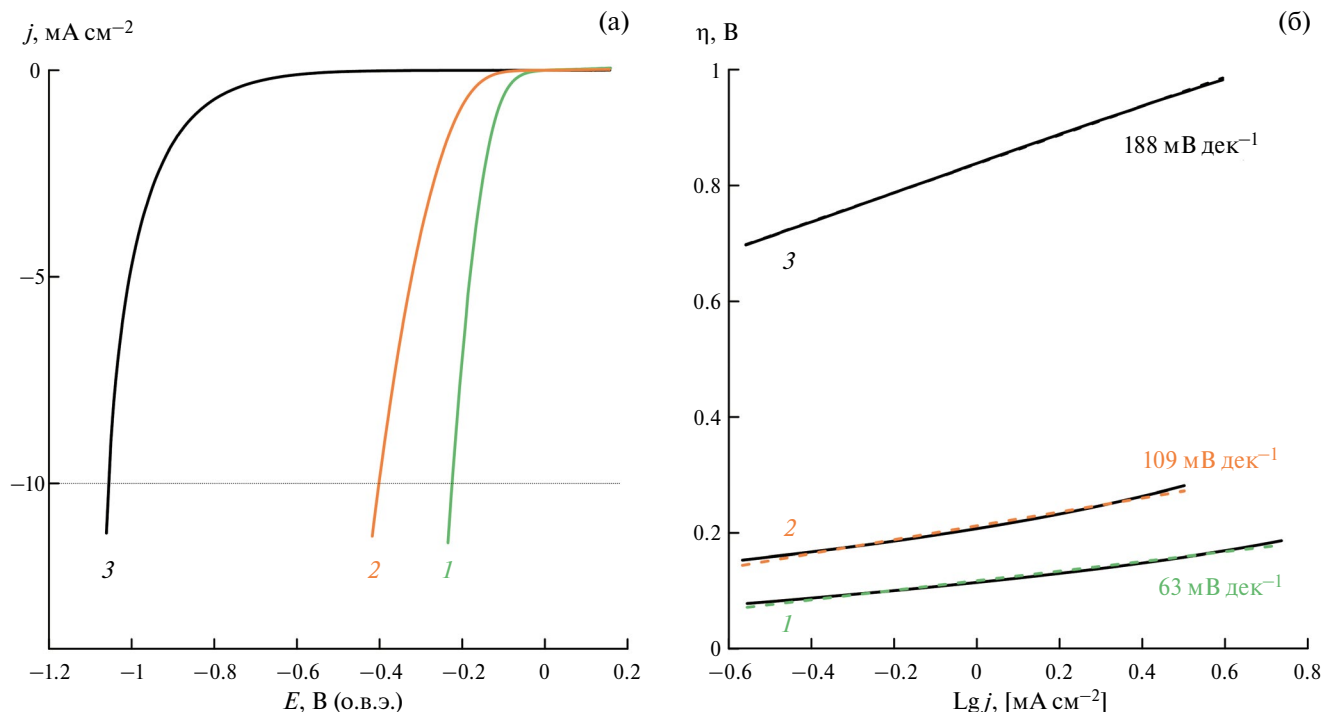


Рис. 4. Вольт-амперные кривые для CoP/ЭРЧФ/N-МГС (1), CoP/ЭРЧФ (2), ЭРЧФ (3) измеренные в насыщенном Ag растворе 0.5 М H_2SO_4 при $\nu = 10\text{ мВ/с}$ (а); соответствующие зависимости Тафеля для CoP/ЭРЧФ/N-МГС (1), CoP/ЭРЧФ (2), ЭРЧФ (3) (б).

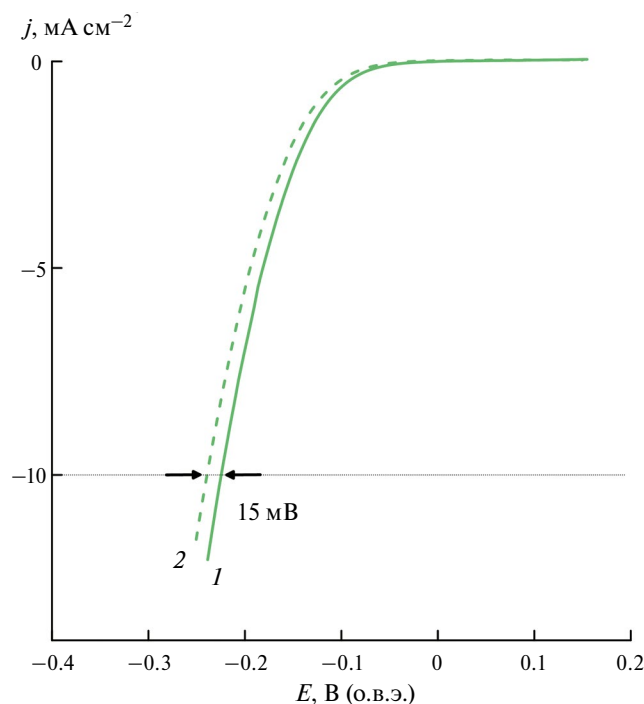


Рис. 5. Вольт-амперные кривые для нанокompозита CoP/ЭРЧФ/N-МГС, зарегистрированные до (1) и после 500 циклов (2) сканирования потенциала.

по-видимому, увеличивает и электропроводность материала. В дополнение к этому допирование МГС атомами азота вызывает локальное повышение электронной плотности вблизи атомов допанта [32] и приводит к появлению активных центров РВВ, что в совокупности обуславливает высокую эффективность полученного катализатора в РВВ. Кроме того, предполагается, что комбинация графеновых и фосфореновых структур препятствует агрегации наночастиц CoP, что приводит к увеличению ЭХАП катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые предложен простой и эффективный метод получения нанокompозита, представляющего собой конгломерат допированных азотом графеновых и фосфореновых структур с латеральными размерами в несколько мкм и толщиной 2–7 нм, причем поверхность последних покрыта наноразмерными (2–5 нм) частицами фосфида кобальта CoP. Установлено, что наличие графеновых структур в композите не только улучшает его ресурсные характеристики, но также приводит к повышению активности полученного катализатора в РВВ. Электродные материалы на основе нанокompозита обладают приемлемой долговременной стабильностью и высокой каталитической активностью в реакции выделения водорода в кислой среде, которая характеризуется малым

перенапряжением (~220 мВ при плотности тока 10 мА см⁻²) и наклоном Тафеля ~63 мВ дек⁻¹. Результаты работы могут способствовать дальнейшей разработке и усовершенствованию электрокатализаторов РВВ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по темам Государственного задания АААА-А19-119061890019-5 (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) и 075-00355-21-00 (ИПТМ РАН) с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН и Научного центра РАН в Черноголовке ФГБУН ИФТТ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Huangfu, Z., Hu, H., Xie, N., Zhu, Y.-Q., Chen, H., and Wang, Y., The Heterogeneous Influence of Economic Growth on Environmental Pollution: Evidence from Municipal Data of China, *Pet. Sci.*, 2020, vol. 17, p. 1180. <https://doi.org/10.1007/s12182-020-00459-5>
- Tian, L., Li, Z., Wang, P., Zhai, X., Wang, X., and Li, T., Carbon Quantum Dots for Advanced Electrocatalysis, *J. Energy Chem.*, 2021, vol. 55, p. 279. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.06.057>
- Do, M.N., Berezina, N.M., Bazanov, M.I., Gyseinov, S.S., Berezin, M.M., and Koifman, O.I., Electrochemical Behavior of a Number of Bispyridyl-Substituted Porphyrins and Their Electrocatalytic Activity in Molecular Oxygen Reduction Reaction, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2016, vol. 20, p. 615. <https://doi.org/10.1142/S1088424616500437>
- Sazali, N., Emerging Technologies by Hydrogen: A Review, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, p. 18753. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.021>
- Zou, X. and Zhang, Y., Noble Metal-Free Hydrogen Evolution Catalysts for Water Splitting, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, vol. 44, p. 5148. <https://doi.org/10.1039/C4CS00448E>
- Popczun, E.J., McKone, J.R., Read, C.G., Biacchi, A.J., Wiltrout, A.M., Lewis, N.S., and Schaak, R.E., Nanostructured Nickel Phosphide as an Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, vol. 135, p. 9267. <https://doi.org/10.1021/ja403440e>
- Li, Y., Sun, Y., Qin, Y., Zhang, W., Wang, L., Luo, M., Yang, H., and Guo, S., Recent Advances on Water-Splitting Electrocatalysis Mediated by Noble-Metal-Based Nanostructured Materials, *Adv. Energy Mater.*, 2020, vol. 10, p. 1903120. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903120>
- Ruqia, B. and Choi, S., Catalytic Surface Specificity on Pt and Pt–Ni(OH)₂ Electrodes for the Hydrogen Evo-

- lution Reaction in Alkaline Electrolytes and Their Nanoscaled Electrocatalysts, *ChemSusChem*, 2018, vol. 11, p. 2643.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201800781>
9. Liao, F., Jiang, B., Shen, W., Chen, Y., Li, Y., Shen, Y., Yin, K., and Shao, M., Ir-Au Bimetallic Nanoparticle Modified Silicon Nanowires with Ultralow Content of Ir for Hydrogen Evolution Reaction, *ChemCatChem*, 2019, vol. 11, p. 2126.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201900241>
 10. Ma, F., Xu, C., Lyu, F., Song, B., Sun, S., Li, Y.Y., Lu, J., and Zhen, L., Construction of FeP Hollow Nanoparticles Densely Encapsulated in Carbon Nanosheet Frameworks for Efficient and Durable Electrocatalytic Hydrogen Production, *Adv. Sci.*, 2019, vol. 6, p. 1801490.
<https://doi.org/10.1002/advs.201801490>
 11. Kakati, N., Maiti, J., Lee, S.H., Jee, S.H., Viswanathan, B., and Yoon, Y.S., Anode Catalysts for Direct Methanol Fuel Cells in Acidic Media: Do We Have Any Alternative for Pt or Pt–Ru? *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, p. 12397.
<https://doi.org/10.1021/cr400389f>
 12. Antolini, E., Palladium in Fuel Cell Catalysis, *Energy Environ. Sci.*, 2009, vol. 2, p. 915.
<https://doi.org/10.1039/b820837a>
 13. Faber, M.S. and Jin, S., Earth-Abundant Inorganic Electrocatalysts and Their Nanostructures for Energy Conversion Applications, *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, p. 3519.
<https://doi.org/10.1039/C4EE01760A>
 14. Zeng, M. and Li, Y., Recent Advances in Heterogeneous Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 14942.
<https://doi.org/10.1039/C5TA02974K>
 15. Liu, Q., Tian, J., Cui, W., Jiang, P., Cheng, N., Asiri, A.M., and Sun, X., Carbon Nanotubes Decorated with CoP Nanocrystals: A Highly Active Non-Noble-Metal Nanohybrid Electrocatalyst for Hydrogen Evolution, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, vol. 53, p. 6710.
<https://doi.org/10.1002/anie.201404161>
 16. Yu, S.H. and Chua, D.H.C., Toward High-Performance and Low-Cost Hydrogen Evolution Reaction Electrocatalysts: Nanostructuring Cobalt Phosphide (CoP) Particles on Carbon Fiber Paper, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, p. 14777.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b02755>
 17. Yan, L., Cao, L., Dai, P., Gu, X., Liu, D., Li, L., Wang, Y., and Zhao, X., Metal-Organic Frameworks Derived Nanotube of Nickel-Cobalt Bimetal Phosphides as Highly Efficient Electrocatalysts for Overall Water Splitting, *Adv. Funct. Mater.*, 2017, vol. 27, p. 1703455.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201703455>
 18. Yu, D., Ilango, P.R., Han, S., Ye, M., Hu, Y., Li, L., and Peng, S., Metal-Organic Framework Derived Co@NC/CNT Hybrid as a Multifunctional Electrocatalyst for Hydrogen and Oxygen Evolution Reaction and Oxygen Reduction Reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, p. 32054.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.149>
 19. Lu, M., Li, L., Chen, D., Li, J., Klyui, N.I., and Han, W., MOF-Derived Nitrogen-Doped CoO@CoP Arrays as Bifunctional Electrocatalysts for Efficient Overall Water Splitting, *Electrochim. Acta*, 2020, vol. 330, p. 135210.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135210>
 20. Sun, T., Dong, J., Huang, Y., Ran, W., Chen, J., and Xu, L., Highly Active and Stable Electrocatalyst of Ni₂P Nanoparticles Supported on 3D Ordered Macro-/Mesoporous Co–N-Doped Carbon for Acidic Hydrogen Evolution Reaction, *J. Mater. Chem. A*, 2018, vol. 6, p. 12751.
<https://doi.org/10.1039/C8TA03672A>
 21. Yang, S., Zhang, K., Ricciardulli, A.G., Zhang, P., Liao, Z., Lohe, M.R., Zschech, E., Blom, P.W.M., Pisula, W., Müllen, K., and Feng, X., A Rational Delamination Strategy towards Defect-Free, High-Mobility, Few-Layered Black Phosphorus Flakes, *Angew. Chem.*, 2018, vol. 130, p. 4767.
<https://doi.org/10.1002/ange.201801265>
 22. Cheng, J., Gao, L., Li, T., Mei, S., Wang, C., Wen, B., Huang, W., Li, C., Zheng, G., Wang, H., and Zhang, H., Two-dimensional black phosphorus nanomaterials: emerging advances in electrochemical energy storage science, *Nano-Micro Lett.*, 2020, vol. 12, p. 1.
<https://doi.org/10.1007/s40820-020-00510-5>
 23. Baboukani, A.R., Khakpour, I., Drozd, V., and Wang, C., Liquid-Based Exfoliation of Black Phosphorus into Phosphorene and Its Application for Energy Storage Devices, *Small Struct.*, 2021, vol. 2, p. 2000148.
<https://doi.org/10.1002/sstr.202000148>
 24. Liu, H., Hu, K., Yan, D., Chen, R., Zou, Y., Liu, H., and Wang, S., Recent advances on black phosphorus for energy storage, catalysis, and sensor applications, *Adv. Mater.*, 2018, vol. 30, p. 1800295.
<https://doi.org/10.1002/adma.201800295>
 25. Mei, J., Liao, T., and Sun, Z., Opportunities and Challenges of Black Phosphorus for Electrocatalysis and Rechargeable Batteries, *Adv. Sustain. Syst.*, 2022, vol. 6, p. 2200301.
<https://doi.org/10.1002/adsu.202200301>
 26. Gao, W., Zhou, Y., Wu, X., Shen, Q., Ye, J., and Zou, Z., State-of-the-Art Progress in Diverse Black Phosphorus-Based Structures: Basic Properties, Synthesis, Stability, Photo- and Electrocatalysis-Driven Energy Conversion, *Adv. Funct. Mater.*, 2021, vol. 31, p. 2005197.
<https://doi.org/10.1002/adfm.202005197>
 27. Konev, D.V., Kotkin, A.S., Kochergin, V.K., Manzhos, R.A., and Krivenko, A. G., Effect of graphene surface functionalization on the oxygen reduction reaction in alkaline media, *Mendeleev Commun.*, 2020, vol. 30, p. 472.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.07.021>
 28. Yuan, Z., Li, J., Yang, M., Fang, Z., Jian, J., Yu, D., Chen, X., and Dai, L., Ultrathin Black Phosphorus-on-Nitrogen Doped Graphene for Efficient Overall Water Splitting: Dual Modulation Roles of Directional Interfacial Charge Transfer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, vol. 141, p. 4972.
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b00154>

29. Kochergin, V.K., Komarova, N.S., Kotkin, A.S., Manzhos, R.A., Vasiliev, V.P., and Krivenko, A.G., Plasma Electrochemical Synthesis of Graphene-Phosphorene Composite and Its Catalytic Activity towards Hydrogen Evolution Reaction, *C*, 2022, vol. 8, p. 79.
<https://doi.org/10.3390/c8040079>
30. Krivenko, A.G., Manzhos, R.A., Kotkin, A.S., Kochergin, V.K., Piven, N.P., and Manzhos, A.P., Production of Few-Layer Graphene Structures in Different Modes of Electrochemical Exfoliation of Graphite by Voltage Pulses, *Instrum. Sci. Technol.*, 2019, vol. 47, p. 535.
<https://doi.org/10.1080/10739149.2019.1607750>
31. Krivenko, A.G., Manzhos, R.A., Kochergin, V.K., Malkov, G.V., Tarasov, A.E., and Piven, N.P., Plasma electrochemical synthesis of few-layer graphene structures for modification of epoxy binder, *High Energ. Chem.*, 2019, vol. 53, p. 254.
<https://doi.org/10.1134/S0018143919030111>
32. Kochergin, V.K., Manzhos, R.A., Khodos, I.I., and Krivenko, A.G., One-Step Synthesis of Nitrogen-Doped Few-Layer Graphene Structures Decorated with $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ Nanoparticles for Highly Efficient Electrocatalysis of Oxygen Reduction Reaction, *Mendelev Commun.*, 2022, vol. 32, p. 492.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.07.020>
33. Wang, J., Liu, D., Huang, H., Yang, N., Yu, B., Wen, M., Wang, X., Chu, P.K., and Yu, X.-F., In-Plane Black Phosphorus/Dicobalt Phosphide Heterostructure for Efficient Electrocatalysis, *Angew. Chem.*, 2018, vol. 130, p. 2630.
<https://doi.org/10.1002/ange.201710859>
34. Ha, D.-H., Moreau, L.M., Bealing, C.R., Zhang, H., Hennig, R.G., and Robinson, R.D., The Structural Evolution and Diffusion during the Chemical Transformation from Cobalt to Cobalt Phosphide Nanoparticles, *J. Mater. Chem.*, 2011, vol. 21, p. 11498.
<https://doi.org/10.1039/c1jm10337g>
35. Liu, T., Yan, X., Xi, P., Chen, J., Qin, D., Shan, D., Devaramani, S., and Lu, X., Nickel–Cobalt Phosphide Nanowires Supported on Ni Foam as a Highly Efficient Catalyst for Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, p. 14124.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.116>
36. Kotkin, A.S., Kochergin, V.K., Kabachkov, E.N., Shulga, Y.M., Lobach, A.S., Manzhos, R.A., and Krivenko, A.G., One-Step Plasma Electrochemical Synthesis and Oxygen Electrocatalysis of Nanocomposite of Few-Layer Graphene Structures with Cobalt Oxides, *Mater. Today Energy*, 2020, vol. 17, p. 100459.
<https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100459>
37. Pan, Y., Liu, Y., Zhao, J., Yang, K., Liang, J., Liu, D., Hu, W., Liu, D., Liu, Y., and Liu, C., Monodispersed Nickel Phosphide Nanocrystals with Different Phases: Synthesis, Characterization and Electrocatalytic Properties for Hydrogen Evolution, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 1656.
<https://doi.org/10.1039/C4TA04867A>
38. Huang, Z., Chen, Z., Chen, Z., Lv, C., Meng, H., and Zhang, C., Ni_{12}P_5 Nanoparticles as an Efficient Catalyst for Hydrogen Generation via Electrolysis and Photoelectrolysis, *ACS Nano*, 2014, vol. 8, p. 8121.
<https://doi.org/10.1021/nn5022204>
39. Grosvenor, A.P., Wik, S.D., Cavell, R.G., and Mar, A., Examination of the Bonding in Binary Transition-Metal Monophosphides MP (M = Cr, Mn, Fe, Co) by X-Ray Photoelectron Spectroscopy, *Inorg. Chem.*, 2005, vol. 44, p. 8988.
<https://doi.org/10.1021/ic051004d>
40. Li, X., Ma, J., Luo, J., Cheng, S., Gong, H., Liu, J., Xu, C., Zhao, Z., Sun, Y., Song, W., Li, K., and Li, Z., Porous N, P Co-Doped Carbon-Coated Ultrafine Co_2P Nanoparticles Derived from DNA: An Electrocatalyst for Highly Efficient Hydrogen Evolution Reaction, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 393, p. 139051.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139051>
41. Briggs, D. and Seah, M.P., *Practical Surface Analysis: By Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, UK, 1990. 674 p.
42. Lv, X., Ren, J., Wang, Y., Liu, Y., and Yuan, Z.Y., Well-defined phase-controlled cobalt phosphide nanoparticles encapsulated in nitrogen-doped graphitized carbon shell with enhanced electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction at all-pH, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019, vol. 7, p. 8993.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01263>
43. Zhang, X.Y., Guo, B.Y., Chen, Q.W., Dong, B., Zhang, J.Q., Qin, J.F., Xie, J.Y., Yang, M., Wang, L., Chai, Y.M., and Liu, C.G., Ultrafine and highly-dispersed bimetal $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Co}_2\text{P}$ encapsulated by hollow N-doped carbon nanospheres for efficient hydrogen evolution, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, p. 14908.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.108>
44. Chen, T., Ye, B., Dai, H., Qin, S., Zhang, Y., and Yang, Q., Ni-doped $\text{CoP}/\text{Co}_2\text{P}$ nanospheres as highly efficient and stable hydrogen evolution catalysts in acidic and alkaline mediums, *J. Solid State Chem.*, 2021, vol. 301, p. 122299.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122299>
45. Yang, S., Chen, L., Wei, W., Lv, X., and Xie, J., CoP nanoparticles encapsulated in three-dimensional N-doped porous carbon for efficient hydrogen evolution reaction in a broad pH range, *Appl. Surf. Sci.*, 2019, vol. 476, p. 749.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.131>
46. Liao, L., Zhu, J., Bian, X., Zhu, L., Scanlon, M.D., Girault, H. H., and Liu, B., MoS_2 formed on mesoporous graphene as a highly active catalyst for hydrogen evolution, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, vol. 23, p. 5326.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201300318>