Статья поступила в редакцию: 20.10.2026
Статья принята к публикации: 28.10.2026
Статья опубликована: 07.11.2026

УДК 546.73+546.74+546.18:544.1

DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11.23625

Гидротермальный синтез и физико-химическое исследование системы Ni-Co-P

Рашидова Камила Хамидовна
DSc, доц.
Джизакский государственный педагогический университет
Республика Узбекистан, г. Джизак
E-mail: tunikom57@mail.ru

Тургунов Анвар Исроил угли
докторант
Джизакский государственный педагогический университет
Республика Узбекистан, г. Джизак

Мусакаева Сабина Ришатовна
докторант
Джизакский государственный педагогический университет
Республика Узбекистан, г. Джизак

Hydrothermal synthesis and physicochemical characterization of the Ni–Co–P system

Rashidova Kamila
(DSc), Associate Professor
Jizzakh State Pedagogical University
Republic of Uzbekistan, Jizzakh

Turgunov Anvar
Doctoral Student
Jizzakh State Pedagogical University
Republic of Uzbekistan, Jizzakh

Musakaeva Sabina
Doctoral Student
Jizzakh State Pedagogical University
Republic of Uzbekistan, Jizzakh

Библиографическое описание: Рашидова К.Х., Тургунов А.И.У., Мусакаева С.Р. Гидротермальный синтез и физико-химическое исследование системы Ni-Co-P // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23625

Аннотация

В статье предполагается, что гидротермальная обработка солей никеля и кобальта в присутствии красного фосфора и гидроксида калия сопровождается конкурирующим образованием фосфорсодержащих и кислородсодержащих компонентов, влияющих на элементный состав и морфологические особенности конечного продукта. Цель работы заключалась в получении Ni–Co–P-содержащего материала и установлении особенностей его морфологии, локального элементного состава и химических связей. Синтез проводили из $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, красного фосфора и KOH при исходном мольном соотношении Ni:Co:P = 1:1:5 и 1:1:3. Гидротермальную обработку осуществляли при 200 °C в течение 24 ч. Полученный материал исследовали методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и ИК-спектроскопии. СЭМ-изображения выявили неоднородную иерархическую морфологию, представленную агломератами радиально ориентированных игольчатых и пластинчатых кристаллитов. По данным ЭДС массовые доли элементов составили: Ni - 26,71 %, Co - 3,20 %, P - 32,18 %, O - 36,85 % и C - 1,06 %. Рассчитанное атомное отношение Ni:Co составило приблизительно 8,38:1, что свидетельствует о преимущественном содержании никеля в локально проанализированной области и несоответствии состава исходному мольному отношению металлов 1:1. В ИК-спектре зарегистрированы полосы, относимые к колебаниям поверхностных O–H-групп, адсорбированной воды, связей P–O и P–O–P, а также металл–кислородных фрагментов. Совокупность полученных результатов указывает на формирование морфологически и элементно неоднородной Ni–Co–P-содержащей системы с существенным содержанием кислородсодержащих фосфорных компонентов. Установление фазового состава и подтверждение присутствия индивидуальных фосфидных фаз требуют сопоставления результатов с данными рентгенофазового и поверхностно-чувствительного анализа.

Abstract

This study proposes that the hydrothermal treatment of nickel and cobalt salts in the presence of red phosphorus and potassium hydroxide involves the competitive formation of phosphorus-containing and oxygen-containing components, which influence the elemental composition and morphological characteristics of the final product. The aim of this work was to synthesize a Ni–Co–P-containing material and determine its surface morphology, local elemental composition, and bonding characteristics. The synthesis was carried out using $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, red phosphorus, and KOH at initial Ni:Co:P molar ratios of 1:1:5 and 1:1:3. Hydrothermal treatment was conducted at 200 °C for 24 h. The resulting material was characterized by scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and Fourier-transform infrared spectroscopy.

The SEM images revealed a heterogeneous hierarchical morphology consisting of agglomerates of radially oriented needle-like and plate-like crystallites. According to the EDS results, the elemental mass fractions were 26.71 wt.% Ni, 3.20 wt.% Co, 32.18 wt.% P, 36.85 wt.% O, and 1.06 wt.% C. The calculated local atomic ratio of Ni:Co was approximately 8.38:1, indicating nickel enrichment within the analyzed region and a substantial deviation from the initial

Ni:Co molar ratio of 1:1. The FTIR spectrum exhibited absorption bands attributable to the vibrations of surface O–H groups, adsorbed water, P–O and P–O–P bonds, and metal–oxygen moieties.

The combined results indicate the formation of a morphologically and compositionally heterogeneous Ni–Co–P-containing system with a substantial proportion of oxygen-containing phosphorus components. Definitive determination of the phase composition and confirmation of individual phosphide phases require complementary X-ray diffraction and surface-sensitive analyses.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, Ni–Co–P-содержащий материал, красный фосфор, морфология поверхности, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, ИК-спектроскопия, кислородсодержащие фосфорные компоненты.

Keywords: hydrothermal synthesis, Ni–Co–P-containing material, red phosphorus, surface morphology, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, FTIR spectroscopy, oxygen-containing phosphorus components.

Введение

Водородная энергетика рассматривается как одно из перспективных направлений устойчивого развития энергетических систем [1]. Электрохимическое расщепление воды позволяет получать водород высокой чистоты, однако эффективность данного процесса ограничивается медленной кинетикой электродных реакций [2]. Фосфиды переходных металлов представляют интерес в качестве функциональных материалов благодаря регулируемому составу, электронной проводимости и возможности формирования развитой поверхности [3]. Hu с соавторами получили иерархические полые Ni–Co–P-наноструктуры с ориентированными нанослоями и исследовали их электрокаталитические свойства в процессах расщепления воды [4]. Ma с соавторами синтезировали трёхмерные наноструктуры фосфида никеля-кобальта и изучили их активность в реакции выделения водорода в кислой и щелочной средах [5]. Гидротермальное получение никель-, кобальт- и Ni–Co–P-содержащих материалов с использованием красного фосфора рассмотрено в ряде исследований [6, 7].

В последующих работах изучены морфологические, структурные и электрокаталитические характеристики Ni–Co–P-содержащих систем [8–15]. Современные обзорные исследования посвящены методам синтеза, механизмам формирования и функциональным свойствам фосфидов переходных металлов [16–18]. Несмотря на накопленные результаты, влияние исходного мольного соотношения Ni:Co:P при одностадийном гидротермальном взаимодействии хлоридов никеля и кобальта с красным фосфором в присутствии KOH изучено недостаточно. В частности, отсутствуют систематические сведения о влиянии содержания красного фосфора на морфологию продукта, локальный элементный состав и характер кислородсодержащих фосфорных групп. Указанные нерешённые вопросы определяют исследовательский пробел настоящей работы.

Научная новизна работы состоит в сравнительном исследовании морфологических, элементных и спектроскопических особенностей Ni–Co–P-содержащих продуктов, полученных в одинаковых гидротермальных условиях при исходных мольных соотношениях Ni:Co:P = 1:1:3 и 1:1:5. Установлено, что изменение исходного содержания красного фосфора сопровождается различиями в характере агрегации частиц и характеристиках полос поглощения, относимых к связям P–O и P–O–P. По данным локального ЭДС-анализа выявлены отклонение атомного отношения Ni:Co от исходного мольного отношения металлов 1:1 и присутствие значительного количества кислорода, согласующееся с результатами ИК-Фурье-спектроскопии. Цель настоящей работы заключалась в гидротермальном получении Ni–Co–P-содержащих продуктов при исходных мольных соотношениях Ni:Co:P = 1:1:3 и 1:1:5, сравнительном исследовании морфологии их поверхности и особенностей химических связей, а также определении локального элементного состава методом ЭДС.

Материалы и методы

Для синтеза использовали гексагидрат хлорида никеля(II) ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$, ≥98 %), гексагидрат хлорида кобальта(II) ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$, ≥98 %), красный фосфор (P, ≥99 %), гидроксид калия (KOH, ≥85 %), этанол (C_2H_5OH, ≥99,5 %) и деионизированную воду. Реагенты применяли без дополнительной очистки.

Ni–Co–P-содержащий материал получали одностадийным гидротермальным методом. В типичном синтезе 0,2377 г (1,00 ммоль) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и 0,2379 г (1,00 ммоль) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ растворяли в 60 мл деионизированной воды при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке до образования однородного раствора. Затем последовательно добавляли 0,1549 г (5,00 ммоль) красного фосфора и 0,5611 г (10,00 ммоль) KOH. Исходное мольное соотношение Ni:Co:P составляло 1:1:5. Полученную суспензию переносили в герметично закрываемый автоклав из нержавеющей стали вместимостью 100 мл с тефлоновым вкладышем. Автоклав нагревали до 200 °C и выдерживали при этой температуре в течение 24 ч. После завершения гидротермальной обработки автоклав естественным образом охлаждали до комнатной температуры. После каждого промывания продукт повторно центрифугировали при 7300 об·мин$^{-1}$ в течение 5 мин.После удаления надосадочной жидкости осадок трижды промывали деионизированной водой и трижды этанолом для удаления остаточных ионов и непрореагировавших исходных веществ.



Рисунок 1. Схема гидротермального синтеза Ni–Co–P-содержащего материала

После каждого промывания продукт повторно центрифугировали при 7800 об·мин$^{-1}$ в течение 5 мин. Полученный продукт сушили в вакуумном сушильном шкафу при 70 °C в течение 5 ч. Для оценки влияния исходного содержания красного фосфора проводили сравнительные синтезы при мольных соотношениях Ni:Co:P = 1:1:3 и 1:1:5 с сохранением остальных экспериментальных параметров. Полученные образцы исследовали в одинаковых условиях методами СЭМ, ЭДС и ИК-Фурье-спектроскопии. Для получения образца с исходным мольным соотношением Ni:Co:P = 1:1:3 к раствору, содержащему 0,2377 г (1,00 ммоль) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и 0,2379 г (1,00 ммоль) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, добавляли 0,0929 г (3,00 ммоль) красного фосфора. Остальные параметры синтеза сохраняли неизменными. Последовательность основных стадий получения Ni–Co–P-содержащих материалов представлена на рис. 1. Образцы с исходными мольными соотношениями Ni:Co:P = 1:1:3 и 1:1:5 синтезировали при одинаковых экспериментальных условиях. При сравнении образцов учитывали различия в морфологии поверхности, локальном элементном составе и характеристиках ИК-спектров. Возможное формирование связей металл–фосфор условно представлено следующими схемами:

Ni–OH + P* → Ni–P,

Co–OH + P* → Co–P,

где P* обозначает совокупность реакционноспособных фосфорсодержащих частиц, образующихся в щелочной гидротермальной среде. Приведённые схемы не являются стехиометрическими уравнениями реакций и используются только для иллюстрации предполагаемого формирования связей Ni–P и Co–P. Морфологию и микроструктуру поверхности синтезированных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе ZEISS EVO MA 10 (Carl Zeiss, Германия) в режиме высокого вакуума. Для подготовки к исследованию порошкообразный образец фиксировали на круглом металлическом держателе с помощью двусторонней электропроводящей углеродной ленты, обеспечивающей надёжное закрепление частиц и отвод поверхностного заряда. СЭМ-изображения регистрировали при ускоряющем напряжении EHT = 10,0 кВ и рабочем расстоянии WD = 8,5 мм. Съёмку проводили в режиме регистрации вторичных электронов с использованием SE-детектора и программного обеспечения SmartSEM. Локальный элементный состав образцов определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на аналитической системе Oxford Instruments AZtec Energy Advanced, оснащённой кремний-дрейфовым детектором X-act SDD и интегрированной в микроскоп ZEISS EVO MA 10. ЭДС-анализ проводили не менее чем в трёх различных участках поверхности каждого образца. Для каждой исследованной области регистрировали ЭДС-спектр и определяли массовые доли обнаруженных элементов. Результаты представлены в виде электронных микрофотографий с обозначением зон анализа, соответствующих ЭДС-спектров и таблиц локального элементного состава.

Содержание обнаруженных элементов выражали в массовых процентах. Для каждого образца анализировали не менее трёх различных участков поверхности. Результаты локального ЭДС-анализа использовали для оценки элементного состава отдельных исследованных участков поверхности. Качественный анализ химических связей и функциональных групп в синтезированных образцах проводили методом ИК-Фурье-спектроскопии на спектрометре Nicolet iS50 (Thermo Fisher Scientific, США). Спектры

регистрировали при комнатной температуре в диапазоне 4000–400 $см^{-1}$. Спектральное разрешение составляло не хуже 0,1 $см^{-1}$, а абсолютная погрешность определения волнового числа – не более ±0,2 $см^{-1}$. Измерения выполняли методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО, ATR) с использованием приставки с алмазным кристаллом. Порошкообразный образец размещали на поверхности ATR-кристалла и прижимали зондом для обеспечения стабильного контакта. Перед регистрацией каждого спектра образца записывали фоновый спектр в идентичных условиях и выполняли автоматическую коррекцию относительно фона. Обработку ИК-спектров проводили путём определения положений максимумов полос поглощения и их отнесения к соответствующим типам химических связей и функциональным группам. Интерпретацию проводили с учётом положения, интенсивности и формы полос поглощения, а также путём сопоставления ИК-спектров образцов, полученных при исходных мольных соотношениях Ni:Co:P = 1:1:3 и 1:1:5. Данные ИК-спектроскопии использовали для установления наличия поверхностных O–H-групп, адсорбированной воды и кислородсодержащих фосфорных групп со связями P–O и P–O–P. ИК-спектры не использовали для самостоятельной идентификации индивидуальных кристаллических фаз. Для оценки влияния исходного содержания красного фосфора проводили сравнительные синтезы при мольных соотношениях Ni:Co:P = 1:1:3 и 1:1:5 с сохранением остальных экспериментальных параметров. Полученные образцы исследовали в одинаковых условиях методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и ИК-Фурье-спектроскопии. Сопоставление полученных данных использовали для оценки влияния исходного мольного соотношения компонентов на морфологию поверхности, локальный элементный состав и особенности химических связей в продуктах синтеза.

Результаты и обсуждение

ИК-спектр синтезированной Ni–Co–P-содержащей системы характеризуется наличием широкой полосы в области 3195 $см^{-1}$, относимой к валентным колебаниям поверхностных гидроксильных групп и адсорбированной воды. Полоса при 1637 $см^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям молекул H_2O. В ИК-спектре обнаружены полосы, относящиеся к поверхностным O–H-группам, адсорбированной воде и колебаниям связей P–O и P–O–P. Слабый сигнал при 2325 $см^{-1}$ может быть связан с вкладом атмосферного CO_2 и поэтому не использовался для структурной идентификации образца. Сигналы при 735–711 $см^{-1}$ могут включать вклад колебаний мостиковых связей P–O–P в кислородсодержащих фосфорных группах (рис.2).

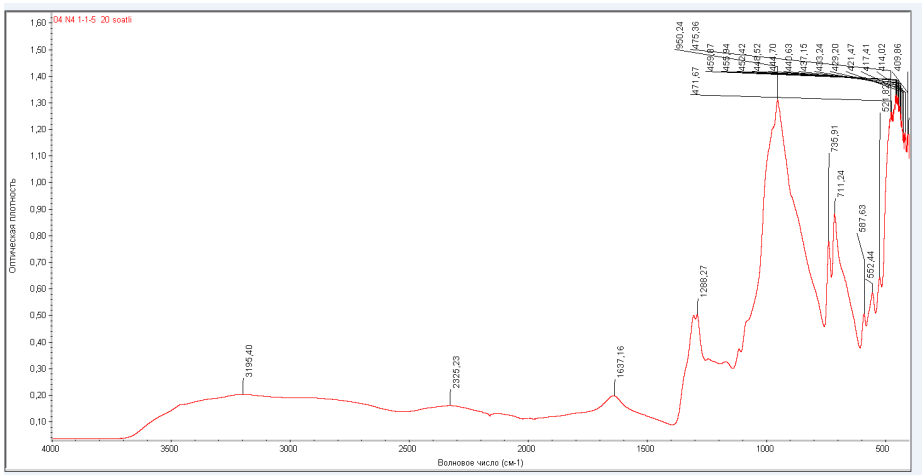


Рисунок 2. ИК-Фурье-спектр Ni–Co–P-содержащего образца, синтезированного при исходном мольном соотношении Ni:Co:P = 1:1:5

Низкочастотные полосы в диапазоне 588–410 $см^{-1}$ связаны с деформационными колебаниями фосфатного каркаса и колебаниями связей Ni–O и Co–O. Полученные данные указывают на вероятное присутствие кислородсодержащих фосфорных компонентов. Однозначное установление кристаллического фазового состава требует проведения рентгенофазового анализа. Наличие фосфидной фазы должно оцениваться преимущественно по данным рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

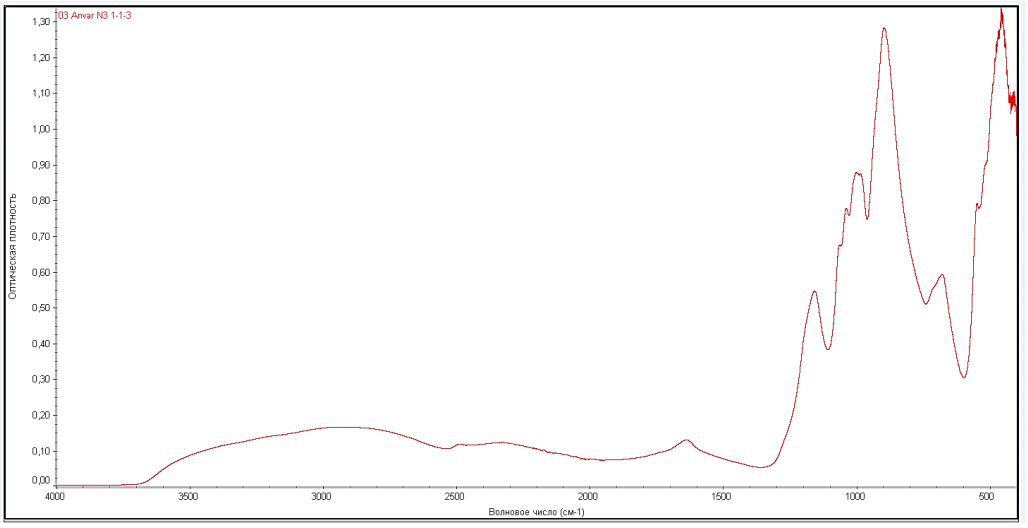


Рисунок 3. ИК-Фурье-спектр Ni–Co–P-содержащего образца, синтезированного при исходном мольном соотношении Ni:Co:P = 1:1:3

ИК-Фурье-спектр образца, синтезированного при исходном мольном соотношении Ni:Co:P = 1:1:3, представлен на рисунке 3**.** В спектре наблюдается широкая полоса поглощения в области 3600–2800 $см^{-1}$, обусловленная преимущественно валентными колебаниями поверхностных O–H-групп и молекул адсорбированной воды. Полоса в интервале 1650–1600 $см^{-1}$ может быть отнесена к деформационным колебаниям молекул воды. Слабый сигнал около 2325 $см^{-1}$, вероятно, обусловлен вкладом атмосферного CO_2 или особенностями регистрации фонового спектра; поэтому он не использовался для структурной идентификации образца.

Наиболее интенсивное поглощение наблюдается в диапазоне 1200–900 $см^{-1}$ и преимущественно связано с валентными колебаниями связей P–O в кислородсодержащих фосфорных группах. Сложная форма этой спектральной области и наличие нескольких перекрывающихся максимумов свидетельствуют о неоднородности локального координационного окружения атомов фосфора. Полосы в интервале 750–600 $см^{-1}$ могут быть связаны с колебаниями мостиковых связей P–O–P и деформационными колебаниями фосфатного каркаса. Низкочастотные полосы ниже 600 $см^{-1}$ могут включать вклад деформационных колебаний кислородсодержащих фосфорных групп, а также колебаний связей Ni–O и Co–O. Таким образом, результаты ИК-Фурье-спектроскопии указывают на присутствие в образце поверхностных гидроксильных групп, адсорбированной воды и кислородсодержащих фосфорных компонентов. Вместе с тем ИК-спектроскопия не позволяет самостоятельно подтвердить образование индивидуальной фосфидной фазы NiCoP. Данные ИК-Фурье-спектроскопии в сочетании с результатами ЭДС подтверждают присутствие Ni, Co, P и O в исследуемом образце и указывают на наличие кислородсодержащих фосфорных компонентов.

В ИК-спектрах обоих образцов зарегистрированы полосы, соответствующие колебаниям связей O–H, P–O и P–O–P. Увеличение исходного количества красного фосфора от соотношения Ni:Co:P = 1:1:3 до 1:1:5 не сопровождалось исчезновением кислородсодержащих фосфорных компонентов. Различия в форме и относительной интенсивности полос в области 1200–600 $см^{-1}$ могут отражать изменение локального окружения атомов фосфора. Однако количественная оценка содержания отдельных функциональных групп по ненормированным ИК-спектрам не проводилась. Сравнение образцов, полученных при исходных мольных соотношениях Ni:Co:P = 1:1:3 и 1:1:5, выявило различия в морфологии поверхности. Для обоих образцов характерно образование неоднородных агрегированных структур. Вместе с тем изменение исходного содержания красного фосфора сопровождалось изменением характера агрегации, плотности упаковки и рельефа поверхности. Наблюдаемые различия свидетельствуют о влиянии исходного соотношения компонентов на формирование морфологии продукта в гидротермальных условиях.

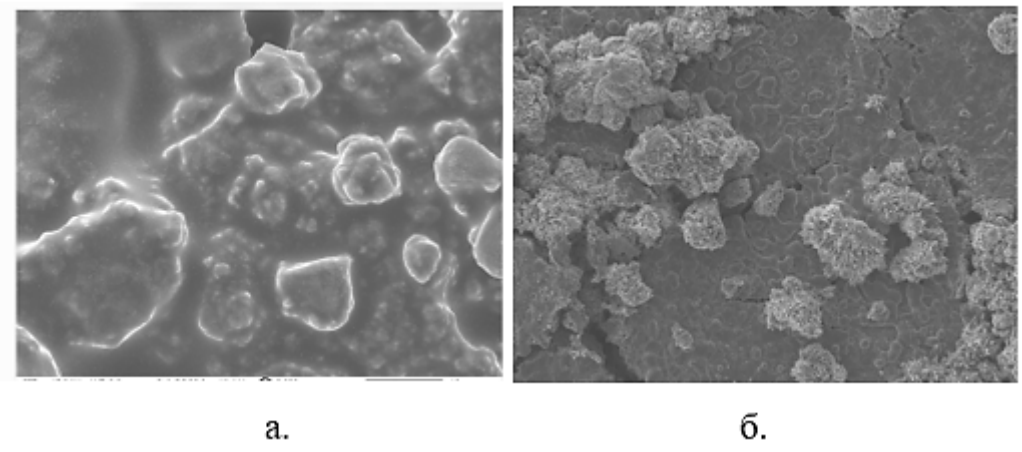


Рисунок 4. СЭМ-микрофотографии Ni–Co–P-содержащих образцов, синтезированных при различных исходных мольных соотношениях Ni:Co:P: а - 1:1:5; б - 1:1:3. Увеличение ×3500

Морфологические особенности Ni–Co–P-содержащих образцов, полученных при исходных мольных соотношениях Ni:Co:P = 1:1:5 и 1:1:3, исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Соответствующие СЭМ-микрофотографии представлены на рисунке 4. В обоих образцах наблюдается неоднородная поверхность, сформированная агломератами частиц различной формы и размера. В структуре присутствуют игольчатые и пластинчатые элементы, объединённые в более крупные агрегаты. Между ними выявляются углубления, межчастичные пустоты и участки рыхлого строения. Такая морфология может формироваться вследствие одновременного протекания процессов зародышеобразования, роста кристаллитов и их последующей агрегации в гидротермальных условиях.

Сравнение СЭМ-микрофотографий образцов выявило различия в характере агрегации частиц, плотности их упаковки и рельефе поверхности при изменении исходного мольного соотношения Ni:Co:P от 1:1:3 до 1:1:5. Наблюдаемые морфологические особенности могут быть связаны с влиянием содержания фосфорсодержащих компонентов на процессы зародышеобразования, роста и последующей агрегации структурных элементов в гидротермальных условиях. Сравнение СЭМ-изображений образцов, полученных при исходных мольных соотношениях Ni:Co:P = 1:1:3 и 1:1:5, выявило различия в морфологии поверхности. Для обоих образцов характерно образование неоднородных агрегированных структур. Вместе с тем увеличение исходного содержания красного фосфора сопровождалось изменением характера агрегации, плотности упаковки и рельефа поверхности. Наблюдаемые различия свидетельствуют о влиянии исходного соотношения компонентов на формирование морфологии продукта в гидротермальных условиях.

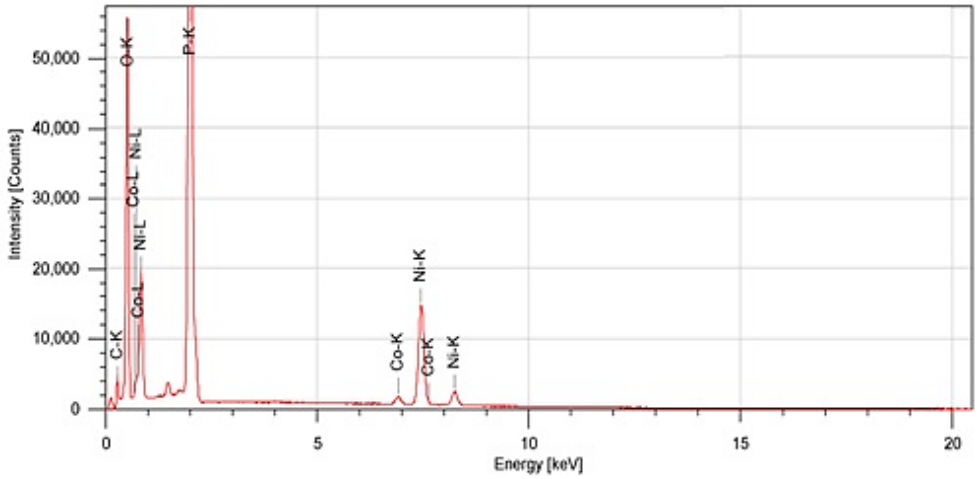


Рисунок 5. ЭДС-спектр элементного состава Ni–Co–P-содержащего образца, синтезированного при исходном мольном соотношении Ni:Co:P = 1:1:5

В ЭДС-спектре исследуемого образца, представленном на рис. 5, показаны характеристические линии углерода, кислорода, фосфора, кобальта и никеля. Наиболее интенсивные пики соответствуют кислороду, фосфору и никелю, являющимся основными компонентами исследуемой Ni–Co–P-содержащей системы.

По данным локального ЭДС-анализа содержание никеля и кобальта составило 26,71 и 3,20 масс.% соответственно. Рассчитанное атомное отношение Ni:Co составило приблизительно 8,4:1, что существенно отличается от исходного мольного отношения Ni:Co = 1:1. Такое расхождение может быть связано с неоднородным распределением компонентов в локально анализируемой области, различиями в гидролизе и осаждении соединений Ni и Co, а также частичным вымыванием растворимых соединений кобальта на стадиях гидротермальной обработки и промывания. Кроме того, ЭДС является локальным полуколичественным методом, поэтому полученное соотношение не следует рассматривать как средний объёмный состав всего образца.

Высокое содержание кислорода, составляющее 36,85 масс.%, указывает на присутствие кислородсодержащих компонентов. Кислород может входить в состав фосфатных, гидроксидных и оксидных соединений, а также поверхностных гидроксильных групп и адсорбированной воды. Полученный результат согласуется с наличием полос P–O, P–O–P и O–H в ИК-спектре. Однако данные ЭДС не позволяют установить химическое состояние кислорода или однозначно идентифицировать соответствующие кристаллические фазы.

На экспериментально зарегистрированном ЭДС-спектре идентифицированы характеристические линии следующих элементов: C Kα – около 0,28 кэВ, O Kα – около 0,52 кэВ, Co Lα – около 0,78 кэВ, Ni Lα – около 0,85 кэВ, P Kα – около 2,01 кэВ, Co Kα – около 6,93 кэВ, Ni Kα – около 7,48 кэВ, Co Kβ – около 7,65 кэВ и Ni Kβ – около 8,27 кэВ. При количественной обработке спектра учитывали возможное перекрывание близко расположенных линий Co Kβ и Ni Kα.

По данным локального ЭДС-анализа, массовые доли кислорода и фосфора в исследованной области образца составили 36,85 и 32,18 % соответственно. В ИК-спектре зарегистрированы полосы, относимые к колебаниям связей P–O и P–O–P, что указывает на присутствие кислородсодержащих фосфорных компонентов. Вместе с тем результаты ЭДС и ИК-Фурье-спектроскопии не позволяют однозначно идентифицировать индивидуальные кристаллические фазы Ni_2P, Ni_5P_4, CoP, Co_2P или смешанные никель-кобальтовые фосфиды. В связи с отсутствием данных порошкового рентгенофазового анализа исследованный продукт в настоящей работе обозначен как Ni–Co–P-содержащий материал без отнесения к конкретной кристаллической фазе

Заключение

В работе гидротермальным методом при 200 °C в течение 24 ч получены Ni–Co–P-содержащие продукты при исходных мольных соотношениях Ni:Co:P = 1:1:5 и 1:1:3. По данным СЭМ, поверхности обоих образцов характеризуются неоднородным рельефом и состоят из агрегированных частиц неправильной формы с участками уплотнённой и рыхлой структуры. Сопоставление СЭМ-изображений выявило различия в характере агрегации, плотности упаковки частиц и рельефе поверхности, что указывает на влияние исходного содержания красного фосфора на формирование морфологии продуктов в гидротермальных условиях. Количественное определение размеров частиц не проводилось, поэтому морфологические результаты ограничены качественным описанием исследованных областей.

Для образца, полученного при исходном мольном соотношении Ni:Co:P = 1:1:5, по данным локального ЭДС-анализа содержание Ni, Co, P, O и C составило 26,71, 3,20, 32,18, 36,85 и 1,06 масс.% соответственно. Рассчитанное атомное отношение Ni:Co составило приблизительно 8,4:1 и существенно отличалось от исходного мольного отношения металлов 1:1. Это различие может указывать на неоднородное распределение металлов в локально исследованной области и различное поведение соединений никеля и кобальта в процессе синтеза. ЭДС-анализ образца с соотношением Ni:Co:P = 1:1:3 также подтвердил присутствие Ni, Co, P и O. Различия в локальном элементном составе двух образцов указывают на влияние исходного соотношения компонентов на состав получаемого продукта. Вместе с тем локальный характер ЭДС-анализа не позволяет распространить выявленные соотношения элементов на весь объём образцов.

Высокое содержание кислорода свидетельствует о присутствии кислородсодержащих компонентов. В ИК-спектрах обоих образцов зарегистрированы полосы, относимые к поверхностным O–H-группам, адсорбированной воде, а также колебаниям связей P–O и P–O–P. Различия в форме и относительной интенсивности полос в области 1200–600 $см^{-1}$ могут отражать изменение локального окружения атомов фосфора при изменении исходного мольного соотношения Ni:Co:P от 1:1:3 до 1:1:5. Полоса около 2325 $см^{-1}$ не использовалась для структурной идентификации из-за возможного вклада атмосферного CO_2.

Совокупность результатов ЭДС и ИК-Фурье-спектроскопии подтверждает присутствие в продуктах кислородсодержащих фосфорных компонентов. Однако использованные методы не позволяют однозначно установить кристаллический фазовый состав образцов. Его определение требует проведения рентгенофазового анализа с сопоставлением экспериментальных дифракционных данных с эталонными фазами.

Таким образом, в выбранных условиях синтеза получены морфологически и элементно неоднородные Ni–Co–P-содержащие продукты. Установленные различия в морфологии и локальном элементном составе образцов, отклонение отношения Ni:Co от исходного состава и высокое содержание кислорода необходимо учитывать при дальнейшем выборе и оптимизации условий синтеза. Использованные методы позволили охарактеризовать морфологию поверхности, локальный элементный состав и присутствующие типы химических связей, но не обеспечили идентификацию кристаллических фаз. Поэтому выводы работы ограничены морфологическими, элементными и спектроскопическими характеристиками исследованных образцов. Установление их фазового состава требует проведения порошкового рентгенофазового анализа.

Список литературы

1. Dawood F., Anda M., Shafiullah G.M. Hydrogen production for energy: An overview // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – T. 45, № 7. – P. 3847–3869. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.059.
2. Man I.C., Su H.-Y., Calle-Vallejo F., Hansen H.A., Martínez J.I., Inoglu N.G., Kitchin J.R., Jaramillo T.F., Nørskov J.K., Rossmeisl J. Universality in oxygen evolution electrocatalysis on oxide surfaces // ChemCatChem. – 2011. – T. 3, № 7. – P. 1159–1165. – DOI: 10.1002/cctc.201000397.

3. Lee Y., Jeong W., Hwang Y.J., An B., Lee H., Jeong H., Kim G., Park Y., Kim M., Ha D.-H. Basics, developments, and strategies of transition metal phosphides toward electrocatalytic water splitting: Beyond noble metal catalysts // Journal of Materials Chemistry A. – 2024. – T. 12. – P. 28574–28594. – DOI: 10.1039/D4TA04455J.
4. Hu E., Feng Y., Nai J., Zhao D., Hu Y., Lou X.W. Construction of hierarchical Ni–Co–P hollow nanobricks with oriented nanosheets for efficient overall water splitting // Energy & Environmental Science. – 2018. – T. 11, № 4. – P. 872–880. – DOI: 10.1039/C8EE00076J.
5. Ma B., Yang Z., Chen Y., Yuan Z. Nickel cobalt phosphide with three-dimensional nanostructure as a highly efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in both acidic and alkaline electrolytes // Nano Research. – 2019. – T. 12, № 2. – P. 375–380. – DOI: 10.1007/s12274-018-2226-2.
6. Wang B., Huang X., Zhu Z., Huang H., Dai J. Hydrothermal synthesis of cobalt–nickel bimetallic phosphides // Applied Nanoscience. – 2012. – T. 2. – P. 481–485. – DOI: 10.1007/s13204-012-0062-3.
7. Wang B., Huang X., Zhu Z., Huang H., Dai J. Hydrothermal synthesis method of nickel phosphide nanoparticles // Applied Nanoscience. – 2012. – T. 2. – P. 423–427. – DOI: 10.1007/s13204-012-0057-0.
8. Yu C., Xu F., Luo L., Abbo H.S., Titinchi S.J.J., Shen P.K., Tsiakaras P., Yin S. Bimetallic Ni–Co phosphide nanosheets self-supported on nickel foam as a high-performance electrocatalyst for hydrogen evolution reaction // Electrochimica Acta. – 2019. – T. 317. – P. 191–198. – DOI: 10.1016/j.electacta.2019.05.150.
9. Amorim I., Xu J., Zhang N., Xiong D., Thalluri S.M., Thomas R., Sousa J.P.S., Araújo A., Li H., Liu L. Bi-metallic cobalt–nickel phosphide nanowires for electrocatalysis of the oxygen and hydrogen evolution reactions // Catalysis Today. – 2020. – T. 358. – P. 196–202. – DOI: 10.1016/j.cattod.2019.05.037.
10. An W., Lu W., Ma L., Li W., Yan C., Prova U.H., Wang C., Huang G. Heterojunction regulates the function of coral-like NiCoP for efficient hydrogen evolution reaction // International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. – T. 48, № 92. – P. 35953–35961. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.06.013.
11. Wang D., Umar A., Wu X. Enhanced water electrolysis performance of bifunctional NiCoP electrocatalyst in alkaline media // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2023. – T. 950. – Art. 117888. – DOI: 10.1016/j.jelechem.2023.117888.
12. Sun H., Jin B., Cao S., Zhang J., Li T., Liu X., Liu G., Li J. CeO_2-decorated bimetallic phosphide nanosheet as an efficient catalyst towards water-splitting reaction // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2023. – T. 943. – Art. 117591. – DOI: 10.1016/j.jelechem.2023.117591.
13. Wang X., Yu L., Lv C., Xie Y., Jiao Y., Xin W., Xu T., Su T., Yang L. Regulating catalytic kinetics in nanoclimbing-wall-like NiO/NiCoP hybrids for enhanced overall water splitting // Journal of Materials Chemistry A. – 2024. – T. 12. – P. 18313–18323. – DOI: 10.1039/D4TA02232G.

14. Zhang Z., Han L., Tao K. MnO_x-decorated MOF-derived nickel–cobalt bimetallic phosphide nanosheet arrays for overall water splitting // Dalton Transactions. – 2024. – T. 53. – P. 1757–1765. – DOI: 10.1039/D3DT03631F.
15. Xing Z., Cai W., Wang Y., Chen Q.-Y. Efficient bifunctional V-doped NiCoP/Ni_2P electrocatalysts for overall water splitting via a simple heterointerface construction strategy // ChemCatChem. – 2025. – T. 17, № 6. – DOI: 10.1002/cctc.202402006.
16. Liu Z.-Z., Yu N., Fan R.-Y., Dong B., Yan Z.-F. Design and multilevel regulation of transition metal phosphides for efficient and industrial water electrolysis // Nanoscale. – 2024. – T. 16, № 3. – P. 1080–1101. – DOI: 10.1039/D3NR04822E.
17. Chu Y., Wang D., Shan X., Liu C., Wang W., Mitsuzaki N., Chen Z. Activity engineering to transition metal phosphides as bifunctional electrocatalysts for efficient water-splitting // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – T. 47, № 92. – P. 38983–39000. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.09.070.
18. Su J., Zhou J., Wang L., Liu C., Chen Y. Synthesis and application of transition metal phosphides as electrocatalyst for water splitting // Science Bulletin. – 2017. – T. 62, № 9. – P. 633–644. – DOI: 10.1016/j.scib.2016.12.011.