УДК 541.13 + 544.64

ГІБРИДНІ ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРИ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ НА ОСНОВІ MoS_x, ПОЛІ-*О*-ФЕНІЛЕНДІАМІНУ ТА ВІДНОВЛЕНОГО ОКСИДУ ГРАФЕНУ

Студ. В.О. Дерлюк, гр. БТЕ-1-14
Науковий керівник проф. В.З. Барсуков[1]
Науковий керівник Я.І. Курись[2]
[1]Київський національний університет технологій та дизайну
[2]Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України

Мета і завдання. Мета роботи полягала в розробленні нанокомпозиційного електрокаталізатору реакції виділенню водню (РВВ) на основі MoS_x, функціональні переваги якого забезпечувались би наявністю в його складі полі-о-фенілендіаміну (ПОФДА) та електрохімічно відновленого оксиду графену (ЕВОГ) одночасно.

Основні завдання:

− електрохімічне одержання гібридного композиту на основі ПОФДА, MoS_x та ЕВОГ (ЕВОГ/ПОФДА/MoS_x) та його двокомпонентних аналогів (ЕВОГ/MoS_x, ПОФДА/MoS_x);

− порівняння активності у РВВ (0,5 М H_2SO_4) ЕВОГ/ПОФДА/MoS_x з ЕВОГ/MoS_x та ПОФДА/MoS_x; розрахунок основних кінетичних параметрів РВВ на зазначених електрокаталізаторах.

Об'єкт та предмет дослідження. *Об'єкти дослідження* – трикомпонентний (ЕВОГ/ПОФДА/MoS_x) та двокомпонентні (ЕВОГ/MoS_x, ПОФДА/MoS_x) нанокомпозиційні електрокаталізатори РВВ. *Предмет дослідження* – залежність активності у РВВ гібридних електрокаталізаторів на основі MoS_x від наявності в їхньому складі ПОФДА, ЕВОГ або обох зазначених компонентів одночасно.

Методи та засоби дослідження. Методи циклічної вольтамперометрії та вольтамерометріі з лінійною розгорткою потенціалу, які здійснювали з використанням комп'ютеризованого електрохімічного комплексу на базі потенціостату ПІ-50-1.1. Основні кінетичні параметри РВВ на одержаних електрокаталізаторах розраховували, використовуючи рівняння Тафеля.

Наукова новизна та практичне значення отриманих результатів. Розроблено простий електрохімічний спосіб формування неплатинового гібридного електрокаталізатору РВВ на основі MoS_x, функціональні переваги якого забезпечуються одночасним використанням в якості компонентів каталізатору ПОФДА та ЕВОГ.

Результати дослідження. Модифікування скловуглецевого (GC) електроду плівковим гібридним нанокомпозитом на основі MoS_x, ПОФДА та ЕВОГ (GC/ЕВОГ/ПОФДА/MoS_x) проводили шляхом нанесення на поверхню електроду розчину о-фенілендіаміну та $(NH_4)_2MoS_4$ (ТМА) у водній дисперсії оксиду графену (ОГ). Надалі модифікований електрод висушували на повітрі та проводили його циклювання у фосфатному буферному розчині з pH 6,8 в діапазоні потенціалів від -100 до 900 мВ (відн. Ag/AgCl), що забезпечувало як утворення частинок MoS_x [1], так і окислювальну полімеризацію о-фенілендіаміну. Наступна витримка такого електроду при -900 мВ призводила до часткового відновлення ОГ до ЕВОГ. Відповідно, використання при модифікації електроду водного розчину ТМА призводило до GC/MoS_x, ТМА у водній дисперсії ОГ – до GC/ЕВОГ/MoS_x, а водного розчину о-фенілендіаміну разом з ТМА – до GC/ПОФДА/MoS_x.

В результаті досліджень, проведених методом вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу, було встановлено наступне. GC-електроди, модифіковані

двокомпонентними композитами ПОФДА/MoS_x та ЕВОГ/MoS_x, характеризуються схожими між собою каталітичними властивостями у РВВ (0,5 М H_2SO_4), мають вищі каталітичні властивості у порівнянні зі GC-електродом модифікованим MoS_x, що проявляється в підвищенні густини струмів та зниженні перенапруги виділення водню. В той же час, найнижчим значенням потенціалу початку виділення водню (~ -240 мВ) характеризується трикомпонентний композит ЕВОГ/ПОФДА/MoS_x.

На підставі експериментальних даних, у відповідності з рівнянням Тафеля були розраховані основні кінетичні параметри РВВ (тафелівський нахил – b, струми обміну – j_o, коефіцієнт переносу – α, перенапруга при заданій густині струму – η_j) для електродів, модифікованих одержаними гібридними матеріалами (табл. 1). Як видно з даних табл. 1, модифікування GC-електродів нанокомпозитами на основі MoS_x (замість ідивідуальних частинок сульфіду молібдену) призводить до зменшення величини η_j на 45-69 мВ, що свідчить про вищу активність гібридних плівок у РВВ порівняно з MoS_x. Більше того, модифікування GC-електродів нанокомпозитами ЕВОГ/MoS_x, ПОФДА/MoS_x та, особливо, ЕВОГ/ПОФДА/MoS_x, призводить, порівняно з GC/MoS_x, не тільки до зменшення перенапруги, але й до зменшення b (на 22-29 мВ/порядок) та збільшення α (табл. 1). Нанокомпозит ЕВОГ/ПОФДА/MoS_x характеризується найнижчими значеннями b та η_j, а також найбільшим коефіцієнтом α, в той час як двокомпонентні композити ЕВОГ/MoS_x та ПОФДА/MoS_x мають схожі між собою кінетичні параметри РВВ.

Таблиця 1 – Основні кінетичні параметри РВВ
для GC-електродів, модифікованих композитами на основі MoS_x

Модифікований електрод	***b*, мВ/порядок**	***α***	$j_o x10^4$, **мА/см^2**	η_j, **мВ (при 5 мА/см^2)**
GC/MoS_x	91	0,65	8,8	343
GC/ЕВОГ/MoS_x	66	0,85	3,1	298
GC/ПОФДА/MoS_x	69	0,89	2,7	298
GC/ЕВОГ/ПОФДА/MoS_x	62	0,95	0,96	274

Однією з причин істотного полегшення електролітичного виділення водню для GC/ЕВОГ/ПОФДА/MoS_x у порівнянні з GC-електродами, модифікованими безпосередньо частинками MoS_x або нанокомпозитами ЕВОГ/MoS_x та ПОФДА/MoS_x, може бути, на наш погляд, взаємодія між компонентами в композиті. Це обумовлює підвищення електропровідності останнього (вклад ЕВОГ) та впорядковане розміщення активних центрів (MoS_x), яке забезпечує макромолекулярна структура ПОФДА.

Висновки. З використанням електрохімічного підходу одержані дво- та трикомпонентні гібридні композити на основі частинок MoS_x з ЕВОГ та/або ПОФДА. Показано, що модифікація GC-електроду трикомпонентним нанокомпозитом, порівняно з двокомпонентними системами та індивідуальними частинками MoS_x, дозволяє істотно полегшити електролітичне виділення водню (зменшення η_j та b).

Ключові слова: *реакція виділення водню, нанокомпозиційні електрокаталізатори, MoS_x, полі(о-фенілендіамін), оксид графену*

ЛІТЕРАТУРА

1. Tran, P.D., Tran, T.V., Orio, M., et al. (2016). Coordination polymer structure and revisited hydrogen evolution catalytic mechanism for amorphous molybdenum sulfide. *Nat. Mater., 15 (6), 640-643.*