

FRI-216-1-ITS(S)-03

SYNTHESIS AND APPLICATION OF PHOSPHORUS CONTAINING COMPOSITES AS ELECTROCATALYTIC MATERIALS⁷⁸

Assist. Prof., Ivelina Tsacheva, PhD
Institute of Polymers-BAS, Sofia, Bulgaria
Tel.: +359 2 979 66 32
E-mail: itsacheva@polymer.bas.bg

Res. Assist., Ognian Dimitrov
Institute of Electrochemistry and Energy Systems “Academician Evgeni Budevski”, Bulgarian Academy of Sciences, Bulgaria
Tel.: +359 2 979 39 91
E-mail: ognian.dimitrov@iees.bas.bg

Res. Assoc., Mariela Dimitrova, PhD
Institute of Electrochemistry and Energy Systems “Academician Evgeni Budevski”, Bulgarian Academy of Sciences, Bulgaria
Tel.: +359 2 979 2708
E-mail: mariela.dimitrova@iees.bas.bg

Res. Assoc., Dzhamal Uzun, PhD
Institute of Electrochemistry and Energy Systems “Academician Evgeni Budevski”, Bulgarian Academy of Sciences, Bulgaria
Tel.: +359 2 979 2757
E-mail: dzhamal.uzun@iees.bas.bg

Adriana Gigova
Institute of Electrochemistry and Energy Systems “Academician Evgeni Budevski”, Bulgarian Academy of Sciences, Bulgaria
Tel.: +359 2 979 2719
E-mail: a.gigova@iees.bas.bg

Abstract: *The newly synthesized composites based on natural zeolite modified with Cellulose phosphate by microwave-assisted synthesis are reported here. Microwave irradiation conditions, such as irradiation power and time, required to optimize the synthesis of zeolite electrochemical materials were studied.*

The growing interest in the use of zeolite-modified electrodes results from the specific framework structure, containing the three-dimensional system of cages, and channels with various shapes, sizes, and topologies (Chen, C.Y., et al). Their molecular sieve properties and ability to undergo the ion-exchange process with transition metals result in their catalytic property (Guzmán-Vargas, A., et al; Porada, R., et al). Cellulose-based materials also show interesting electrochemical properties and will be interesting to study their application of it for hydrogen production (Marzouki, R., et al).

The electrolytic model solution content of 1 M KOH and 18 g.l⁻¹ NaCl. The electrocatalysts were characterized by SEM, XRD, and BET. The electrodes are studied electrochemically by means of cyclic voltammetry, galvanostatic measurements, and Tafel slopes. The electrodes are designed and optimized in terms of the amount of composites.

Keywords: microwave assisted synthesis, cellulose phosphate, natural zeolite, seawater, electrocatalysts

ВЪВЕДЕНИЕ

Материалите на базата на преходен метал–фосфор представляват широк спектър от системи от преходен метал–фосфор–въглерод до фосфид, фосфат и фосфонат, които са привличат значително внимание поради големия си потенциал в технологиите за електрохимично преобразуване и съхранение на енергия, като електролиза на вода, горивни клетки и батерии метал–въздух. Последните проучвания доказват, че преходен метал–фосфор–въглерод може да действа като ефективен катализатор за реакция на намаляване на кислорода в катодното отделение на горивните клетки. Фосфидите на преходните метали се изследват за реакция на отделяне на водород с висока активност и стабилност в широк диапазон на рН от

⁷⁸: Докладът е представен на заседание на секция „IT и технически науки“ на 61 международна научна конференция „Нови индустрии, дигитална икономика, общество – проекции на бъдещето – V“, проведена във Филаал-Силистра на Русенски университет „А. Кънчев, на 28 октомври 2022г. с оригинално заглавие на български език: “СИНТЕЗ И ПРИЛОЖЕНИЕ НА ФОСФОРСЪДЪРЖАЩИ КОМПОЗИТИ КАТО ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ МАТЕРИАЛИ».

0–14. Установено е, че преходен метал–фосфор показва електрокаталитична производителност за реакцията на отделяне на кислород в алкална среда. Съответните изследвания на фосфатите и фосфонатите на преходните метали са относително оскъдни, но няколко проучвания доказват техния потенциал в областта на електрокаталитичните реакции на отделяне на кислород (Zhao et al., (2017).

Материали на основата на целулоза показват интересни електрически свойства. Измервания на алкално-целулозна проводимост на смеси полиетилен оксид/карбоксиметил целулоза показват, че за PEO/CMC с 30/70 тегл.%, е с електропроводимост от $5,19 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$.

Етилцелулозата показва филмообразуващи и механични свойства. Включването на фосфатите на Ni (II), Sn или Mg (II) в нейната структура подобрява електрохимичната проводимост. Тези електрохимични характеристики могат да приложат в биосензори и фармацевтични продукти (Marzouki et al., 2021).

Зеолитите като естествени и синтетични кристални алумосиликати предлагат много уникални и специфични химични, физични и структурни свойства, изключително ценни при проектирането на електроаналитични сензори. Електродите, модифицирани със зеолит (ZME) са широко изследвани през последните десетилетия и в литературата се появяват редица данни относно модифицирането на повърхността на електрода със зеолити, включително методи за тяхното получаване, механизъм на пренос на заряд и аналитично приложение на ZME. Нарастващият интерес към използването на ZME за електроаналитични цели е резултат от специфичната рамкова структура на зеолитите, съдържаща триизмерна система и канали с различни форми, размери и топологии, които определят техните свойства на молекулно сито, както и способността да се подлагат на процес на йонообмен с преходни метали, което води до тяхното каталитично свойство. Освен това стабилността при висока температура, неразтворимостта в повечето органични разтворители и устойчивостта в кисела среда правят зеолитите привлекателен модифициращ агент (Porada, R., et. al., 2021).

ИЗЛОЖЕНИЕ

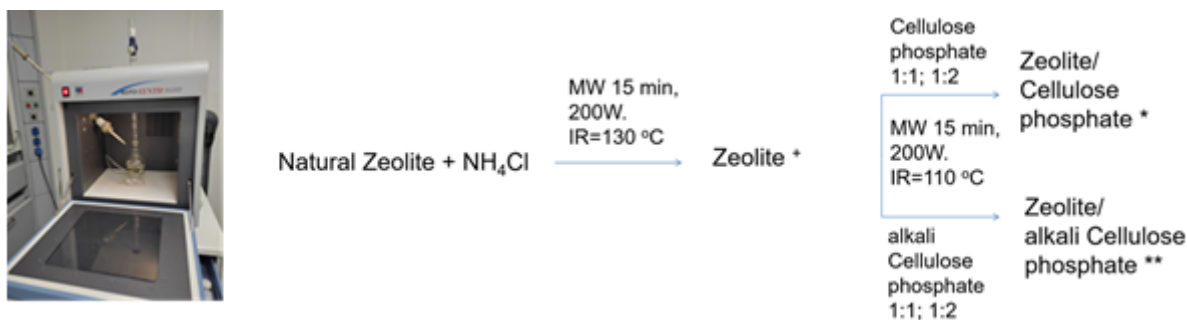
Микровълнов синтез на нанокompозити от зеолит/целулозен фосфат

Използва се микровълново облъчване, което произвежда ефективно вътрешно нагриване (обемно нагриване в ядрото) чрез директно свързване на микровълновата енергия с молекулите (разтворители, реагенти, катализатори), които присъстват в реакционната смес. Използваните реакционни съдове обикновено са направени от (почти) микровълнови прозрачни материали, като боросиликатно стъкло, кварц или тефлон, се получава обърнат температурен градиент в сравнение с конвенционалното термично нагриване (Karpe, С.О., 2004).

При микровълновият синтез не само има моментално нагриване, но и ефект на гореща точка, също така има висок каталитичен ефект. Междувременно превръщането на мономера се увеличава и страничната реакция се намалява и по този начин чистотата и добивът на получения материал се подобряват допълнително (Karmakar et al., 2021).

Микровълнови реакции се провеждат в микровълнов реактор ROTO SYNTH Rotativ Solid Phase, закупен от Milestone, Бергано, Италия.

За да се получи протонираната форма на естествения зеолит (H-NZ), йонообменът се извършва с помощта на микровълново облъчване (подобно на процедурата, описана в (Idris, A., et al., 2019). Естествен зеолит (0,5 g) и 2 М амониев хлорид (NH₄Cl) (10 ml) се смесва в отворен съд. Реакцията се провежда при микровълново облъчване (200 W) при поддържаща температура 130 °С, отчетена с инфрачервен термометър. Реакцията завършва за 15 минути. Продуктът се промива три пъти с дестилирана вода и се възстановява чрез филтруване и се суши при 50 °С под вакуум до постоянно тегло.



Фиг. 1. Микровълнов синтез на нанокompозити от зеолит и целулозен фосфат

Нанокompозит от естествен зеолит/целулозен фосфат (ZCPh) е синтезиран при микровълново облъчване: чрез добавяне на естествен зеолит към целулозен фосфат или алкален целулозен фосфат в тегловно съотношение 1:1 и 1:2, нагряване на реакционната смес при 200 W за 15 минути. Реакциите се провеждат с използване на DI вода като омокрящ агент. Синтеза на нанокompозитите с помощта на микровълново облъчване, в сравнение с конвенционалното нагряване, протича за по-кратко време и с по-висок добив. Реакционните смеси се промиват три пъти с дестилирана вода и се филтрат чрез обикновено филтруване и се сушат при 50 °C под вакуум до постоянно тегло за всички проби.

Таблица 1. Реакционни условия за получаване на нанокompозити от зеолит и целулозен фосфат.

Проба	Зеолит:Р-сдържащ материали, wt	MW, watts	Време на реакцията, min
ZCPh-1*	1:1	200	15
ZCPh-2	1:2	200	15
ZACPh-1**	1:1	200	15
ZACPh-2	1:2	200	15

* ZCPh- нанокompозит от зеолит/целулозен фосфат

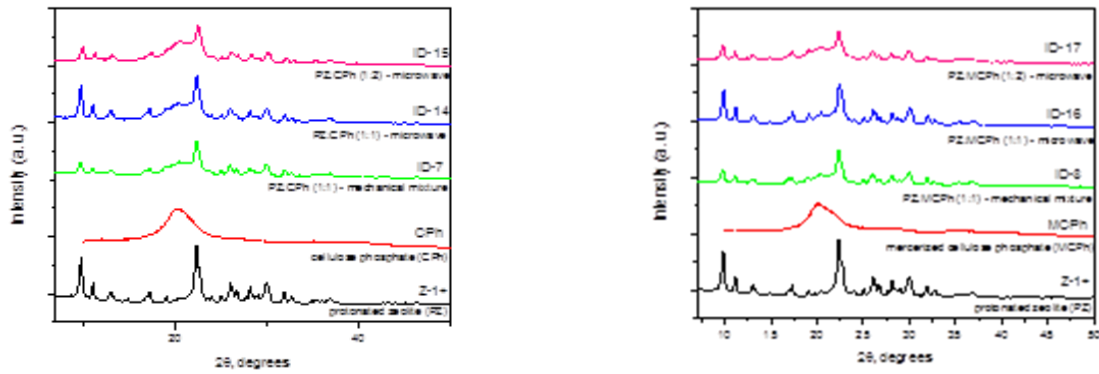
** ZACPh- нанокompозит от зеолит/алкален целулозен фосфат

Физико-химично охарактеризиране на нанокompозити от естествен зеолит/целулозен фосфат

Новосинтезираните композити са охарактеризирани чрез сканираща електронна микроскопия (SEM), рентгенова дифракция (XRD) и Брунауер-Емет-Телер (BET).

XRD анализ

Липсата на ясен дифракционен пик между 19°-22,6° 2θ, съответстващ на CPh, както и появата на аморфно хало се дължат на намаления брой вътрешномолекулни водородни връзки в резултат на въвеждането на фосфатни групи в структурата на CPh.

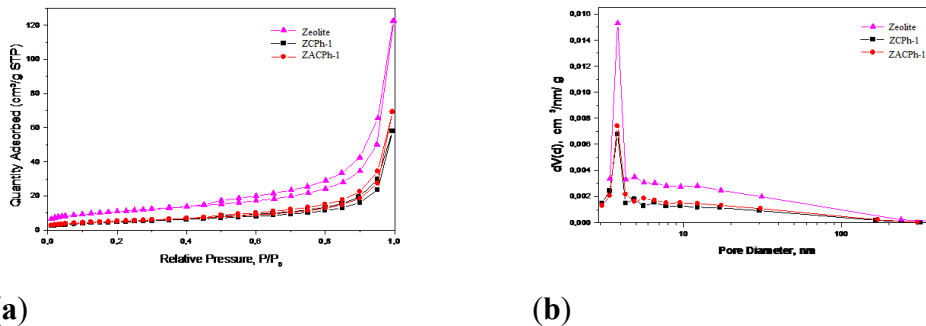


Фиг. 2. XRD анализ на микровълнов синтез на (a) ZCPh или (b) ZACPh нанокompозити съответно.

ВЕТ анализ

Autosorb iQ има способността да измерва адсорбирани или десорбирани обеми азотен азот при относителни налягания в диапазона от 0,001 до малко по-малко от 1,0. Тези данни за обем-налягане могат да бъдат редуцирани от софтуера autosorb iQ в ВЕТ повърхностна площ, изотерми на адсорбция и/или десорбция, разпределение на размера на порите, общ обем на порите.

На тестовите проби пълните изотерми са измерени чрез физиосорбция на азот и представени на Фигура 3.



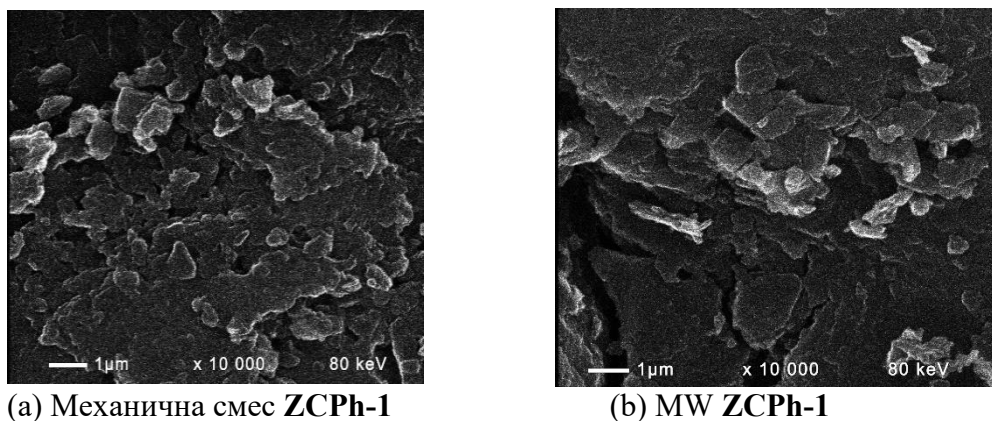
(a)

(b)

Фиг. 3. ВЕТ анализ на изотермата на адсорбция на азот и криви на разпределение на размера на порите: (a) изотермични графики за проби от естествен зеолит, ZCPh-1 и ZACPh-1; (b) Диференциални криви на разпределение на размерите на мезопористите частици за същите проби от естествен зеолит, ZCPh-1 и ZACPh-1.

SEM анализ

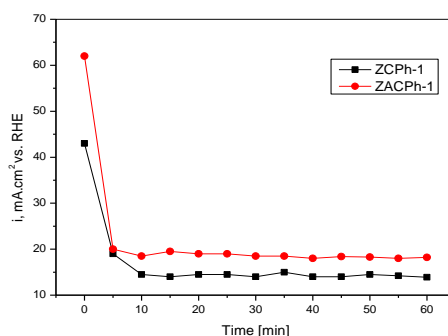
SEM микрографии на пробите (механична смес ZCPh-1 и MW ZCPh-1) са показани на Фиг. 4. Ясно е, че механичната смес ZCPh-1 показва нехомогенности по отношение на разпределението на размера на частиците. След микровълнов синтез на нанокompозити може да се наблюдава увеличаване на активната повърхност на размера на частиците с относително по-добра хомогенност (фиг. 4 (b)).



Фиг. 4. SEM анализ на механична смес и микровълнов синтез (MW) на композит на ZCPh-1

Първоначални електрохимични изследвания

Подготовка на електрода: Различни електроди са изработени, чрез отлагане на катализатора върху работните повърхности на всички електроди, последвано от пресоване и нагряване. Изследваните електроди имат геометрична площ от 1 cm^2 . Електродите се приготвят от смес от масата на катализатора (постоянна за всички електроди – 100 mg) и тefлонизиран въглерод Vulcan XC-72 (35 % тefлон) със съдържание 50 mg/cm^2 . Сместа се пресова и като токовод е използван мрежа от неръждаема стомана.



Фиг. 5. Анализ на потенциозатична крива на електроди, приготвени от ZCPh катализатори (при MW-подпомогнато).
Е-константа = $1,4 \text{ V}$. Електролит: $1 \text{ M KOH} + 18 \text{ g l}^{-1} \text{ NaCl}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

ИЗВОДИ

В този доклад представяме нашето предварително проучване за ефекта на фосфорсъдържащи нанокompозити от естествен зеолит и целулозен фосфат, за включването им в системи за чиста енергия.

Материалите на базата на фосфор, фосфати, фосфонати и фосфили, са много привлекателна група енергийни материали, които са евтини, нетоксични и широко разпространени.

Зеолитите имат голямо предимство за съхранение и преобразуване на енергия, поради техните достъпни активни места и лесен трансфер на маса/заряд. Следователно, нанокompозити от естествен зеолит и целулозен фосфат, определено ще се възползват както от структурното превъзходство, така и от присъщите качества на материалите.

Нанокompозитът от естествен зеолит и целулозен фосфат има много добри електрохимични свойства с по-ниски свръхнапрежения в сравнение с тестваните чисти електродни проби.

Благодарности: Авторите любезно благодарят за финансовата подкрепа на проект № BG05M2OP001-1.002-0014 „Център за компетентност ХИТМОБИЛ – Технологии и системи за генериране, съхранение и потребление на чиста енергия”, финансиран от Оперативна програма „Наука и образование за интелигентен растеж” 2014–2020 г., съфинансиран от ЕС от Европейския фонд за регионално развитие.

REFERENCES

- Gabriel, C., Gabriel, S., Grant, E. H., Halstead, B. S., Mingos, D. M. P., (1998). Dielectric Parameters Relevant to Microwave Dielectric heating. *Chem. Soc. Rev.*, 27, 213 – 223.
- Idris, A., Saleh, T., Muraza, O., Sanhoob, M., Aziz, M., A., Al-Betar, A-R. (2019). Synthesis of phosphate-modified zeolite as a modifier in carbon paste electrode for nitrite electrochemical detection. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, 3283–3293.
- Kappe, C. O. (2004). Synthetic Methods Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 6250 –6284.
- Karmakar, M., Mondal, H., Ghosh, N.N.P., Chattopadhyay, K., Singha N.R. (2021). Synthesis of gum tragacanth-grafted pentapolymer hydrogels for As(III) exclusion: Roles of microwaves, RSM optimization, and DFT studies. *Int. J. Biol. Macromol.*, 184, 909-925.
- Marzouki, R., Brahmia, A., Alsulami, Q., A., Keshk, S., M., Emwas, A.-H., Jaremko, M., Zidb, M., F., Heinzei, T. (2021). Structure, thermal stability and electrical properties of cellulose-6-phosphate: de-velopment of a novel fast Na-ionic conductor. *Polymer International*, 70(9), 1290–1297.
- Mingos, D. M. P., Baghurst, D. R. (1991). Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, 20, 1–47.
- Porada, R., Fendrych, F., Ba's, B. (2021). Development of novel Mn-zeolite/graphite modified Screen-printed Carbon Electrode for ultrasensitive and selective determination of folic acid. *Measurement*, 179, 109450.
- Stass, D. V., Woodward, J. R., Timmel, C. R., Hore, P. J., McLauchlan, K. A. (2000). Radiofrequency magnetic field effects on chemical reaction yields. *Chem. Phys. Lett.*, 329, 15–22.
- Timmel, C. R., Hore, P. J. (1996). Oscillating magnetic field effects on the yields of radical pair reactions. *Chem. Phys. Lett.*, 257, 401 – 408.
- Woodward, J. R., Jackson, R. J., Timmel, C. R., Hore, P. J., McLauchlan, K. A. (1997). Resonant radiofrequency magnetic field effects on a chemical reaction, *Chem. Phys. Lett.*, 272, 376 –382.
- Zhao, H., Yuan, Z.-Y., (2017). Transition metal–phosphorus-based materials for electrocatalytic energy conversion reactions. *Catalysis Science & Technology*, 2, 330-347