

УДК 544.653+544.72+546.18+546.74

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОНОВ НИКЕЛЯ(II) В ПРИСУТСТВИИ МАЛОСЛОЙНОГО ЧЕРНОГО ФОСФОРА<sup>1</sup>

© 2022 г. Айдар М. Кучкаев<sup>a, b</sup>, А. В. Сухов<sup>a</sup>, Айрат М. Кучкаев<sup>a, b</sup>, С. А. Зиганшина<sup>c</sup>,  
В. М. Бабаев<sup>a</sup>, А. Т. Губайдуллин<sup>a</sup>, А. Б. Добрынин<sup>a</sup>, И. Р. Низамеев<sup>d</sup>, Р. Шривастава<sup>e</sup>,  
С. Лавате<sup>e</sup>, О. Г. Синяшин<sup>a</sup>, Д. Г. Яхваров<sup>a, b, \*</sup>

<sup>a</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ “КазНЦ РАН”,  
ул. Арбузова, 8, Казань, 420088 Россия

<sup>b</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 Россия

<sup>c</sup>Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ “КазНЦ РАН”,  
ул. Сибирский тракт, 10/7, Казань, 420029 Россия

<sup>d</sup>Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева,  
ул. К. Маркса, 10, Казань, 420111 Россия

<sup>e</sup>Высшая школа нефтехимических технологий, Энергетический университет Пандита Дендаяла,  
Гандинагар, 382426 Индия

\*e-mail: yakhvar@iopc.ru

Поступила в редакцию 10.06.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 02.02.2022 г.

Методом циклической вольтамперометрии исследованы электрохимические свойства ионов никеля(II) в присутствии малослойного черного фосфора (МЧФ). Показано, что МЧФ способен стабилизировать электрохимически генерируемые частицы никеля(0) в растворе.

**Ключевые слова:** ионы никеля(II), малослойный черный фосфор, фосфорен, циклическая вольтамперометрия, электрохимическое восстановление

DOI: 10.31857/S0424857022080096

### ВВЕДЕНИЕ

После открытия в 2004 г. графена [1] все большее внимание ученых 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 [2, 3]. Кроме этого, проводятся исследования и разрабатываются новые способы синтеза других графеноподобных материалов, таких как силицен, германен и станен [4]. Однако, в последние годы наибольший интерес представляют материалы на основе черного фосфора, а именно фосфорена (монослой черного фосфора) и малослойного черного фосфора (МЧФ), — частиц черного фосфора, состоящих из нескольких монослоев [5]. Регулируемая в зависимости от количе-

ства слоев запрещенная зона (от 0.3 эВ для кристаллов черного фосфора до 2 эВ для фосфорена), высокая подвижность носителей заряда, плоскостная анизотропия и другие уникальные свойства выделяют фосфорен и МЧФ среди 2D-материалов. В частности, благодаря отличительным полупроводниковым и оптическим свойствам материалы на основе фосфорена находят применение в устройствах микро- и оптоэлектроники [5–7]. Основным недостатком МЧФ является чувствительность данных материалов к кислороду и влаге воздуха, что накладывает определенные ограничения к их использованию в условиях окружающей среды [8]. В связи с этим в настоящее время разрабатываются новые способы защиты поверхности МЧФ от окисления. Для стабилизации МЧФ могут быть использованы различные растворители, ионные жидкости, полимеры (поливинилпирролидон, поливинилол спирт и др.), твердые носители (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.), а также функционализация и модификация поверхности материала [6]. Особый интерес представляет использование МЧФ в качестве носителя каталитически активных частиц переход-

<sup>1</sup> Статья подготовлена для специального выпуска журнала, посвященного памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021).

ных металлов и их использования в качестве компонента катализатора в каталитических процессах. Так, в настоящее время разрабатываются новые катализаторы на основе фосфорена для каталитических реакций получения кислорода и водорода из воды, процессов гидрирования [5, 9, 10], а также известны отдельные успешные подходы к созданию фотокатализаторов получения активных форм кислорода, которые могут использоваться в противоопухолевой терапии [11].

Наличие неподеленных электронных пар у атомов фосфора открывает новые возможности для функционализации фосфорена и МЧФ путем координации атомов металлов и металлокомплексов на их поверхности. На данный момент существуют отдельные примеры функционализации данных материалов сульфонатными комплексами титана, солями некоторых лантаноидов, а также такими кислотами Льюиса, как  $\text{InCl}_3$  и  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  [12–14]. Однако стоит заметить, что количество работ в данной области очень ограничено. Более того, ранее не рассматривалось влияние МЧФ на свойства ионов и восстановленных форм металлов, что, однако, представляет большой интерес для каталитической химии, так как реакционная способность каталитически активных металлических центров напрямую зависит от нуклеофильных свойств металла.

С точки зрения создания новых потенциально каталитически активных материалов на основе фосфорена особый интерес представляют соединения никеля в различных степенях окисления, которые способны образовывать комплексы как с белым фосфором, так и с различными фосфорсодержащими лигандами [15, 16] и проявляют высокую каталитическую активность во многих процессах [17].

Таким образом, целью настоящего исследования явилось изучение электрохимических свойств ионов никеля(II) в присутствии МЧФ методом циклической вольтамперометрии (ЦВА).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты, связанные с проведением электрохимических исследований, были выполнены в инертной атмосфере (азот) с использованием стандартной аппаратуры Шленка и перчаточного бокса. Электрохимические свойства ионов никеля(II) исследовали при использовании метода циклической вольтамперометрии.

Толуол (АО “ЭККОС-1”, х. ч.), N-метилпирролидон (NMP) (АО “ЭККОС-1”, х. ч.), абсолютировали с использованием стандартных методик [18] и хранили в атмосфере азота.

Используемые исходные реагенты для получения черного фосфора, а именно Sn (ООО “АО РЕАХИМ”, 99.9%), Au (99.9%), Р-красный

(ООО “АО РЕАХИМ”, ос. ч., 99.99%),  $(\text{NBu}_4)\text{BF}_4$  (Alfa Aesar, 98%),  $\text{NiBr}_2$  (Sigma-Aldrich, 98%) – коммерчески доступные реагенты, использовались без дополнительной очистки. Сплав Au/Sn получали путем расплавления 0.2269 г (1.1519 ммоль) Au и 0.1371 г (1.1519 ммоль) Sn с использованием высокотемпературной горелки (1100°C) в кварцевой ампуле.  $\text{SnI}_4$  был синтезирован согласно методике [19]. 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°C. Фоновую соль  $(\text{NBu}_4)\text{BF}_4$  расплавляли в вакууме для удаления следов остаточной воды непосредственно перед использованием.

В исследованиях методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в качестве рабочего электрода использовали электроды из стеклоуглерода (СУ) с площадью рабочей поверхности 7 мм<sup>2</sup>, а золотой (Au) и платиновый (Pt) электроды имели площадь рабочей поверхности 2 мм<sup>2</sup>. Вольтамперограммы (ЦВА-кривые) регистрировали при включении электрохимической ячейки по трехэлектродной схеме. Регистрацию ЦВА-кривых осуществляли в NMP на фоне 0.1 М  $(\text{NBu}_4)\text{BF}_4$  и скорости линейной развертки потенциала 100 мВ/с при использовании потенциостата BASI EC Epsilon с ячейкой С3. Электродом сравнения служила система Ag/0.01 М  $\text{AgNO}_3$  в ацетонитриле ( $E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20$  В). Все потенциалы в работе приведены относительно этого электрода сравнения. В качестве вспомогательного электрода использовали Pt-проволоку диаметром 0.5 мм и длиной 20 мм. Измерения проводили в ячейке в атмосфере азота при комнатной температуре. При проведении экспериментов объем рабочего раствора был равен 4 мл, а концентрация ионов металла(II) составляла  $5 \times 10^{-3}$  М. Растворы для регистрации ЦВА-кривых готовили растворением в 4 мл NMP соответствующей соли никеля  $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$  (2.9 мг, 0.02 ммоль) или  $\text{NiBr}_2$  (4.4 мг, 0.02 ммоль), к которому добавляли возрастающие количества суспензии МЧФ в том же растворителе.

**Получение черного фосфора.** Черный фосфор был получен согласно модифицированной методике, описанной в работах [19, 21]. В кварцевую ампулу длиной 10 см и диаметром 10 мм (толщина стенок 1 мм) помещали 500 мг красного фосфора, 364 мг сплава Au/Sn и 10 мг  $\text{SnI}_4$ . Ампулу запаивали при давлении  $1 \times 10^{-6}$  атм с использованием высокотемпературной горелки. Затем ампулу помещали в двухзонную трубчатую печь таким образом, чтобы температура пустой стороны ампулы во время синтеза была примерно на 50 град ниже, чем стороны с реагентами. Это необходимо для правильного протекания реакции и разделе-

ния образующихся продуктов. Ампулу с реагентами нагревали до 700°C в течение 3 ч. Ампула выдерживалась при данной температуре в течение 3 ч, затем медленно охлаждалась до температуры 560°C в течение 10 ч. К окончанию реакции на конце ампулы образовывался пучок вытянутых кристаллов черного фосфора длиной порядка 10 мм, хорошо отделенных от исходных реагентов и побочных продуктов реакции, которые впоследствии были проанализированы методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Затем ампулу вскрыли, черный фосфор перенесли в колбу с 10 мл толуола. Смесь кипятили в течение 1 ч для удаления следов иода, SnI<sub>4</sub> и побочных продуктов реакции. Осадок декантировали и сушили при пониженном давлении ( $1 \times 10^{-6}$  атм). Элементный анализ полученного черного фосфора методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) показал содержание фосфора в образце 99.6%. Полученный черный фосфор хранили в герметично закрытой колбе Шленка в атмосфере азота.

**Рентгеноструктурный анализ (РСА).** Параметры ячейки монокристалла черного фосфора ( $a = 3.3164(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.484(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.3793(5) \text{ \AA}$ ,  $V = 152.26(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ) были установлены на автоматическом дифрактометре Bruker Карра 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)** черного фосфора 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).

**Порошковые дифрактограммы** для образцов черного фосфора получены на автоматическом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance, оборудованном приставкой Vario и линейным координатным детектором Vantec. Использовано  $\text{CuK}\alpha_1$ -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°, шаг – 0.008°, время набора спектра в точке 0.1–0.3 с, 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].

**Получение МЧФ.** В агатовую ступку поместили 18 мг черного фосфора и добавили 300 мкл N-метилпирролидона. 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 ч. 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 электрохимических экспериментов увеличивали концентрацию раствора МЧФ путем центрифугирования смеси при 15000 об/мин в течение 40 мин и редиспергирования осадка в меньшем объеме растворителя.

**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 непрерывным слоем формвара, укрепленного углеродным напылением (Agar Scientific).

Морфология поверхности частиц МЧФ исследовалась на воздухе методом атомно-силового 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.

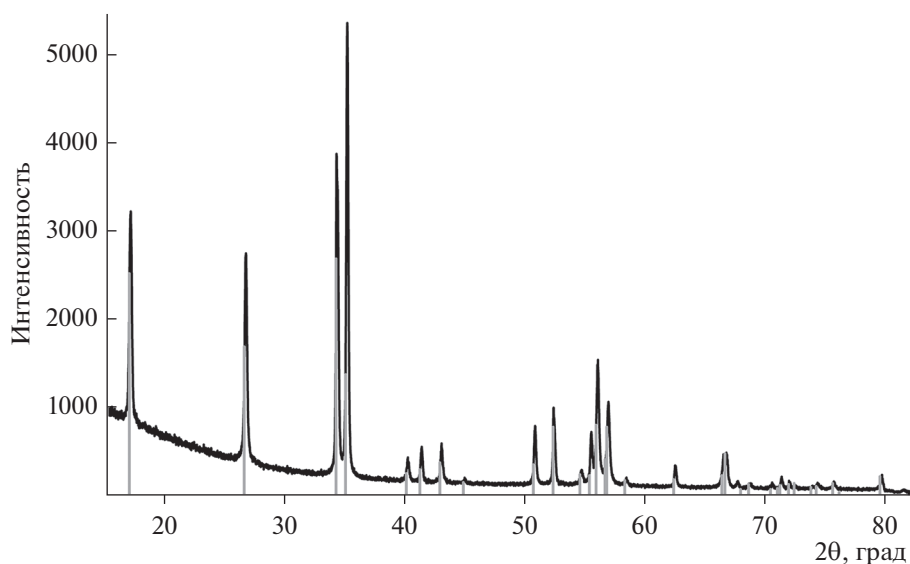
Измерение концентрации МЧФ в NMP производилось на спектрофотометре Specord 50 Plus в 10 мм кварцевой кювете при длине волны  $\lambda = 660 \text{ нм}$  согласно описанной ранее методике (коэффициент экстинкции МЧФ при данной длине волны составлял  $267 \pm 23 \text{ л г}^{-1} \text{ м}^{-1}$ ) [20].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

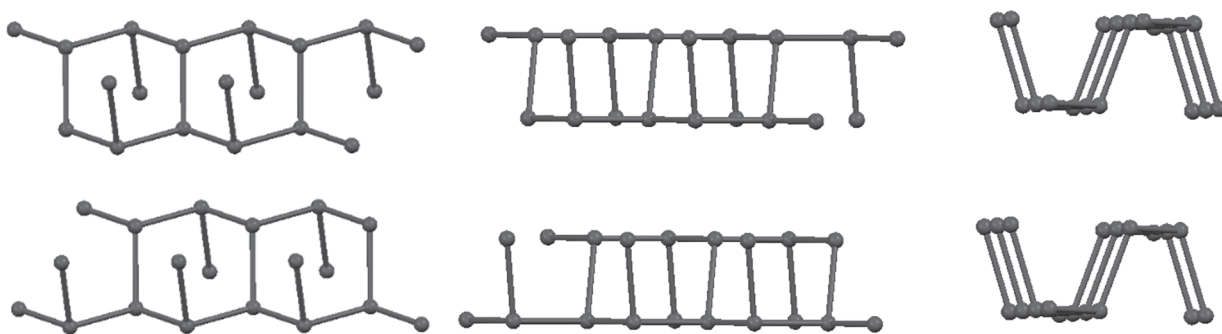
### Получение и анализ образцов МЧФ

Используемые в работе образцы МЧФ были получены путем ультразвуковой обработки образца черного фосфора, который синтезировали методом газотранспортной реакции согласно модифицированной методике, предложенной Nilges [19]. Исследование образца полученного черного фосфора методом порошковой рентгеновской дифракции (рис. 1) показало, что полученный образец представляет собой кристаллическую твердую фазу с хорошо сформированными кристаллитами и практически без присутствия аморфной компоненты.

Для идентификации данной кристаллической фазы были использованы данные, описывающие получение монокристаллов черного фосфора [22]. Согласно этим данным, черный фосфор образует ромбические кристаллы со следующими па-



**Рис. 1.** Экспериментальная порошковая дифрактограмма для образца черного фосфора (серыми вертикальными штрихами показаны положения интерференционных пиков, соответствующих ромбической кристаллической форме черного фосфора, рассчитанных по параметрам элементарной ячейки и пространственной группе).



**Рис. 2.** Структура полученного черного фосфора в кристалле.

параметрами ячейки:  $a = 3.3164(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.484(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.3793(5) \text{ \AA}$ ,  $V = 152.26(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ , пространственная группа  $Cmca$  (№ 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 черного фосфора в индивидуальном виде. Следует также отметить, что исследование полученного образца черного фосфора методом монокристаллического рентгеноструктурного анализа показало, что параметры кристаллической решетки полностью соответствуют опубликованным ранее данным для кристаллов черного фосфора (рис. 2) [22].

Для получения МЧФ была приготовлена суспензия черного фосфора в NMP (концентрация 0.3 мг/мл), которая подвергалась УЗ-воздействию

в течение 30 ч. Для удаления крупных частиц не расслоенного черного фосфора суспензию центрифугировали при 3000 об/мин, раствор над осадком отобрали для исследования концентрации и размеров МЧФ, а также для проведения электрохимических экспериментов.

Размеры и толщина полученных частиц МЧФ исследовались методами ПЭМ и АСМ. На рис. 3 приведена ПЭМ-фотография, на которой видно, что в исследуемом образце присутствуют частицы МЧФ размерами от 80 до 200 нм. Высокая степень прозрачности частиц говорит о том, что некоторые частицы имеют толщину до нескольких нм.

На рис. 4 приведены изображения МЧФ, нанесенного на поверхность пластины из  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , полученные методом АСМ. Согласно полученным данным, размеры частиц МЧФ составили от 100 до 200 нм. Толщина частиц варьировалась от 0.8 до 17.0 нм, что соответствует от 1 до 30 слоев

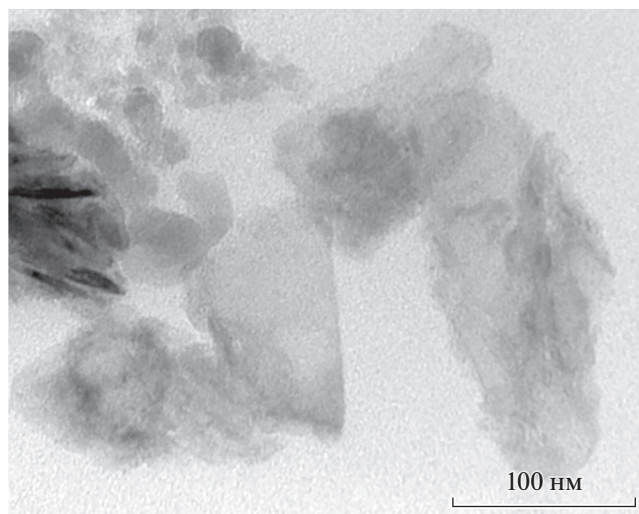


Рис. 3. Изображение ПЭМ частиц МЧФ.

фосфорена. Стоит также отметить, что в случае крупных частиц возможно наложение нескольких фрагментов МЧФ в ходе приготовления образца, вследствие чего их толщина может равняться высотам всех слоев МЧФ, образующих стопку.

Для определения концентрации МЧФ в растворе применяли метод UV-Vis спектроскопии. В работе [20] приведена градуировочная зависимость оптической плотности  $A/l$  ( $\text{м}^{-1}$ ) от концентрации МЧФ ( $\text{мг/мл}$ ), согласно которой коэффициент экстинкции МЧФ в NMP при длине волны 660 нм составляет  $267 \pm 23 \text{ л г}^{-1} \text{ м}^{-1}$ . Вычисленная таким образом концентрация частиц в нашем случае составила 0.2 мг/мл. Для проведения экспериментов ЦВА концентрация МЧФ была увеличена путем центрифугирования 50 мл суспензии при 15000 об/мин и редиспергирования полученного осадка в 10 мл NMP. Концентрация

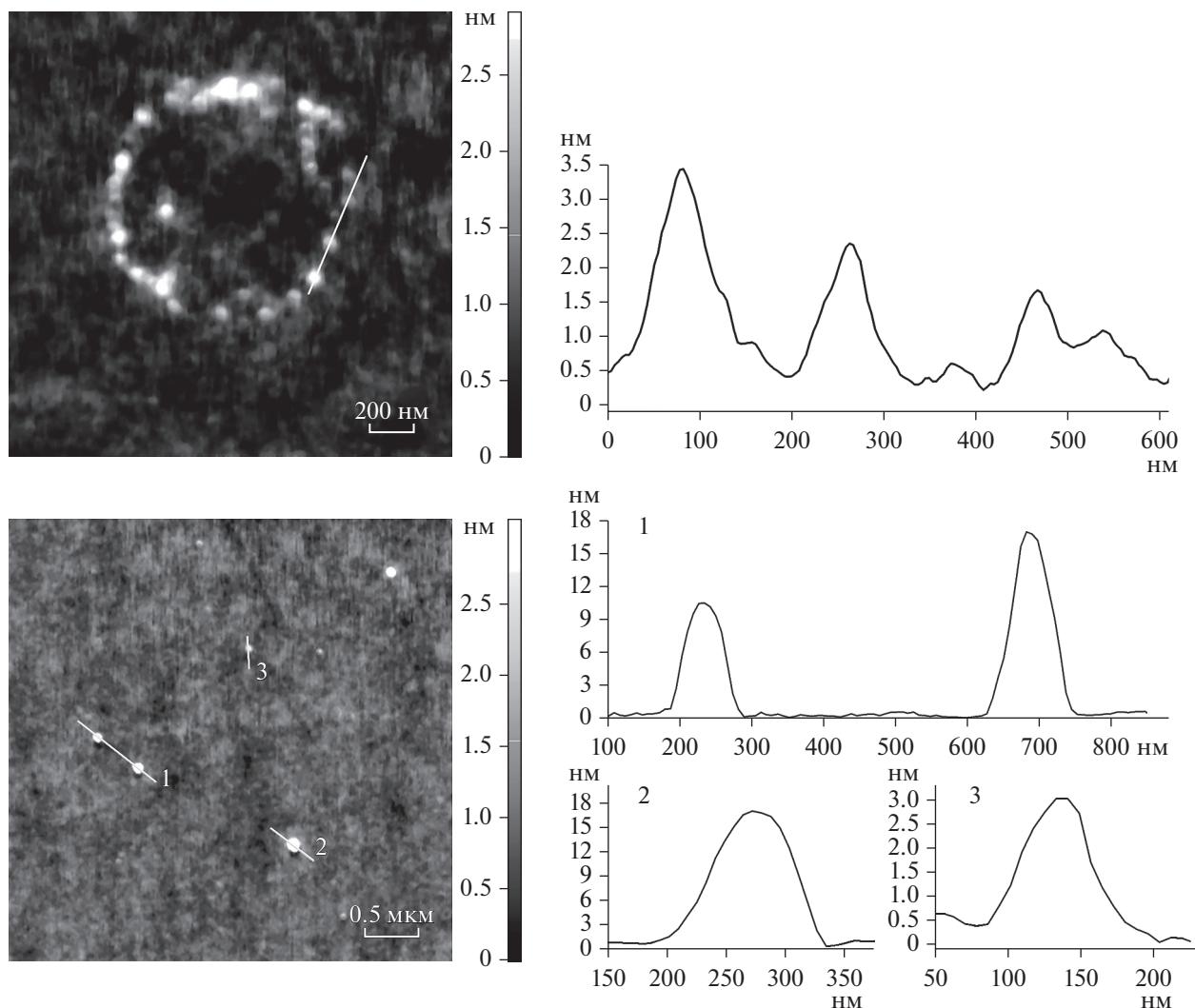


Рис. 4. Изображения АСМ частиц МЧФ и их профильные изображения.

раствора в данном случае составила  $0.6 \text{ мг мл}^{-1}$ . Стоит отметить, что коллоидный раствор МЧФ в NMP при данной концентрации не является устойчивым, и в течение нескольких часов небольшое количество частиц выпадает в осадок. Поэтому непосредственно перед началом экспериментов суспензию редицергировали в УЗ-ванне.

*Исследование электрохимических свойств ионов никеля(II) в присутствии МЧФ*

Исследование влияния МЧФ на электрохимические свойства ионов никеля(II) было проведено методом ЦВА. В качестве рабочего электрода использовали электроды трех типов: из стеклоуглерода (СУ), платины (Pt) и золота (Au). Следует отметить, что сам МЧФ не проявляет электрохимической активности в доступной области потенциалов ( $-2.0...+1.4 \text{ В}$  отн.  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ ,  $0.01 \text{ М}$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).

На рис. 5а 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  $\text{C}_1$  [23, 24].

Добавление 0.5 и 1.0 эквивалентов МЧФ (при пересчете на атомы фосфора) к раствору тетрафторбората никеля (соотношение  $\text{Ni}/\text{P} = 1.0 : 0.5$  и  $1.0 : 1.0$ , соответственно) приводит к смещению адсорбционного пика реокисления  $\text{A}_1$  в катодную область на 190 и 330 мВ соответственно. Смещение потенциала реокисления  $\text{A}_1$  в более катодную область свидетельствует о взаимодействии электрохимически генерируемого никеля(0) и МЧФ, в результате чего происходит увеличение электронной плотности на атомах электрохимически генерируемого никеля(0). Также стоит обратить внимание на то, что добавление МЧФ практически не влияет на высоту и положение пика  $\text{C}_1$ , что указывает на низкую вероятность координации свободных исходных ионов  $\text{Ni}^{2+}$  к фосфору.

Трансформирование зависимости  $I-E$  в  $I-t$  (рис. 5б) и определение площади соответствующих пиков позволяет оценить количество электричества, затрачиваемое на процессы восста-

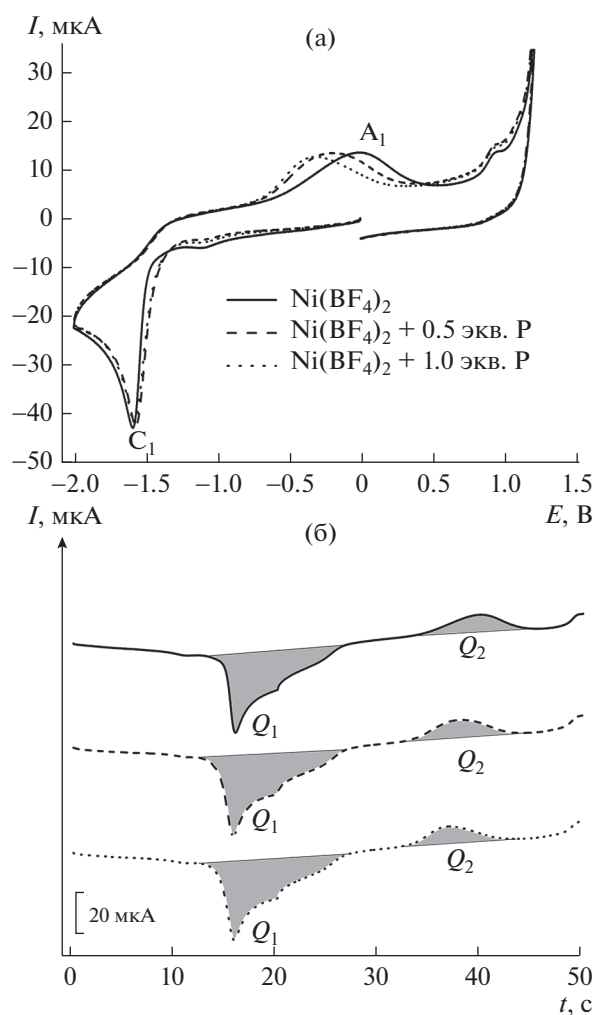
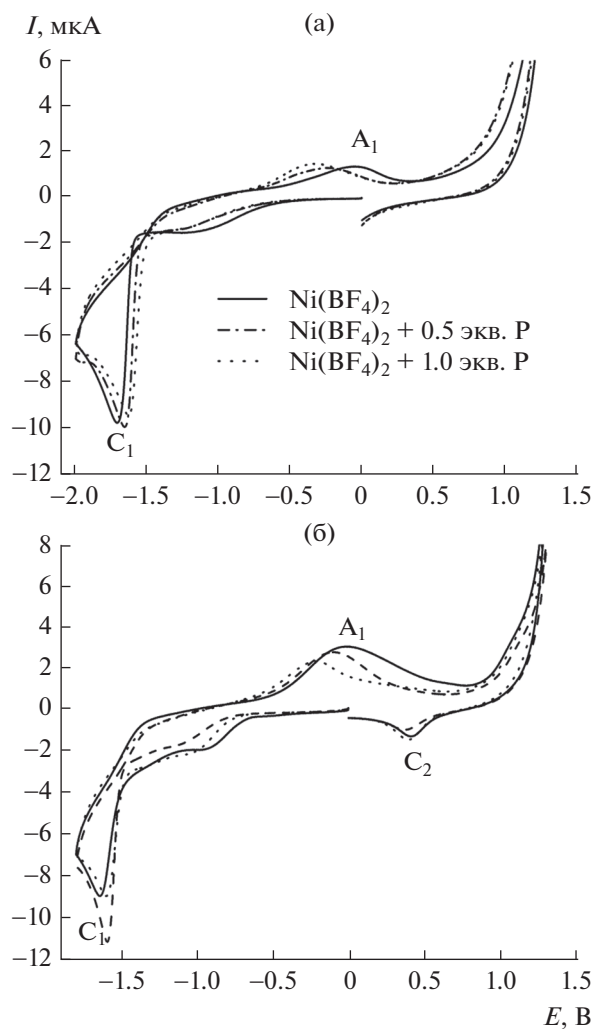


Рис. 5. (а) ЦВА-кривые для системы, содержащей  $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$  ( $5 \times 10^{-3} \text{ М}$ ) в отсутствие и в присутствии МЧФ в среде NMP в присутствии  $(\text{NBu}_4)\text{BF}_4$  ( $0.1 \text{ М}$ ) (рабочий электрод – СУ,  $v = 100 \text{ мВ/с}$ ); (б) зависимость  $I-t$  для системы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

новления ионов никеля ( $Q_1$ ) и окисления металлического никеля, осажденного на поверхности электрода ( $Q_2$ ). Значения  $Q_1$  и  $Q_2$  для системы  $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2\text{—МЧФ}$  представлены в табл. 1. Заметим, 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 1. Значения площадей пиков зависимости  $I-t$   $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$  ( $5 \times 10^{-3} \text{ М}$ ) в отсутствие и присутствии МЧФ

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



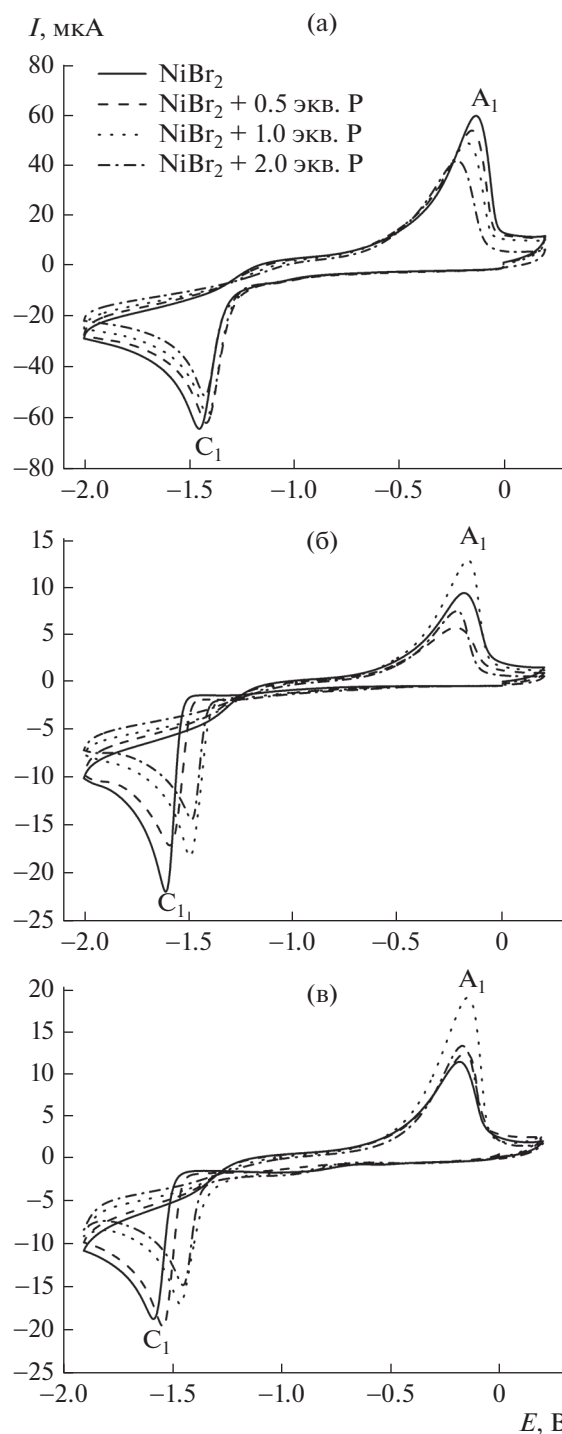
**Рис. 6.** ЦВА-кривые для системы, содержащей  $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$  ( $5 \times 10^{-3}$  М) в отсутствие и в присутствии МЧФ в среде NMP в присутствии  $(\text{NBu}_4)\text{BF}_4$  (0.1 М),  $\nu = 100$  мВ/с. Рабочие электроды: а – Pt, б – Au.

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 (рис. 6а), 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 (рис. 6б) происходит стабилизация восстановленных форм никеля в растворе.

Электрохимические характеристики для системы  $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2/\text{MCF}$  приведены в табл. 2.

При использовании  $\text{NiBr}_2$  в качестве источника ионов никеля(II) (рис. 7а–7в, табл. 3) наблюдается



**Рис. 7.** ЦВА-кривые для системы, содержащей  $\text{NiBr}_2$  ( $5 \times 10^{-3}$  М) в отсутствие и в присутствии МЧФ в среде NMP в присутствии  $(\text{NBu}_4)\text{BF}_4$  (0.1 М),  $\nu = 100$  мВ/с. Рабочие электроды: а – Cu, б – Pt, в – Au.

немного другая картина. В данных условиях практически во всех случаях (при использовании Cu-, Pt- и Au-электродов) при добавлении МЧФ происходит небольшое смещение потенциала пика

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

Рабочий электрод	Система	Мольное соотношение Ni/P	Катодные пики E, В		Анодные пики (реокисление) E, В	
			С <sub>1</sub>	С <sub>2</sub>	А <sub>1</sub>	А <sub>2</sub>
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
	Ni(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /МЧФ	1.0 : 0.5	C <sub>2</sub>	+0.42	A <sub>1</sub>	-0.10
			C <sub>1</sub>	-1.59		
	Ni(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /МЧФ	1.0 : 1.0	C <sub>2</sub>	+0.39	A <sub>1</sub>	-0.21
			C <sub>1</sub>	-1.60		
C <sub>2</sub>	+0.40					

\* 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<sup>o</sup>(Fc/Fc<sup>+</sup>) = + 0.20 В).

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

Рабочий электрод	Система	Мольное соотношение Ni/P	Катодные пики E, В		Анодные пики (реокисление) E, В	
			С <sub>1</sub>	С <sub>2</sub>	А <sub>1</sub>	А <sub>2</sub>
Cu	NiBr <sub>2</sub>	—	C <sub>1</sub>	-1.44	A <sub>1</sub>	-0.13
	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
Pt	NiBr <sub>2</sub>	—	C <sub>1</sub>	-1.61	A <sub>1</sub>	-0.17
	NiBr <sub>2</sub> /МЧФ	1.0 : 0.5	C <sub>1</sub>	-1.59	A <sub>1</sub>	-0.22
	NiBr <sub>2</sub> /МЧФ	1.0 : 1.0	C <sub>1</sub>	-1.49	A <sub>1</sub>	-0.17
	NiBr <sub>2</sub> /МЧФ	1.0 : 2.0	C <sub>1</sub>	-1.49	A <sub>1</sub>	-0.22
Au	NiBr <sub>2</sub>	—	C <sub>1</sub>	-1.58	A <sub>1</sub>	-0.18
	NiBr <sub>2</sub> /МЧФ	1.0 : 0.5	C <sub>1</sub>	-1.54	A <sub>1</sub>	-0.15
	NiBr <sub>2</sub> /МЧФ	1.0 : 1.0	C <sub>1</sub>	-1.46	A <sub>1</sub>	-0.14
	NiBr <sub>2</sub> /МЧФ	1.0 : 2.0	C <sub>1</sub>	-1.44	A <sub>1</sub>	-0.17

\* 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<sup>o</sup>(Fc/Fc<sup>+</sup>) = +0.20 В).

восстановления исходных ионов никеля(II) в анодную область. Это может быть связано с изменением лигандного окружения ионов Ni<sup>2+</sup> в присутствии МЧФ и снижении электронной плотности на металлическом центре, что характерно для фосфорсодержащих лигандов. Так, в случае Cu-электрода, добавление МЧФ в соотношении Ni : P = 1.0 : 1.0 происходит смещение потенциала пика С<sub>1</sub> на 30 мВ, а в случае Pt- и Au-электродов на 120 мВ (табл. 3). Такое поведение может быть связано с присутствием атома галогена (бромид-аниона) в координационной сфере никеля, что облегчает координацию атома фосфора к металлическому центру. Следует отметить, что в данном случае также наблюдается небольшое смещение потенциала анодного пика А<sub>1</sub> в область отрицательных потенциалов. Однако этот эффект

проявляется менее выражено, чем в случае использования соли Ni(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Электрохимические характеристики для системы NiBr<sub>2</sub>/МЧФ приведены в табл. 3.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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.



## БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенодифракционные исследования и исследование монокристаллов черного фосфора выполнены в лаборатории дифракционных методов исследования коллективного спектро-аналитического центра физико-химических исследований строения, свойств и состава веществ и материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук” (ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН).

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН и гранта Президента Российской Федерации по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации НШ-4078.2022.1.3.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., and Firsov, A.A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, 2004, vol. 306, p. 666.
- Jariwala, D., Sangwan, V.K., Lauhon, L.J., Marks, T.J., and Hersam, M.C., Emerging Device Applications for Semiconducting Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides, *ACS Nano*, 2014, vol. 8, p. 1102.
- Li, L.H. and Chen, Y., Atomically Thin Boron Nitride: Unique Properties and Applications, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, vol. 26, p. 2594.
- Balendhran, S., Walia, S., Nili, H., Sriram, S., and Bhaskaran, M., Graphene Analogues: Elemental Analogues of Graphene: Silicene, Germanene, Stanene, and Phosphorene, *Small*, 2015, vol. 11, p. 633.
- Peruzzini, M., Bini, R., Bolognesi, M., Caporali, M., Ceppatelli, M., Cicogna, F., Coiai, S., Heun, S., Ienco, A., Benito, I.I., et al., A Perspective on Recent Advances in Phosphorene Functionalization and Its Applications in Devices, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018, vol. 2019, p. 1476.
- Dhanabalan, S.C., Ponraj, J.S., Guo, Z., Li, S., Bao, Q., and Zhang, H., Emerging Trends in Phosphorene Fabrication towards Next Generation Devices, *Adv. Sci.*, 2017, vol. 4, p. 1600305.
- Chowdhury, C. and Datta, A., Exotic Physics and Chemistry of Two-Dimensional Phosphorus: Phosphorene, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, vol. 8, p. 2909.
- Woomer, A.H., Farnsworth, T.W., Hu, J., Wells, R.A., Donley, C.L., and Warren, S.C., Phosphorene: Synthesis, Scale-Up, and Quantitative Optical Spectroscopy, *ACS Nano*, 2015, vol. 9, p. 8869.
- Vishnoi, P., Gupta, U., Pandey, R., and Rao, C.N.R., Stable functionalized phosphorenes with photocatalytic HER activity, *J. Mater. Chem., A*, 2019, vol. 7, p. 6631.
- Prasannachandran, R., Vineesh, T.V., Anil, A., Krishna, B.M., and Shaijumon, M.M., Functionalized Phosphorene Quantum Dots as Efficient Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction, *ACS Nano*, 2018, vol. 12, p. 11511.
- Wang, H., Yang, X., Shao, W., Chen, S., Xie, J., Zhang, X., Wang, J., and Xie, Y., Ultrathin Black Phosphorus Nanosheets for Efficient Singlet Oxygen Generation, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, vol. 137, p. 11376.
- Zhao, Y., Wang, H., Huang, H., Xiao, Q., Xu, Y., Guo, Z., Xie, H., Shao, J., Sun, Z., Han, W., et al., Surface Coordination of Black Phosphorus for Robust Air and Water Stability, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, vol. 55, p. 5003.
- Wu, L., Wang, J., Lu, J., Liu, D., Yang, N., Huang, H., Chu, P.K., and Yu, X.-F., Black Phosphorus: Lanthanide-Coordinated Black Phosphorus, *Small*, 2018, vol. 14, p. 1870134.
- Lin, Y., Pan, Y., and Zhang, J., In-situ grown of Ni<sub>2</sub>P nanoparticles on 2D black phosphorus as a novel hybrid catalyst for hydrogen evolution, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, p. 7951.
- Gafurov, Z.N., Kagilev, A.A., Kantyukov, A.O., Sinyashin, O.G., and Yakhvarov, D.G., The role of organonickel reagents in organophosphorus chemistry, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, vol. 438, p. 213889.
- Yakhvarov, D.G., Gorbachuk, E.V., and Sinyashin, O.G., Electrode reactions of elemental (white) phosphorus and phosphane PH<sub>3</sub>, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, vol. 2013, p. 4709.
- Xiao, P., Chen, W., and Wang, X., A Review of Phosphide-Based Materials for Electrocatalytic Hydrogen Evolution, *Adv. Energy Mater.*, 2015, vol. 5, p. 1500985.
- Armarego, W.L.F., *Purification of laboratory chemicals*, Butterworth-Heinemann, 2017, p. 1198.
- Nilges, T., Kersting, M., and Pfeifer, T., A fast low-pressure transport route to large black phosphorus single crystals, *J. Solid State Chem.*, 2008, vol. 181, p. 1707.
- Kang, J., Wood, J.D., Wells, S.A., Lee, J.-H., Liu, X., Chen, K.-S., and Hersam, M.C., Solvent Exfoliation of Electronic-Grade, Two-Dimensional Black Phosphorus, *ACS Nano*, 2015, vol. 9, p. 3596.
- Lee, S., Yang, F., Suh, J., Yang, S., Lee, Y., Li, G., Sung Choe, H., Suslu, A., Chen, Y., Ko, C., et al., Anisotropic in-plane thermal conductivity of black phosphorus nanoribbons at temperatures higher than 100 K, *Nat. Commun.*, 2015, vol. 6, p. 1.
- Lange, S., Schmidt, P., and Nilges, T., Au<sub>3</sub>SnP<sub>7</sub>@Black Phosphorus: An Easy Access to Black Phosphorus, *Inorg. Chem.*, 2007, vol. 46, p. 4028.
- Хуснуриялова, А.Ф., Сухов, А.В., Бекмухамедов, Г.Э., Яхваров, Д.Г. Электрохимические свойства ионов кобальта(II), никеля(II) и железа(II) в присутствии 2,2'-бипиридила. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 317. [Khusnuriyalova, A.F., Sukhov, A.V., Bekmukhamedov, G.E., and Yakhvarov, D.G., Electrochemical Properties of Cobalt(II), Nickel(II) and Iron(II) Ions in the Presence of 2,2'-Bipyridine, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 293.]
- Khusnuriyalova, A.F., Petr, A., Gubaidullin, A.T., Sukhov, A.V., Morozov, V.I., Büchner, B., Kataev, V., Sinyashin, O.G., and Yakhvarov, D.G., Electrochemical generation and observation by magnetic resonance of superparamagnetic cobalt nanoparticles, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 260, p. 324.