



*Politechnika Wroclawska*

*Wydział Chemiczny*

*Katedra Zaawansowanych Technologii Materiałowych*

*Zespół Technologii Powierzchni*

Wykorzystanie rozpuszczalników eutektycznych  
do elektroosadzania powłok stopowych Ni-Mo  
jako materiałów aktywnych elektrokatalitycznie  
w procesie wydzielania wodoru z roztworów  
alkalicznych

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Anna Niciejewska

PROMOTOR:

*dr hab. inż. Juliusz Winiarski, prof. PWr*

PROMOTOR POMOCNICZY:

*dr inż. Agnieszka Laszczyńska*

Wykorzystanie rozpuszczalników eutektycznych do elektroosadzania powłok stopowych Ni-Mo jako materiałów aktywnych elektrokatalitycznie w procesie wydzielania wodoru z roztworów alkalicznych

*Pragnę serdecznie podziękować wszystkim, którzy przyczynili się do powstania niniejszej pracy, a w szczególności:*

*promotorom dr inż. Agnieszce Laszczyńskiej i dr hab. inż. Juliuszowi Winiarskiemu za wsparcie wiedzą i doświadczeniem oraz za wszystkie cenne wskazówki i uwagi;*

*całemu zespołowi Technologii Powierzchni z Katedry Zaawansowanych Technologii Materiałowych, a przede wszystkim dr inż. Annie Mazur-Nowackiej, dr inż. Markowi Marczewskiemu i Pani Iwonie Winiarskiej za wsparcie, życzliwość i liczne dyskusje;*

*prof. dr hab. inż. Bogdanowi Szczygłowi za umożliwienie rozpoczęcia pracy naukowej w dziedzinie elektrochemii;*

*dr hab. inż. Włodzimierzowi Tylusowi za wykonanie analizy XPS oraz pomoc w interpretacji;*

*dr inż. Izabeli Matuli oraz dr hab. inż. Grzegorzowi Derczowi z Instytutu Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego za wykonanie analiz GIXD i cenne wskazówki w interpretacji;*

*dr inż. Małgorzacie Rutkowskiej-Gorczyicy oraz mgr inż. Mateuszowi Dziubkowi z Katedry Inżynierii Pojazdów Politechniki Wrocławskiej za wykonanie analizy TEM;*

*Najbliższym za wsparcie, cierpliwość i motywację.*

Wykorzystanie rozpuszczalników eutektycznych do elektroosadzania powłok stopowych Ni-Mo jako materiałów aktywnych elektrokatalitycznie w procesie wydzielania wodoru z roztworów alkalicznych

## Spis treści

Streszczenie .....	6
Abstract.....	7
Wstęp .....	9
Część literaturowa .....	11
Rola wodoru w gospodarce – teraźniejszość i przyszłość .....	11
Elektroliza wody .....	17
Materiały elektrodowe .....	20
Niklowe powłoki stopowe .....	22
Rozpuszczalniki eutektyczne .....	25
Zainteresowanie podjętą tematyką badawczą.....	28
Cel i teza pracy .....	31
Część eksperymentalna.....	33
Otrzymywanie powłok stopowych .....	33
Metody badawcze .....	40
Wyniki badań.....	45
Podsumowanie i wnioski .....	109
Literatura .....	113
Spis symboli i oznaczeń .....	138
Spis rysunków .....	141
Spis tabel .....	146
Dorobek naukowy .....	147
Publikacje.....	147
Wystąpienia konferencyjne.....	148

## Streszczenie

W rozprawie doktorskiej przedstawiono możliwość otrzymania powłok Ni-Mo aktywnych elektrochemicznie w reakcji wydzielania wodoru metodą elektrolizy z roztworów alkalicznych. Powłoki Ni-Mo wytworzono metodą elektroosadzania z kąpeli niewodnych złożonych z rozpuszczalnika eutektycznego  $\text{ChCl:PG}$  oraz soli metali:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Zbadano właściwości elektokatalityczne wytworzonych powłok w  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztworze  $\text{KOH}$ , wykorzystując techniki elektrochemiczne takie jak: woltamperometria cykliczna, polaryzacja potencjodynamiczna, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna, chronopotencjometria. Scharakteryzowało morfologię powierzchni, topografię, strukturę, skład fazowy oraz powierzchniowy.

Powłoki stopowe Ni-Mo charakteryzowały się lepszą aktywnością katalityczną w HER niż niklowa powłoka odniesienia, również podczas badań w warunkach zmiennego potencjału. Mechanizm wydzielania wodoru określono jako Volmera-Heyrovskiego. Wytworzone powłoki charakteryzowały się dość niskim nadpotencjałem wydzielania wodoru, w porównaniu do danych literaturowych. Materiały na ogół miały jednorodną morfologię. W powłokach stopowych występowała faza międzykrystaliczna o stechiometrii zbliżonej do  $\text{Ni}_{0,80}\text{Mo}_{0,20}$ . Wskazany związek tworzył gradient w głąb powłoki. W stanie surowym powierzchnia wybranej powłoki Ni-Mo zbudowana była głównie z niklu metalicznego, natomiast molibden przeważał w formach utlenionych. Wytworzone materiały posiadały właściwości predysponujące je do zastosowania w procesach wydzielania wodoru z roztworów alkalicznych.

## Abstract

The doctoral dissertation presents the possibility of obtaining electrochemically active Ni-Mo coatings in the reaction of hydrogen evolution by electrolysis from alkaline solutions. Ni-Mo coatings were prepared by electrodeposition from non-aqueous baths composed of eutectic solvent ChCl:PG and metal salts:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . The electrocatalytic properties of the coatings in  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KOH solution were investigated using electrochemical techniques such as cyclic voltammetry, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, chronopotentiometry. It characterized surface morphology, topography, structure, phase and surface composition.

The Ni-Mo alloy coatings had better catalytic activity in HER than the reference nickel coating, also when tested under variable potential. The mechanism of hydrogen evolution was referred to as Volmer-Heyrovsky. The produced coatings were characterized by a fairly low excess of hydrogen evolution compared to the literature data. The materials generally had a homogeneous morphology. In the alloy shells, there was an intergranular phase with stoichiometry similar to  $\text{Ni}_{10.80}\text{Mo}_{0.20}$ . The indicated compound formed a gradient deep into the coating. In the raw state, the surface of the selected Ni-Mo coating was composed mainly of metallic nickel, while molybdenum predominated in oxidized forms. The fabricated materials had properties that predisposed them to be used in the processes of hydrogen evolution from alkaline solutions.

Wykorzystanie rozpuszczalników eutektycznych do elektroosadzania powłok stopowych Ni-Mo jako materiałów aktywnych elektrokatalitycznie w procesie wydzielania wodoru z roztworów alkalicznych



*„[...] wierzę, że woda będzie kiedyś naszym paliwem, wodór i tlen,  
które ją tworzą, używane osobno lub razem, będą  
niewyczerpanym źródłem światła i ciepła [..].  
Woda jest węglem przyszłości.*

*Juliusz Verne, 1875,  
„Tajemnicza Wyspa”*

W 1875 roku Juliusz Verne w swojej powieści „Tajemnicza Wyspa” przedstawił wizję przyszłości, w której wodór wytwarzany z elektrolizy wody będzie kluczowym źródłem energii. Dzisiaj, prawie 150 lat później nadal powszechne wykorzystanie energii wodorowej jest przyszłością, ale czy na pewno aż tak odległą?

Zacznijmy od początku. Wodór po raz pierwszy opisano w XVIII wieku. W przeszłości wykorzystywany był do wypełniania sterowców. Do czasu słynnej katastrofy Hindenburga w 1937 roku, kiedy to najprawdopodobniej iskra spowodowała eksplozję. Wodór wykorzystany jako paliwo umożliwił dotarcie człowieka na Księżyc. II i III człon rakiety Saturn V zasilane były ciekłym wodorem. Ponad to za dostarczanie wody pitnej astronautom odpowiadały ogniwa paliwowe. Były to jednak dość niecodzienne zastosowania.

Aktualnie wodór wykorzystywany jest głównie przy produkcji amoniaku. Często jest produktem ubocznym wielu procesów przemysłowych. Jednak dzisiaj rola wodoru ulega zmianie. W dobie kryzysu energetycznego, kiedy dostęp do źródeł energii stał się poniekąd kartą przetargową w rozgrywkach pomiędzy państwami. Kiedy ok. 80 % energii produkowanej na świecie pochodzi z paliw kopalnych nastąpił zwrot. Rosnące zapotrzebowanie na taną energię jest wyzwaniem stojącym aktualnie przed światem. Kryzys energetyczny, coraz uboższy zasób surowców energetycznych oraz rosnąca liczba ludności na świecie sprawiają, że dostęp do taniej energii staje się utrudniony. Kraje zależne energetycznie szukają rozwiązań uniezależniających od tworzonych monopolii energetycznych. Następuje powrót do energetyki atomowej, poszukiwanie nowych złóż surowców, rozwój odnawialnych źródeł energii i inne działania mające na celu dywersyfikację źródeł energii. Państwa świata coraz większy nacisk kładą na rozwój

gospodarki wodorowej. Związane jest z restrykcyjnymi wytycznymi dotyczącymi przejścia na gospodarkę neutralną klimatycznie oraz związaną z tym silną redukcją emisji gazów cieplarnianych. Tworzone są strategie wodorowe na przyszłe lata zakładające wzrost produkcji i zużycia wodoru. Zwraca się szczególną uwagę na wodór produkowany w procesie elektrolizy. Aktualnie wodór produkowany w procesie elektrolizy jest najdroższy, ze względu na drogie materiały elektrod i duże zapotrzebowanie na energię elektryczną. Planowana jest konstrukcja elektrolizerów zasilanych odnawialnymi źródłami energii, takimi jak: energia wiatrowa czy słoneczna. Jednak nadal kluczowym elementem pozostaje materiał elektrodowy. Najlepsze właściwości elektrokatalityczne w procesach elektrolizy mają metale szlachetne – platynowce. Ze względu na wysoką cenę i ograniczone występowanie, niemożliwe jest wykorzystanie ich na masową skalę. Od wielu już lat materiałem brany pod uwagę jako obiecujący do przejęcia roli platynowców w elektrolizie roztworów wodnych, jest nikiel i jego stopy, w szczególności stopy z molibdenem.

Sama technologia wytwarzania materiału elektrodowego również powinna jak w najmniejszym stopniu wpływać na środowisko naturalne. Stosowane materiały powinny być łatwo dostępne, biodegradowalne lub łatwe w utylizacji oraz bezpieczne w zastosowaniach.

W pracy podjęto się tematyki wytworzenia wysoko elektroaktywnego metalicznego materiału elektrodowego do zastosowania w procesach wydzielania wodoru podczas elektrolizy w środowisku alkalicznym. Zdecydowano się na metodę elektroosadzania w roztworach niewodnych wykorzystujących tzw. rozpuszczalniki eutektyczne (ang. *Deep Eutectic Solvent*) wpisujące się w ideę tzw. zielonych rozpuszczalników (ang. *Green Solvents*).

## Część literaturowa

### Rola wodoru w gospodarce – teraźniejszość i przyszłość

Wodór (z łac.: *hydrogenium* – *tworzący wodę*) pierwiastek najczęściej występujący we Wszechświecie. Około 90 % wszystkich atomów we Wszechświecie to atomy wodoru, ponad 70 % masy Słońca to wodór. Na Ziemi tworzy najwięcej związków, przede wszystkim z węglem oraz wodę. Stanowi nawet 10 % masy ludzkiego ciała. W postaci gazowej występuje rzadko na Ziemi. Jest gazem bezbarwnym i bezwonnym. W proporcji 2 do 1 z tlenem tworzy mieszaninę piorunującą.

Wodór w ostatnim czasie zyskuje miano obiecującej alternatywy dla paliw kopalnych [1], [2]. Jest uwzględniany w planach energetycznych, coraz większej liczby państw na świecie, mających na celu spowolnienie globalnego ocieplenia [3]. Jest czystym i odnawialnym źródłem energii o najwyższej gęstości energetycznej ( $33 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Można go wykorzystać do konwersji, magazynowania i uwalniania energii. Obecnie wodór wykorzystywany jest głównie w procesach rafinacji, produkcji stali, amoniaku i metanolu. Zapotrzebowanie na wodór stale rośnie i można się spodziewać, że ten trend utrzyma się w przyszłości [4].

W 2022 roku wyprodukowano i zużyto na świecie 95 Mt wodoru. Najwięcej wyprodukowanego na świecie wodoru to wodór pochodzący z gazu ziemnego (ok. 62%), z węgla powstało 21 % wodoru, a z ropy naftowej 0,5 %. Tylko przy produkcji 0,6 % wodoru z paliw kopalnych zastosowano systemy wychwytyjące, utylizujące i magazynujące  $\text{CO}_2$  (CCUS). 16 % wodoru powstało jako produkt uboczny w przemyśle. Jedynie 0,1 % światowej produkcji wodoru pochodzi z elektrolizy. Stanowi to ok. 100 kt wodoru i jest to 35 % wzrost produkcji w procesach elektrolizy w porównaniu z poprzednim rokiem (2021) [5], [6]. W Europie 95 % produkcji wodoru pochodzi z reformingu parowego metanu, a tylko 1 % to wodór pochodzący z elektrolizy [7]. Polska jest trzecim w Europie producentem gazowego wodoru. Głównie w procesach reformingu parowego węglowodorów wytwarzane jest ok. 1,3 Mt wodoru [8].

Większość produkowanego wodoru wykorzystywana jest w Chinach (ok. 29 %), Ameryce Północnej (ok. 17 %), natomiast w Europie (ok. 8 %) [5]. Wodór wykorzystywany jest przede wszystkim w procesach rafinacji, w branży chemicznej, w szczególności przy produkcji amoniaku (31,8 Mt wyprodukowanego na świecie wodoru) i metanolu (15,9 Mt wyprodukowanego na świecie wodoru). W czerwcu ubiegłego roku (2023) po światowych

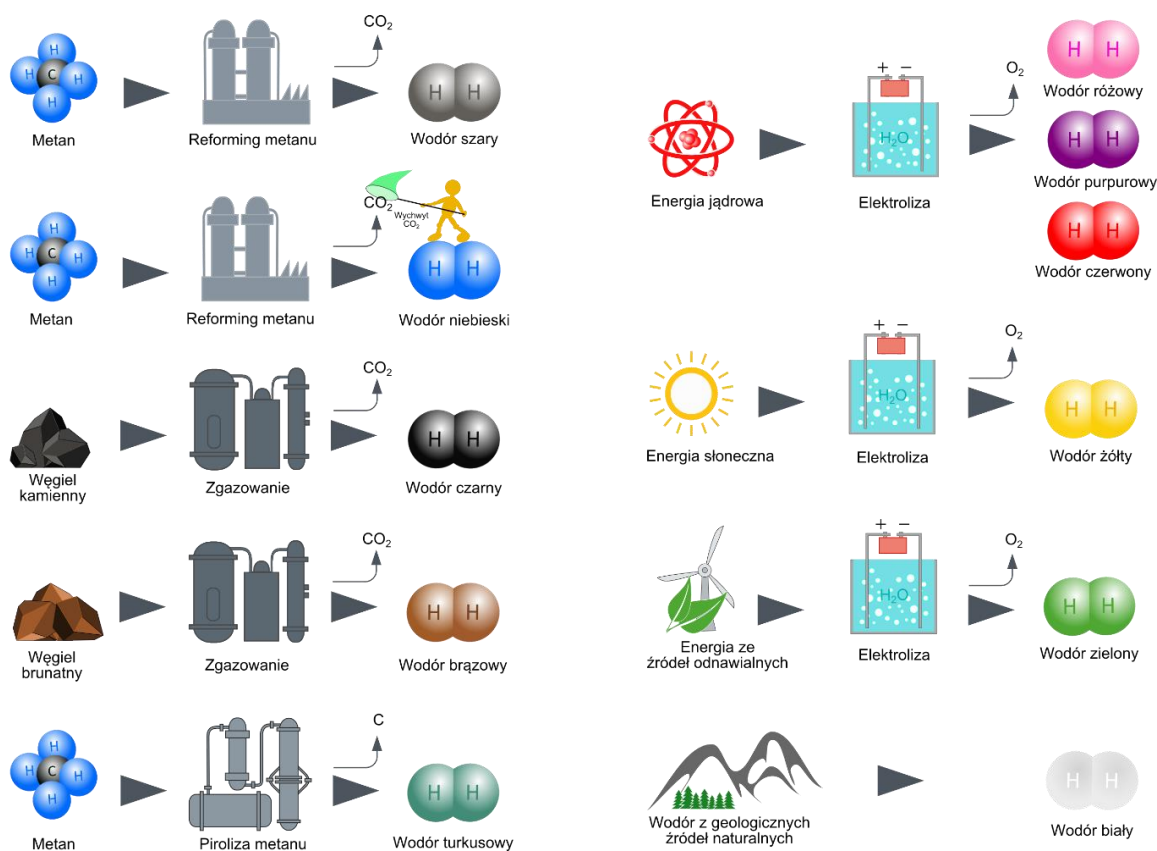
drogach poruszało się ok. 80 tys. samochodów zasilanych ogniwami paliwowymi, z czego przeważająca większość (ok. 62 tys.) to samochody osobowe, ok. 8 tys. autobusy, a pozostałe ok. 10 tys. samochody dostawcze. Najwięcej pojazdów zasilanych ogniwami paliwowymi poruszało się po drogach Korei (ok. 40 %), Stanów Zjednoczonych (ok. 22,5 %) oraz Chin (ok. 20 %), w Japonii (ok. 10 %) oraz w Europie (ok. 9 %) [5]. Wraz z rozwojem samochodów zasilanych wodorem, rośnie konieczność powstawania kolejnych stacji tankujących wodór. Na świecie aktualnie istnieje ponad 1000 stacji. W Europie 178, w tym w Polsce w ubiegłym roku było 6 stacji. W planach wodorowych Polski do 2025 roku mają powstać 32 stacje [8].

Następuje również rozwój pociągów zasilanych ogniwami paliwowymi. Po niemieckich torach porusza się ok. 36 pociągów zasilanych wodorem. Włosi przeznaczyli ponad 300 mln dolarów na pociągi wodorowe i dostawę wodoru do nich, projekt ma zostać ukończony w 2026 roku. Podobne plany ma Kanada, Japonia, Chiny, Hiszpania i Holandia. Prowadzone są projekty wykorzystania ogniw paliwowych w transporcie morskim i powietrznym [5], [9]. W perspektywie czasu przypuszcza się, że zastosowanie wodoru będzie powszechne w transporcie, w produkcji paliw, wytwarzaniu oraz magazynowaniu energii elektrycznej [5], [10], [11]. Rozważa się wykorzystanie wodoru zmieszanego z gazem ziemnym w gospodarstwach domowych [12].

Wodór produkuje się z różnych podstawowych źródeł energii [13]. W zależności od metody produkcji, rodzaju wykorzystanej do niej energii, czystość, koszt oraz powiązana z procesem emisja ubocznych gazów mogą być różne. W zależności od metody produkcji wodór oznaczamy innym kolorem. Istnieje wiele podziałów na kolory jednak najpopularniejszy dzieli wodór na: szary, zielony, niebieski, turkusowy, fioletowy i żółty (Rys. 1) [1], [4]. Wodór szary pochodzi z procesów produkcji wykorzystujących paliwa kopalne. Czasami wodór szary jest dzielony na brązowy, pochodzący z węgla brunatnego oraz wodór czarny pochodzący z węgla kamiennego. Każda tona wyprodukowanego brązowego wodoru wiąże się z emisją 10-12 ton CO<sub>2</sub> [14]. Wodór turkusowy powstaje w wyniku pirolizy metanu. W procesie produktem ubocznym jest stały węgiel. Sprawia to, że otrzymywany produkt uboczny jest łatwy do usunięcia i magazynowania. Tym samym emisja szkodliwych gazów do atmosfery jest minimalna. Niebieski wodór jest produktem reformingu parowego metanu. W procesie zastosowane są filtry wychwytyjące dwutlenek węgla, który następnie jest składowany i utylizowany (CCUS). Zielony wodór jest najbardziej czysty, odnawialny, przy

jego wytwarzaniu nie jest emitowany dwutlenek węgla. Powstaje w wyniku elektrolizy roztworów wodnych z wykorzystaniem energii ze źródeł odnawialnych. Aktualnie jest jednym z najdroższych, ale też najbardziej pożądanym. Rozwój produkcji zielonego wodoru jest kluczowy w strategiach wodorowych wielu państw. Wodór fioletowy również powstaje w procesie elektrolizy jednak z wykorzystaniem energii atomowej. Podział na kolory może być jeszcze szerszy, np.: wodór żółty [15] powstały w procesie elektrolizy z udziałem energii słonecznej, wodór biały pochodzący z naturalnych źródeł geologicznych [4].

W zależności od metody produkcji zmienia się również cena wodoru. Najtańszy jest wodór szary, brązowy i czarny ok. 1,0 – 2,1 \$ za kilogram  $H_2$ . Cena niebieskiego wodoru jest ok. 40 % wyższa (1,5 – 2,9 \$ za kg  $H_2$ ). Najdroższy jest wodór zielony cena kilograma wynosi ok. 3,6 – 5,8 \$ [14]. Na koszt wodoru składa się wiele kosztów, takich jak: koszt aparatury – wytworzenia i konserwacji, koszt energii elektrycznej itd. Z prowadzonych symulacji wnioskuje się, że koszt produkcji zielonego wodoru spadnie o ok. 50 % do roku 2030 [12], [16], [17].

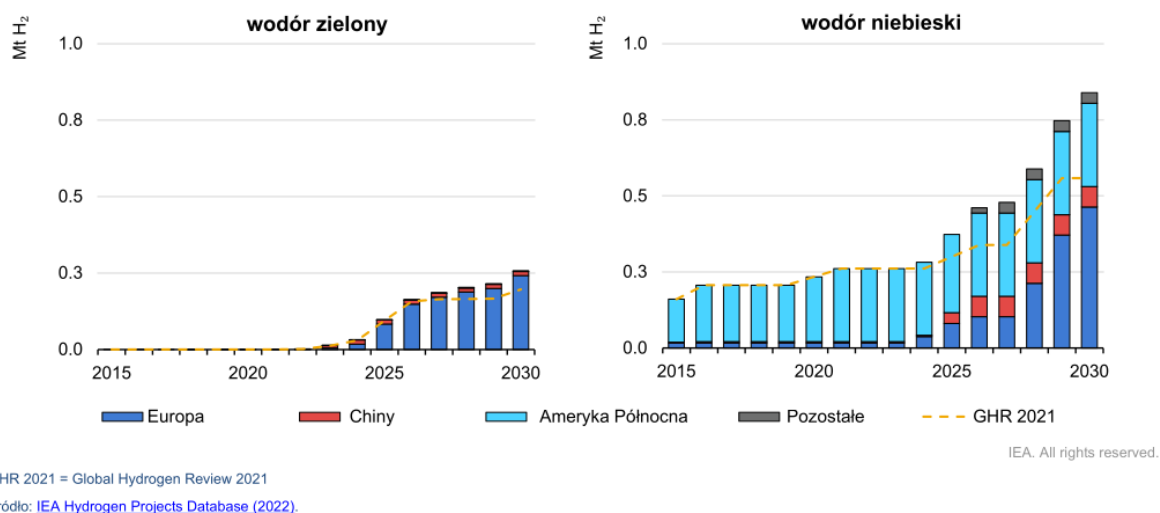


Rys. 1. Wszystkie kolory wodoru [18]?

Strategie rozwojowe wielu państw zakładają odejście od energetyki opartej na paliwach kopalnych i minimalizacji śladu węglowego, dlatego największą uwagę poświęca się

„zielonemu wodorowi” pochodzącemu z elektrolizy roztworów wodnych. Produkcja wodoru z elektrolizy i dodatkowo z energii pochodzącej z OZE jest aktualnie najdroższą metodą otrzymywania gazowego wodoru. Jednak zakłada się, że w przypadku wzrostu zapotrzebowania na ten typ energii i wypracowania tańszych technologii koszty zmniejszą się [19]. W 2023 roku nastąpił 20 % wzrost produkcji wodoru tą metodą w stosunku do roku 2022. Szacuje się, że do roku 2030 produkcja wodoru zielonego i niebieskiego wzrośnie ponad 3-krotnie (Rys. 2). Mogłoby się wydawać, że rozwój produkcji wodoru w procesach elektrolizy wymaga zwiększonego zapotrzebowania na wodę. Jednak z przeprowadzonych obliczeń wynika, że produkcja energii z paliw kopalnych zużywa większe ilości wody [20].

W technologiach elektrolizy dominują elektrolizery alkaliczne (ok. połowa produkcji wodoru odbywa się tą metodą), i PEM (ok. 25 % produkowanego wodoru w procesach elektrolizy). Następuje gwałtowny wzrost projektów na instalacje elektrolizerów (ok. 30 % wzrost w roku 2023 do roku 2022). Jako dominującą technologię elektrolizerów w 2030 roku wskazuje się elektrolizery alkaliczne [5], [21].



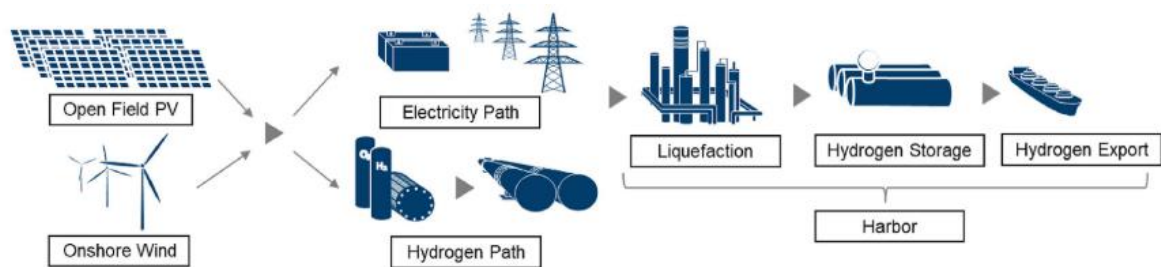
GHR 2021 = Global Hydrogen Review 2021  
Źródło: [IEA Hydrogen Projects Database \(2022\)](#).

IEA. All rights reserved.

Rys. 2. Prognoza wzrostu produkcji wodoru zielonego i niebieskiego do roku 2030 [10].

Gospodarka wodorowa to sieć procesów związanych z wytwarzaniem, transportem, magazynowaniem i wykorzystaniem wodoru (Rys. 3). Plany energetyczne wielu państw zakładają możliwość wykorzystania wodoru jako czasowego magazynu energii. Planuje się w okresach nadwyżki energii pochodzącej, ze źródeł odnawialnych (tj. energii wiatrowej i słonecznej), wykorzystywać powstającą energię w procesach elektrolizy – produkcji wodoru. Tak powstały wódor można by przechowywać i wykorzystać do produkcji energii elektrycznej w okresach mniejszej wydajności turbin wiatrowych i paneli fotowoltaicznych

[19], [22], [23], [24], [25]. Energia elektryczna wytwarzana z OZE jest silnie uwarunkowana od warunków klimatycznych. Determinują one również koszt tak pozyskiwanej energii. Rozważa się, dlatego scenariusze transportu zielonego wodoru z obszarów, gdzie występuje duże nasłonecznienie, nasilenie wiatrów oraz dostęp do taniej wody do miejsc, gdzie produkcja wodoru tą technologią jest ograniczona z powodów klimatycznych. Powstają umowy dotyczące międzynarodowego handlu wodorem [13]. W tym wszystkim należy również uwzględnić koszty transportu wodoru na duże odległości. Obecnie nie ma na świecie przystosowanej infrastruktury rurociąkowej mogącej transportować wodór. Są pomysły transportu istniejącą infrastrukturą gazową, jednak nie mógłby to być transport czystego wodoru. Przystosowanie gazowców również wymagałoby sporych nakładów finansowych. Wodór z racji swoich niewielkich rozmiarów, jest w stanie wnikać w metal. Wymaga to przystosowania zbiorników. Rozważa się magazynowanie wodoru w kawernach solnych, ale jest to rozwiązanie do magazynowania wodoru w miejscu produkcji.

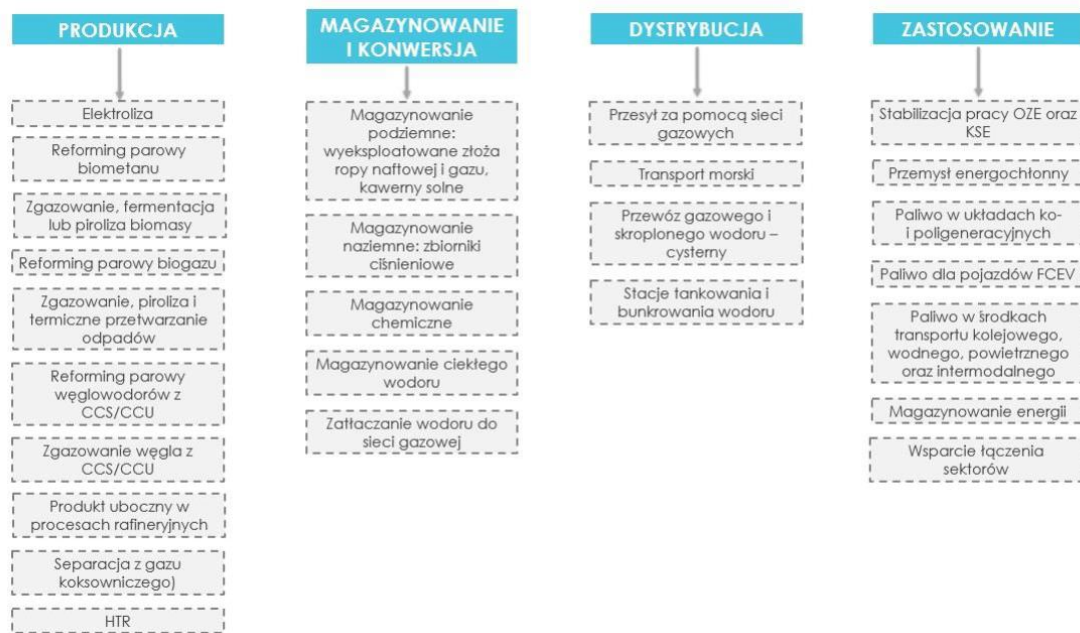


Rys. 3. Schematyczne przedstawienie gospodarki wodorowej [23].

Obecnie wiele wyzwań stawianym jest przed upowszechnieniem produkcji, transportu, magazynowania i stosowania wodoru jako paliwa. Jednym z wyzwań jest wytworzenie stosunkowo taniego, ale przede wszystkim wysoce aktywnego katalitycznie materiału elektrodowego, o wysokiej stabilności i odporności na korozję w procesach elektrolizy. Kolejnym wyzwaniem jest transport i magazynowanie wodoru. Z powodu właściwości wodoru jego magazynowanie jest utrudnione. Potrzeba nowych materiałów i technologii umożliwiających bezpieczne, opłacalne przechowywanie i transport wodoru. Nie ma na świecie rozbudowanej sieci rurociągów dostosowanych do transportu wodoru. W Europie sieć zdolna do transportu wodoru należy do Belgii. Sieć liczy 600 km, łączy Belgię z Francją i Holandią. Jest to druga najdłuższa sieć na świecie, pierwsza należy do USA [5]. Koszty transportu również determinują sposób rozwoju produkcji wodoru. Tworzone są plany i szacowane koszty transportu wodoru, różnymi drogami pomiędzy sąsiednimi państwami, ale również drogą morską [26], [27], [28], [29]. Rozważane

są możliwości transportu skroplonego wodoru [30]. Postępują również projekty magazynowania wodoru w kawernach solnych [5]. Badane są różne materiały pod względem możliwości wchłaniania, magazynowania i uwalniania wodoru. Brane są pod uwagę materiały zawierające różne wodorki metali (np.:  $MgH_2$ ), które mogłyby absorbować wodór. Rozważany jest transport wodoru w postaci amoniaku lub mieszanie wodoru z gazem ziemnym i transport istniejącą już siecią rurociągów gazowych [1], [12]. Równie istotną kwestią jest bezpieczeństwo na każdym etapie produkcji, transportu, magazynowania i wykorzystywania wodoru. Projektowane instalacje powinny być niezawodne, ale również ekonomicznie konkurencyjne [21], [31], [32]. Kładziony jest spory nacisk na przejście na gospodarkę nisko- / zero- emisyjną. Wykorzystanie ogniw paliwowych niweluje produkcję  $CO_2$ , jednak należy pamiętać o zwiększonej produkcji pary wodnej nawet o 150 % [31]. Na wykorzystanie wodoru w przemyśle należy spojrzeć szeroko. O ile ogniwa paliwowe nie emitują dwutlenku węgla, to należy się również przyjrzeć pozostałym procesom produkcji, transportu oraz konwersji energii, aby również i one były niskoemisyjne. Należy brać pod uwagę zmiany klimatu, które mogą ograniczać wykorzystanie energii z OZE. Strategie wodorowe nie powinny być tworzone tylko globalnie lub tylko lokalnie. Jest to system naczyń połączonych który wymaga rozsądnego planowania [33]. Polska strategia wodorowa przedstawia główne kierunki rozwoju gospodarki wodorowej z podziałem na: produkcję, magazynowanie i konwersję, dystrybucję oraz zastosowania (Rys. 4). Jako główne metody otrzymywania wodoru wymieniona została elektroliza, reforming parowy. Zaznaczone zostało pozyskiwanie wodoru jako produktu ubocznego procesów rafineryjnych. Magazynowanie zostało podzielone na podziemne (kawerny solne, wyeksploatowane złoża paliw kopalnych), naziemne (zbiorniki ciśnieniowe na gaz sprężony i ciekły) oraz chemiczne. Transport planuje się, że będzie odbywał się już istniejącymi sieciami gazowymi, ale również drogą morską, lądową i kolejową. Zastosowania, tak jak i w większości państw obejmują: obszary energochłonne, kompatybilność z OZE, paliwo w transporcie, magazynowanie energii [8].

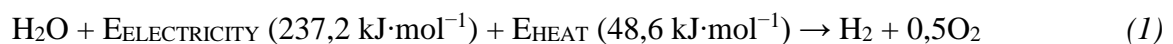




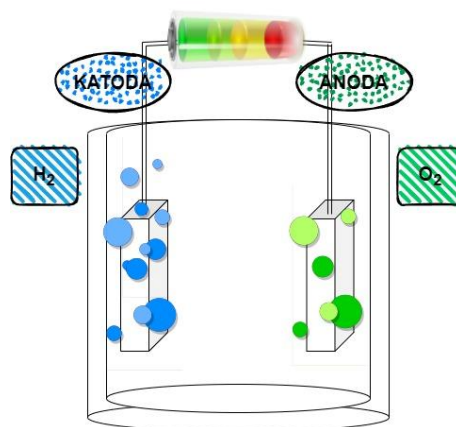
Rys. 4. Gospodarka wodorowa Polski – plany rozwoju [8].

## Elektroliza wody

Proces elektrolizy wody (Rys. 5) polega na rozpadzie wody na gazowy wodór i tlen pod wpływem przyłożonego prądu elektrycznego. W elektrolizerach na katodzie następuje wydzielanie wodoru, natomiast na anodzie wydzielanie tlenu. Podstawowa reakcja elektrolizy wody przebiega według wzoru [14]:



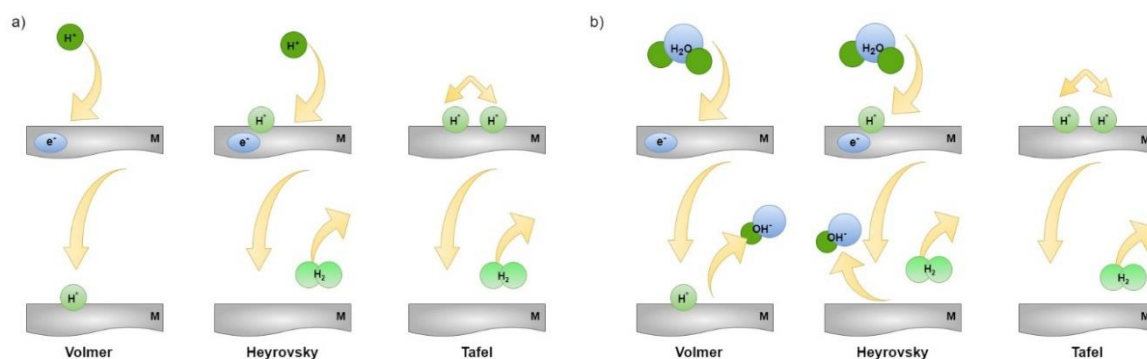
Rozszczepienie wody wymaga napięcia ogniwa 1,23 V (w temp. pokojowej), jest to jednak wartość teoretyczna. W warunkach eksperymentalnych należy uwzględnić opór elektrolitu oraz ogniwa elektrolizera [14].



Rys. 5. Schemat elektrolizy wody.

Reakcja wydzielania wodoru jest reakcją połówkową zachodzącą na katodzie elektrolizera. W reakcji biorą udział dwa elektrony. Mechanizm reakcji różni się w zależności od środowiska elektrolizy. Zarówno w środowiskach kwaśnych jak i zasadowych na mechanizm składają się trzy etapy reakcji (Rys. 6). Zawsze pierwszym etapem w mechanizmie wydzielania wodoru jest reakcja Volmera. W wyniku tej reakcji następuje adsorpcja protonu na powierzchni katody. W drugim etapie istnieją już dwie możliwości. Pierwszą z nich jest przyłączenie do zaadsorbowanego kationu wodoru ( $H^*$ ), kationu wodoru obecnego w roztworze ( $H^+$ , w przypadku środowiska kwaśnego), lub cząsteczki wody ( $H_2O$ , w przypadku środowiska alkalicznego). Jest to tzw. reakcja Heyrovskiego. Drugą możliwością jest rekombinacja dwóch zaadsorbowanych kationów wodoru – reakcja Tafela [34], [35].

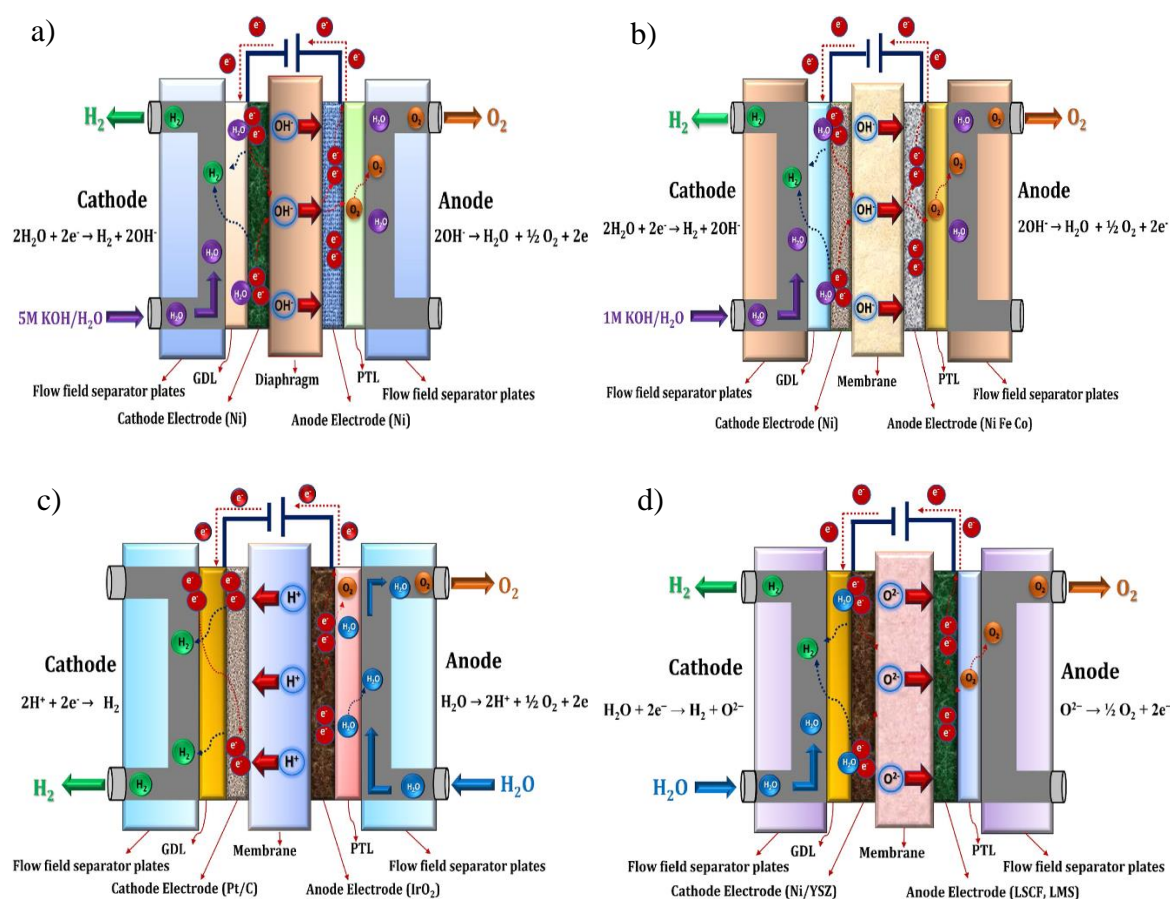
Trwają badania nad elektrolizą wody morskiej [36], [37], [38], [39], [40]. Za takim rozwiązaniem przemawia łatwa dostępność wód z mórz i oceanów. Jednak elektroliza wody morskiej ze względu na obecne jony chlorkowe jest trudniejsza. Wymaga filtracji, która dodatkowo podnosi koszty produkcji. Dlatego poszukuje się raczej materiałów elektrodowych z selektywnymi miejscami aktywnymi.



Rys. 6. Schematyczne przedstawienie mechanizmu wydzielania wodoru w środowisku kwaśnym (a) oraz alkalicznym (b) (M – elektroda metalowa).

Aktualnie na rynku dominują głównie elektrolizery: AEC, AEM, PEM, SOEC [14], [35], [41], [42]. Schematyczne zasady pracy poszczególnych elektrolizerów przedstawia Rys. 7. Technologia elektrolizerów alkalicznych (AEC, ang. *alkaline electrolysis cell*) powstała w 1789 roku, pierwsze przemysłowe zastosowanie znalazła w 1939 roku. Elektrolizery alkaliczne (Rys. 7a) pracują w temperaturach zakresu 30 – 80 °C. Najczęściej wykorzystują stężone roztwory takie jak 5 mol·dm<sup>-3</sup> KOH / NaOH. Elektrolizery alkaliczne pracują przy gęstościach prądu 100 – 500 mA·cm<sup>-2</sup> [14], [43]. Największym kosztem AEC jest koszt materiału – elektrody [7]. Jako elektrody powszechnie wykorzystywana jest stal

pokryta powłoką niklową. Jednym z problemów AEC jest duża wrażliwość na obecność dwutlenku węgla roztworów alkalicznych. W kontakcie powstaje sól  $K_2CO_3$ , która niekorzystnie wpływa na pracę membrany (blokuje przenikalność jonów) oraz zmniejsza ilość jonów hydroksylowych, a tym samym zmniejsza wydajność reakcji [14]. Elektrolizery alkaliczne mają ugruntowaną pozycję na rynku. Mają stosunkowo najniższy koszt produkcji wodoru, wysoką stabilność i pracują na elektrodach wolnych od drogich platynowców. Jednak nadal wymagają rozwoju i udoskonaleń. Niekorzystnym zjawiskiem jest możliwość mieszania się gazów w trakcie elektrolizy, skutkująca otrzymaniem wodoru o mniejszej czystości (ok. 99,5 – 99,9998 %). Proces ograniczają też niewielkie gęstości prądu i wysoce stężone roztwory zasad [14], [41].



Rys. 7. Schematyczne przedstawienie zasad pracy elektrolizerów: AEC (a), AEM (b), PEM (c), SOEC (d) [14].

Elektrolizery PEM (ang. *proton exchange membrane*, Rys. 7c), składają się z membrany protonowymiennej służącej za elektrolit. Elektrody wykonane są zazwyczaj z platynowanego węgla lub z tlenku irydu. Jest to technologia skomercjalizowana, pracująca przy dość wysokich gęstościach prądu rzędu  $1 - 2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Produkowany jest wodór

wysokiej czystości (99,9 – 99,9999 %). Jednak technologia cechuje się wysokim kosztem komponentów elektrolizera i materiału elektrod – metali szlachetnych.

Kolejne dwie technologie elektrolizy – AEM i SOEC (Rys. 7b, d) są w fazie rozwoju. Elektrolizery AEM (ang. *anion exchange membrane*) składają się z membrany anionowymiennej. Elektrolitem jest polimer w towarzystwie roztworu 1 M KOH lub NaOH. W procesie wykorzystywane są głównie elektrody niklowe i stopowe niklowe. Praca odbywa się przy gęstością prądu  $0,2 - 2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , w niskich temperaturach (do  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Technologia jest nowa i cechuje się ograniczoną stabilnością, nawet dwukrotnie mniejszą niż elektrolizerów alkalicznych. Elektrolizery stałotlenkowe (SOEC, ang. *solid oxide electrolyzers*) pracują w wysokich temperaturach ok.  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , są w fazie rozwoju laboratoryjnego. Elektrolitem jest tlenek cyrkonu domieszkowany tlenkiem itru, a za elektrody służy nikiel (anoda) oraz perowskity (katoda). Charakteryzują się wysoką wydajnością, ale niską stabilnością, a to przekłada się na wysoką cenę technologii [14], [41].

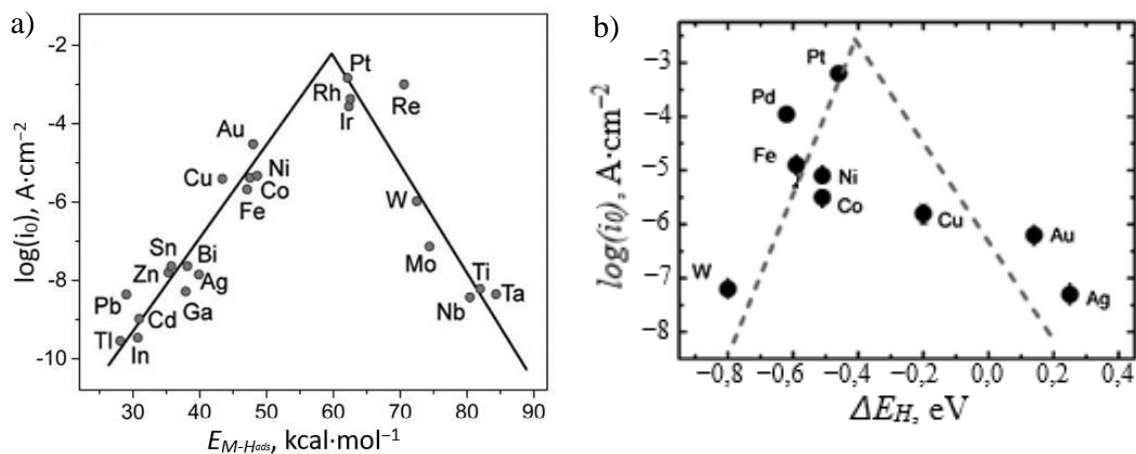
### Materiały elektrodowe

Wiele reakcji, do których należy również reakcja elektrolizy wody, wymaga zastosowania katalizatora zwiększającego szybkość reakcji. Zastosowanie elektrody niepoprawnie dobranej skutkuje uzyskiwaniem wysokich nadpotencjałów reakcji. Zachodzące na elektrodach reakcje osiągają wtedy niskie prądy wymiany [44]. A to wiąże się ze znacznymi stratami energii potrzebnej do wydajnego przebiegu reakcji. Powierzchnia materiału elektrodowego powinna być maksymalnie rozbudowana – zwiększa to powierzchnię na której może zachodzić elektrokataliza reakcji [44]. Katalizatorem może być metal, stop metali lub kompozyt.

Kluczową rolę w kinetyce i mechanizmie HER odgrywa zaadsorbowany atom wodoru ( $\text{H}^*$ , Rys. 6). Zarówno mechanizm Volmera-Heyrovskiego jak i Volmera-Tafela wymagają utworzenia, następnie rozerwania wiązania pomiędzy powierzchnią elektrody, a zaadsorbowanym atomem wodoru. Stąd siła wiązania  $\text{M-H}^*$  determinuje szybkość reakcji HER. Siła wiązania musi być jednak na tyle duża, żeby atom zaadsorbowanego wodoru mógł ulec kolejnej reakcji z utworzeniem cząsteczki wodoru (Heyrovskiego, Tafela) oraz na tyle mała, żeby możliwe było zerwanie wiązania  $\text{M-H}^*$  jak najniższym nakładem energii i utworzenie cząsteczki wodoru [45]. W konsekwencji maksymalna szybkość wydzielania wodoru występuje przy pośrednich wartościach energii wiązania  $\text{M-H}^*$ . Ilustruje to tzw. krzywa wulkaniczna (Rys. 8). Jest to zależność gęstości prądu wymiany ( $i_0$ ) od energii

wiązania atomu wodoru do powierzchni elektrody. Jak widać (Rys. 8) najlepszą aktywność w HER wykazują metale szlachetne: Pt, Rh, Ir, Re, Pd. Inne czyste metale wykazują niższe aktywności w HER. Dlatego zakłada się, że tworząc materiały elektrodowe oparte na stopach metali, cechujących się zbyt niską energią wiązania  $M-H^*$  (np.: Ni, Co, Fe) wraz z metalami osiągającymi zbyt wysoką energię wiązania  $M-H^*$  (W, Mo) otrzyma się materiał elektrodowy o właściwościach pośrednich składników stopu, a tym samym o właściwościach zbliżonych do platynowców [45].

Istotną rolę w reakcjach elektrokatalitycznych odgrywa powierzchnia materiału katalitycznego. W wiele badań skupia się na inżynierii powierzchni. W badaniach dostosowuje się morfologię, strukturę krystalograficzną, obecność defektów, efekt synergiczny na granicy faz w stopach / kompozytach [46].



Rys. 8. Krzywe wulkaniczne – zależności gęstości prądu wymiany ( $i_0$ ) od energii wiązania atomu wodoru do powierzchni elektrody ( $E_{M-H_{ads}}$ ,  $\Delta E_H$ ) dla reakcji wydzielania wodoru w środowisku kwasowym [47] (a) oraz zasadowym [48] (b).

Poszukuje się nowych materiałów: efektywnych, stabilnych, tanich, o wysokiej odporności na korozję, wysokiej przewodności oraz niskim nadpotencjale w reakcji HER [45], [49], [50], [51], [52]. Brano pod uwagę była stal jako materiał tani i o niskich nadpotencjałach, jednak brak odporności stali na środowisko mocno zasadowe, był czynnikiem wykluczającym jej zastosowanie. Metale szlachetne zastały odrzucone z powodu zbyt wysokiej ceny. Skierowano się wtedy w kierunku niklu i jego stopów. Zaletą niklu jest odporność na korozję w środowiskach zasadowych [53], [54], [55]. Badano również stopy platyny modyfikowane  $Ni(OH)_2$  [56].

W elektrolizerach alkalicznych, ze względu na koszt, wykorzystywane są elektrody niklowe. Jednak ciągle poszukuje się materiału opartego o nikiel, ale o lepszych właściwościach

elektrokatalitycznych [26], [57], [58]. Elektrody na bazie niklu mogą być wytwarzane różnymi metodami, takimi jak: CVD, PVD, synteza hydrotermalna, elektroosadzanie, rozpylanie magnetronowe [59], domieszkowanie [60], [61], napylanie plazmowe [62]. Jedną z najczęściej wybieranych technik jest elektroosadzanie. Spowodowane jest to dostępnością techniki, łatwością w sterowaniu takimi właściwościami powłok jak grubość, skład chemiczny i morfologia powierzchni poprzez zmianę gęstości prądu, czasu oraz składu / rodzaju kąpieli.

Brakuje zdefiniowanych odpowiednio protokołów badań materiałów elektrokatalitycznych, umożliwiających porównanie materiałów w identycznych warunkach. W literaturze podawane są różne parametry oceniające oraz porównujące aktywność katalityczną. Są to m.in. nadpotencjał przy danej gęstości prądu, nachylenie krzywej Tafela, gęstość prądu wymiany, stabilność, powierzchnia aktywna, częstotliwość cykli katalitycznych (TOF). Każda z wymienionych metod ma swoje ograniczenia. Specyficzną aktywność elektrokatalityczną wyraża się jako prąd przy stałym nadpotencjale znormalizowany przez powierzchnię. I tutaj mogą pojawić się rozbieżności, ponieważ można wykorzystać: powierzchnię geometryczną, powierzchnię elektrochemiczną (ECSA) określoną za pomocą woltamperometrii cyklicznej (CV) lub elektrochemiczne spektroskopii impedancyjnej (EIS), pole powierzchni Brunauera-Emmetta-Tellera (BET) [63].

Prowadzone są badania nad elektroosadzaniem m.in. powłok takich jak: Co-W [64], Co-Mo [64], Ni-Mo [65], [66], [67], [68], [69], [70], [71], [72], Co-W-Mo [64] Ni-Mo-W [73], Ni-rGO [74] Ni-Mo-rGO [75] z kąpieli wodnych oraz Ni-Ce [76], Ni-P [77] z kąpieli niewodnych, mogących posłużyć jako materiały elektrodowe w procesach wydzielania wodoru.

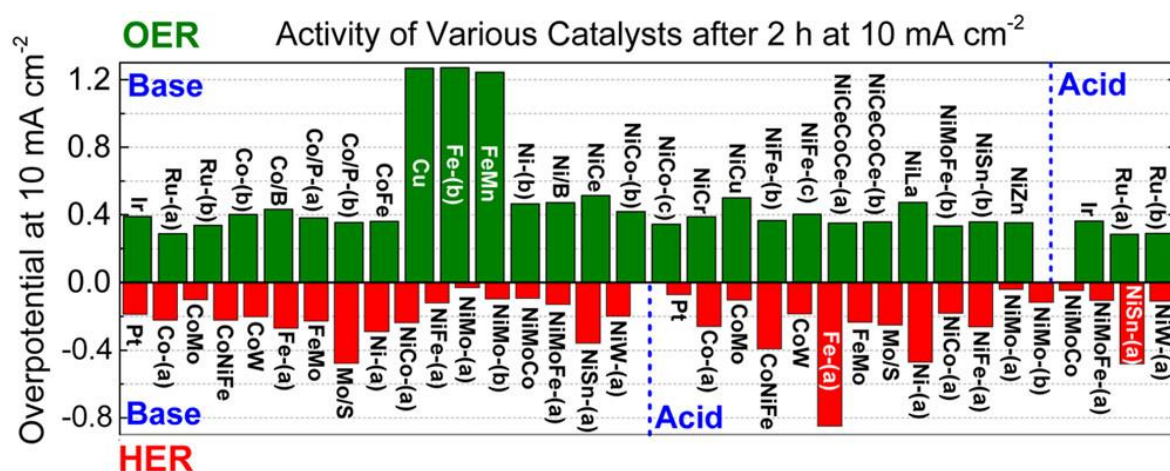
### Niklowe powłoki stopowe

Nikiel i jego stopy z powodu wysokiej dostępności, niskiej ceny oraz dobrych właściwości elektrokatalitycznych uważa się za alternatywę dla drogich elektrod na bazie platyny i jej stopów [55]. Również wysoka odporność na korozję niklu w środowiskach alkalicznych jest powodem licznych badań nad nikiem i jego stopami w HER [63]. Jednak aktywność katalityczna w HER czystego niklu nie jest satysfakcjonująca [45], [78]. Próbuje się ją zwiększyć poprzez rozbudowanie powierzchni aktywnej, dodatki stopowe oraz kompozytowe [79], [80], [81]. Wśród różnych stopów na bazie niklu na szczególną uwagę zasługują stopy z molibdenem, z powodu na znacznie lepszą wewnętrzną aktywność

katalizatora, niż np.: stopy niklu z cynkiem, kobaltem, wolframem [82], [83], [84]. Obiecujące właściwości elektrokatalityczne stopów Ni-Mo mogą wynikać z silnego synergicznego działania niklu i molibdenu, gdzie Mo posiada wysoką zdolność do adsorpcji wodoru [55], [85], [86]. Czysty nikiem tworzy zbyt silne wiązania z  $H^*$  (Rys. 8). Jest to najprawdopodobniej związane ze słabą desorpcją jonów hydroksylowych z powierzchni niklu. Skutkuje to zasadniczo nieodwracalną reakcją. Powstają fazy tlenkowe i wodorotlenkowe. Utrudniona jest desorpcja  $H^*$ , a przez to i dalsza dysocjacja wody [53], [87], [88]. Efekt synergiczny pomiędzy atomami niklu i molibdenu wskazywany jest jako główna przyczyna znacznie lepszych właściwości katalitycznych stopów Ni-Mo niż Ni. Polega on głównie na poprawie właściwości adsorpcyjnych. Atomy niklu posiadają bardzo dobrą zdolność do dysocjacji wody, natomiast atomy molibdenu posiadają znakomite właściwości adsorpcyjne ukierunkowane w stronę tworzenia cząsteczek wodoru. Zaadsorbowane atomy wodoru migrują z powierzchni niklu na powierzchnię molibdenu [53], [89], [90], [91], [92], [93], [94]. Efekt synergiczny zachodzi zgodnie z teorią wiązań walencyjnych Engela-Brewera, kiedy metal przejściowy, mający pusty lub słabo wypełniony orbital  $d$  (do tego typu metali zalicza się molibden), występuje w stopie z metalem posiadającym wypełniony orbital  $d$  (takim jakim np.: nikiel) [95], [96]. Przenoszenie zaadsorbowanych atomów wodoru na powierzchnię Mo, chroni powierzchnię Ni przed dezaktywacją poprzez utworzenie wodorotlenku. Tym samym nie zaburza dalszego przebiegu elektrolizy wody [69], [97]. Prowadzone są badania mające na celu maksymalizację efektu synergicznego. Ważne jest też miejsce w jakie molibden wbudowuje się w sieć krystaliczną niklu. Implikuje to krytyczną zawartość molibdenu w sieci krystalicznej niklu i już przy niewielkich zawartościach Mo w stopie jest możliwe uzyskanie zadawalającego efektu synergicznego [94]. Przewiduje się, że najbardziej stabilnym układem niklu z molibdenem w reakcji wydzielania wodoru jest  $Ni_3Mo$ , co może być spowodowane nakładaniem się orbitali  $d$  [97].

Wybór odpowiedniego materiału elektrodowego jest bardzo istotny pod względem wydajności elektrolizera. McCrory i in. zaproponowali badania porównawcze umożliwiające skuteczne porównanie nadpotencjału reakcji HER i OER różnych stopów. Główną mierzoną wartością był nadpotencjał reakcji przy gęstości prądu równej  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , zarejestrowany po dwugodzinnej pracy elektrody [98]. Wyniki zebrane przez autorów przedstawia Rys. 9. Wcześniej wielu z badaczy prezentowali własne, często różne podejście do określania aktywności materiałów elektrodowych, przez co utrudnione było

porównywanie otrzymanych wartości pomiędzy publikacjami. Określenie spójnych warunków badania materiałów elektrodowych jest niezwykle istotne. Aktualnie coraz więcej autorów porównuje materiały elektrodowe w podobny sposób. Ważne jest oddzielenie wzrostu aktywności powstałego wyłącznie ze znacznego rozbudowania podłoża, na aktywność, która pochodzi od materiału i jego rozbudowania powstałego podczas np. elektroosadzania na gładkim podłożu. Na przedstawionym wykresie (Rys. 9) w przypadku środowiska zasadowego (1 M NaOH) i reakcji HER widoczne są szczególnie niskie nadpotencjały dla reakcji przebiegających na elektrodach Ni-Mo [98].



Rys. 9. Nadpotencjał (V), w reakcji wydzielania wodoru (HER) oraz tlenu (OER), wybranych materiałów elektrodowych w środowisku kwaśnym oraz zasadowym po dwóch godzinach kondycjonowania próbki przy gęstości prądu  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  [98].

W ostatnim czasie pojawia się coraz więcej publikacji, w których autorzy zwiększają powierzchnię aktywną poprzez elektroosadzenie powłok stopowych Ni na piankach nikielowych [85], [99], [100], [101]. Ważne jest tutaj odpowiedzenie na pytanie co jest przyczyną wzrostu aktywności w reakcji HER: wysoka aktywność wewnętrzna czy czynniki zewnętrzne takie jak silnie rozbudowana powierzchnia właściwa [78], [102]. Trwają obecnie dyskusje co jest przyczyną zwiększonej elektroaktywności stopów Ni-Mo w HER [78], [102]. Część badaczy wnioskuje, że wyjątkowa aktywność stopów Ni-Mo pochodzi przede wszystkim od zwiększonej powierzchni właściwej, a nie od aktywności wewnętrznej. Również podczas reakcji HER w roztworach alkalicznych obserwowane jest wypłukiwanie molibdenu ze stopu Ni-Mo. Wpływa to na stabilność, aktywność stopów w HER, ale także na wzrost powierzchni właściwej [66], [103]. McCrory i in. zbadali, że elektroosadzony Ni-Mo w środowisku kwaśnym wykazuje bardzo zbliżoną aktywność do platyny w HER. Wyznaczyli powierzchnię aktywną elektrochemicznie i dla stopu Ni-Mo była ona ok. 100-krotnie większa niż dla platyny [98].



## Rozpuszczalniki eutektyczne

Rozpuszczalniki eutektyczne (DES – *deep eutectic solvent*) zostały zaprezentowane w 2001 roku przez A. Abbotta i współautorów [104]. W pracy opisali mieszaninę chlorków metali z czwartorzędowymi solami metali. W późniejszych latach prezentowali kolejne mieszaniny np.: chlorku choliny z mocznikiem, które są w temperaturze pokojowej, w stanie ciekłym [105]. Aktualnie wiemy, że może być ponad milion możliwych kombinacji DES [106], [107].

Rozpuszczalniki eutektyczne są mieszaniną kwasów i zasad Bronsteda-Lewisa. Powstała po zmieszaniu cieczy, ma temperaturę krzepnięcia znacznie niższą niż jej poszczególne składniki [108], [109], [110]. Rozpuszczalniki eutektyczne możemy podzielić na pięć typów (Tabela 1). Silne wiązania pomiędzy akceptorem wiązań wodorowych (np. anionem halogenkowym), a donorem wiązań wodorowych powodują powstanie punktu eutektycznego topnienia mieszaniny. Gęstość większości DES jest większa niż gęstość wody. Zależy przede wszystkim od upakowania i organizacji molekuł w rozpuszczalniku. Gęstość DES maleje wraz ze wzrostem temperatury [107]. Istotnym parametrem jest również lepkość DES, ponieważ wpływa na przewodność rozpuszczalnika. Wysoka lepkość DES wynika z wiązań wodorowych, van der Waalsa i sił elektrostatycznych. Powoduje obniżenie ruchliwości jonów. Podobnie jak na gęstość tak i na lepkość wpływa temperatura oraz dodatek niektórych soli organicznych [111]. W wielu zastosowaniach elektrochemicznych DES jest wykorzystywany w podwyższonej temperaturze, aby podnieść przewodność roztworu [112]. Duża część rozpuszczalników eutektycznych jest polarna [113]. Istnieją DES zarówno o pH zasadowym jak i kwaśnym. Zasadowa jest np.: mieszanina chlorku choliny z mocznikiem (1:2), silnie kwasowa mieszanina: chlorku choliny z kwasem cytrynowym (1:1). Dodatek jonów chlorkowych do mieszaniny chlorku choliny z glicerolem powoduje zmianę pH kwaśnego na zasadowe [114]. Również na pH wpływa temperatura, im wyższa tym niższe pH [110], [115]. Zdecydowana większość DES jest hydrofilowa, wiele z rozpuszczalników jest również hydrofobowych. Jednak istnieją także rozpuszczalniki hydrofobowe. Znalazły zastosowanie w procesach ekstrakcji [116]. Uważa się powszechnie, że rozpuszczalniki eutektyczne są nietoksyczne. I wiele z nich jest, takich jak np.: chlorek choliny: mocznik / glikol etylenowy. Jednak część z nich jest toksyczna wobec niektórych gatunków bakterii. Najmniej toksycznymi uznano rozpuszczalniki eutektyczne III typu (Tabela 1) [117], [118], [119]. Badania dowodzą,

że duża część DES jest biodegradowalna. Ponad 97 % ChCl:U 1:2 oraz 82 % ChCl:EG 1:2 uległo biodegradacji w ciągu 4 tygodni [120].

Tabela 1. Podział rozpuszczalników eutektycznych, ze względu na donora i akceptora [107], [108], [121], [122].

Typ	Akceptor	Donor
I	Czwartorzędowa sól amonowa	Halogenek metalu: <ul style="list-style-type: none"> <li>• FeCl<sub>2</sub>,</li> <li>• AgCl,</li> <li>• LaCl<sub>3</sub>,</li> <li>• CuCl<sub>2</sub>,</li> <li>• ZnCl<sub>2</sub>,</li> <li>• SnCl<sub>2</sub></li> </ul>
II	Czwartorzędowa sól amonowa np.: chlorek choliny	Uwodniony halogenek metalu: <ul style="list-style-type: none"> <li>• LaCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O,</li> <li>• MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,</li> <li>• CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O,</li> <li>• CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</li> </ul>
III	Czwartorzędowa sól amonowa	Donor wiązań wodorowych: <ul style="list-style-type: none"> <li>• amidy,</li> <li>• kwasy karboksylowe,</li> <li>• alkohole</li> </ul>
IV	Uwodniony halogenek metalu	Donor wiązań wodorowych
V	Akceptor wiązań wodorowych	Donor wiązań wodorowych

Rozpuszczalniki eutektyczne znalazły szereg zastosowań w ekstrakcji, syntezie oraz elektrochemii [110]. Zastosowania DES w elektrochemii wynikają z właściwości takich jak wysoka przewodność, stosunkowo szerokie okno potencjałowe i wysoka rozpuszczalność soli metali. Wszystko to spowodowało, że coraz częściej DES wykorzystywane są w elektroosadzaniu i elektropolowaniu [123]. DES umożliwiają kontrolowanie potencjałów redoks metali oraz kontrolę morfologii otrzymywanych warstw. Zaletą jest możliwość obróbki metali i stopów wrażliwych na wodę [124].

Rozpuszczalniki eutektyczne posiadają szereg zalet, które można wykorzystać w elektroosadzaniu materiałów elektrodowych. Przed wszystkim ogromna ilość różnych rozpuszczalników oraz możliwość wszechstronnego łączenia różnych składników (takich jak np.: sole amoniowe i donory wiązań wodorowych) umożliwia uzyskanie rozpuszczalników o pożądanych właściwościach. A tym samym do dostosowania rozpuszczalnika do specyficznych wymagań procesów katalitycznych. DES posiadają

wysoką zdolność do rozpuszczania ogromnej liczby związków: metali i ich soli. Umożliwia to wprowadzenie do kąpeli związków aktywnych katalitycznie. Również takie właściwości DES jak wysoka lepkość i przewodność jonowa wpływają na przebieg reakcji elektrochemicznych, usprawniają transport masy, przenoszenie ładunku oraz stwarzają dobre warunki do elektroosadzania powłok kompozytowych. Wysoka lepkość umożliwia lepszą dyspersję cząstek w rozpuszczalniku i uzyskanie jednorodnej zawiesiny. Zapobiega to również tworzenia się dużych aglomeratów cząstek, które są niepożądane w powłokach kompozytowych. Możliwa jest również synteza nanocząstek w DES, a później elektroosadzanie w tak przygotowanej zawieszynie [125]. Rozpuszczalniki DES cechują się wysoką stabilnością termiczną i chemiczną w porównaniu do konwencjonalnych rozpuszczalników. Są odporne na degradację w wysokich temperaturach, przez co mogą być alternatywą w wymagających procesach. Kolejną istotną cechą rozpuszczalników eutektycznych jest ich przyjazny charakter dla środowiska. W głównej mierze składnikami DES są sole biodegradowalne i naturalne związki. Mają mniejszy wpływ na środowisko naturalne i pochodzą z bardziej zrównoważonych źródeł w porównaniu z tradycyjnymi rozpuszczalnikami organicznymi [126]. Innym argumentem przemawiającym za wykorzystaniem rozpuszczalników DES są właściwości otrzymywanych z nich powłok. Otrzymywane powłoki cechują się inną strukturą, właściwościami niż te otrzymywane z konwencjonalnych kąpeli. Można z łatwością otrzymać strukturę nanokrystaliczną np. powłok niklowych [126]. Sprawia, to że takie powłoki stają się ciekawą alternatywą, a z roku na rok popularność DES w wytwarzaniu materiałów elektrokatalitycznych rośnie.

Zawartość wody w rozpuszczalnikach eutektycznych jest niewielka (ok. 2 – 7 %). Takie stężenie wody nie ma negatywnego wpływu na proces elektroosadzania, nie wpływa również znacząco na okno potencjałowe. Prowadzone były badania nad wpływem dodanej wody na właściwości DES w procesach elektroosadzania. Zauważono pozytywny efekt dodanej wody na transport masy oraz na zmianę warstwy podwójnej. Dodatek wody wpływa również na zmianę morfologii powierzchni, może powodować wbudowywanie się części związków wchodzących w skład DES w powłokę [127], [128], [129].

W DES skutecznie elektroosadzono powłoki Zn [130], [131], [132], Ni [129], [133], [134], [135], [136], Cr [137], Co [138], [139], [140], ale również Cu, Mn, Sn, Ag, Au [141]. Otrzymano wiele powłok stopowych: Ni-Co [142], Fe-Cr, Ni-Sn [143], Ni-Fe [144], [145],

Ni-Mo [141], [143], [146], [147], [148] Co-Ni-Mo [149], Ni-Mo-P [150], Ni-Mo-Cu [151] oraz kompozytowych: Ni/SiC [152], Ni/PTFE [153], Ni/TiO<sub>2</sub> [154], [155].

Rozpuszczalniki eutektyczne na bazie chlorku choliny są stosunkowo niedrogie (w porównaniu z cieczami jonowymi), łatwo dostępne na dużą skalę, biodegradowalne, proste w syntezie i możliwe do zastosowań w kontakcie z powietrzem [156], [157]. W rozpuszczalnikach eutektycznych można osadzać większość metali, nawet takich, których nie można wydzielić z kąpieli wodnych, jak Ti, V, W. Wadą jest niemożliwość osadzania w DES pierwiastków takich jak Al i Si [156], [158]. Rozpuszczalniki DES charakteryzują się wysoką przewodnością [112].

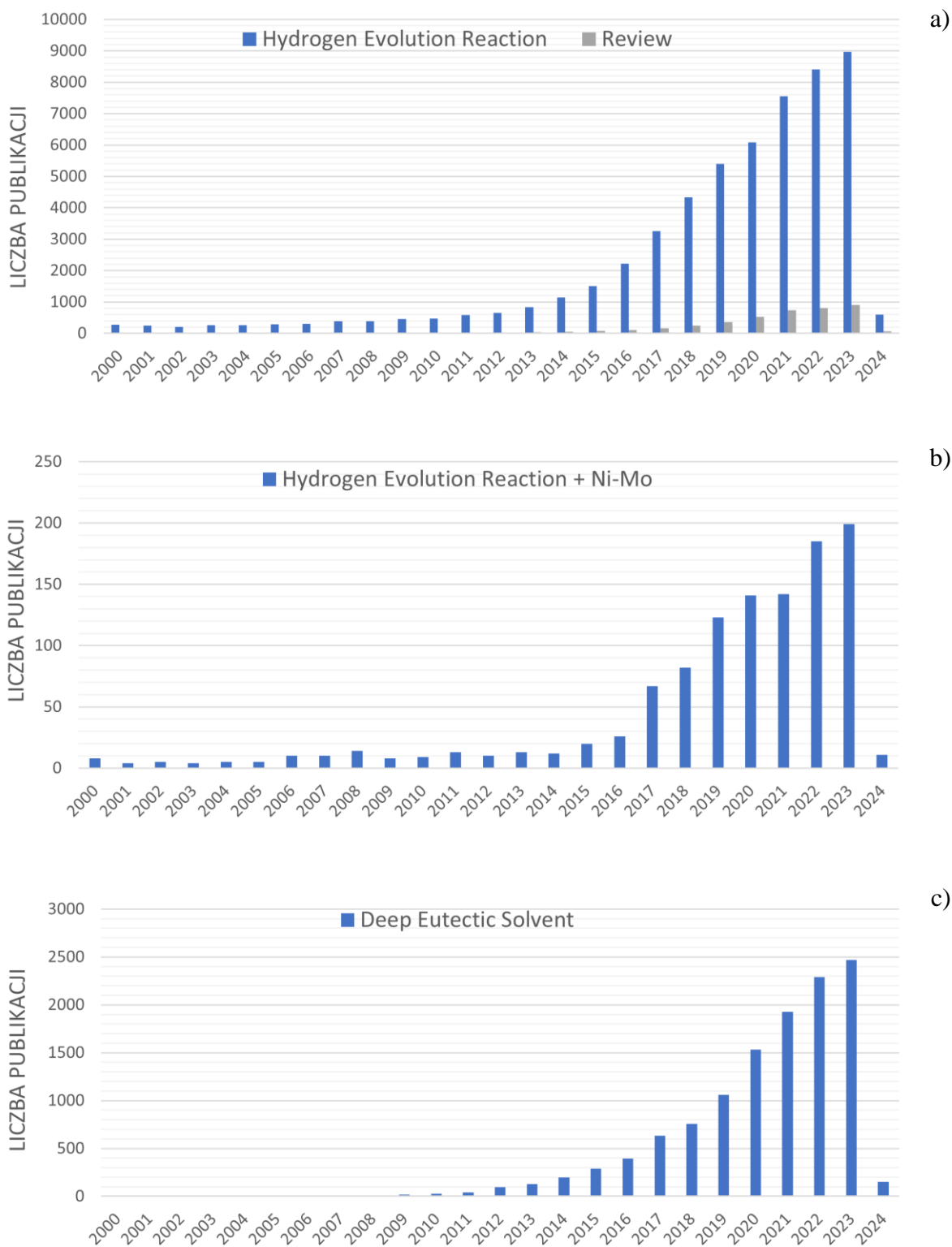
Zastosowany w badaniach rozpuszczalnik chlorek choliny: glikol propylenowy jest rzadziej wykorzystywany [159]. Literatura donosi o badaniach nad ekstrakcją w ChCl:PG [160], syntezą polimerów [161] oraz elektroosadzaniem powłok stopowych Zn-Sn [162], [163] oraz Ni-Mo [147], Ni-La [164].

#### Zainteresowanie podjętą tematyką badawczą

W ostatnich latach nastąpił gwałtowny wzrost publikacji o tematyce wydzielania wodoru. Na podstawie strony *web of science* opracowane zostały wykresy przedstawiające liczebność publikacji zawierających wybrane hasła (Rys. 10). Oczywiście przedstawiona statystyka nie uwzględnia wszystkich możliwości wyszukiwań, jednak umożliwia zaobserwowanie trendu. Po roku 2014 obserwowany jest wyraźny wzrost publikacji o tematyce wydzielania wodoru (*hydrogen evolution reaction*) z 1 139 publikacji do 8 966 w 2023 roku. W 2023 roku ok. 10 % wszystkich publikacji stanowiły przeglądy literaturowe (*review*) (Rys. 10a). Nastąpił również wzrost publikacji o tematyce stopów Ni-Mo w reakcjach wydzielania wodoru (*hydrogen evolution reaction + Ni-Mo*, Rys. 10b). Z 12 publikacji w 2014 roku do 199 w roku ubiegłym.

Rozpuszczalniki eutektyczne również od czasu zaprezentowania ich w 2003 roku cieszą się coraz większą popularnością (*deep eutectic solvent*, Rys. 10c). W ubiegłym roku powstało ok. 2 471 publikacji powiązanych z DES, z czego 25 było również powiązanych z wydzielaniem wodoru (w roku 2022 było takich publikacji 27, a w 2021 – 13). Jeśli chodzi o publikacje dotyczące powłok Ni-Mo otrzymanych z kąpieli DES w HER w ostatnich sześciu latach ich liczba wyniosła ok. 9 (wykres nie zamieszczony na rys.), z czego trzy

w ubiegłym roku. Nie udało się odnaleźć publikacji, w których powłoki Ni-Mo w reakcjach HER były osadzane z DES:  $\text{ChCl:PG}$ .



Rys. 10. Wydane publikacje zawierające wyrażenia: hydrogen evolution reaction (a), hydrogen evolution reaction + Ni-Mo (b), deep eutectic solvent (c), na podstawie web of science.

Wykorzystanie rozpuszczalników eutektycznych do elektroosadzania powłok stopowych Ni-Mo jako materiałów aktywnych elektrokatalitycznie w procesie wydzielania wodoru z roztworów alkalicznych

## Cel i teza pracy

Celem rozprawy doktorskiej było opracowanie nowych nanokrystalicznych powłok stopowych Ni-Mo wytwarzanych z kąpeli niewodnych przeznaczonych na materiały aktywne elektrokatalitycznie w procesie wydzielania wodoru. Osiągnięcie celu wymagało przeprowadzenia badań doświadczalnych obejmujących:

- wytypowanie odpowiedniego rozpuszczalnika eutektycznego;
- dobranie składu chemicznego kąpeli galwanicznych oraz parametrów procesu elektroosadzania;
- scharakteryzowanie wybranych właściwości materiałowych otrzymanych powłok, takich jak: morfologia i topografia powierzchni, skład chemiczny, struktura i skład fazowy;
- scharakteryzowanie aktywności elektrokatalitycznej otrzymanych powłok w procesie wydzielania wodoru z roztworów alkalicznych;
- znalezienie powiązań między właściwościami powierzchniowymi i strukturalnymi powłok, a ich aktywnością elektrokatalityczną.

Uwzględniając wszystkie wymienione działania badawcze zmierzające do realizacji celu rozprawy sformułowano następującą tezę badawczą:

„Zastosowanie rozpuszczalnika eutektycznego pozwoli opracować kąpiel galwaniczną, z której na drodze elektroosadzania uda się otrzymać nanokrystaliczny stop metaliczny Ni-Mo aktywny katalitycznie w procesie wydzielania wodoru z roztworów alkalicznych.”

Wykorzystanie rozpuszczalników eutektycznych do elektroosadzania powłok stopowych Ni-Mo jako materiałów aktywnych elektrokatalitycznie w procesie wydzielania wodoru z roztworów alkalicznych



## Część eksperymentalna

### Otrzymywanie powłok stopowych

#### Przygotowanie i właściwości kąpieli galwanicznych

Bazą kąpieli galwanicznych był rozpuszczalnik eutektyczny (DES) złożony z chlorku choliny (ChCl,  $[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+\text{Cl}^-$ ,  $\geq 98\%$ , Sigma<sup>®</sup>) i glikolu propylenowego (PG,  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ , Sigma-Aldrich). Chlorek choliny oraz glikol propylenowy po odważeniu zmieszano w stosunku molowym 1:2. W celu szybszego uzyskania jednorodnej homogenicznej cieczy mieszaninę mieszano na mieszadle magnetycznym z funkcją grzania (temperatura 60 °C, IKA C-MAG HS-4). Następnie do tak przygotowanego rozpuszczalnika dodano kolejne składniki kąpieli:

- chlorek niklu,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, ReagentPlus<sup>®</sup>);
- molibdenian(VI) amonu,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (BioUltra,  $\geq 99,0\%$ );
- kwas cytrynowy,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (StanLab, cz.d.a.);
- chlorek amonu,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Poch, cz.d.a.).

Tabela 2. Skład chemiczny kąpieli galwanicznych wykorzystanych do elektroosadzania powłok stopowych Ni-Mo oraz niklowej powłoki odniesienia.

Oznaczenie próbki	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\text{NH}_4\text{Cl}$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
0 – Ni	0,5	--	--	--
1 – NiMo0,005	0,5	0,005	--	--
2 – NiMo0,01	0,5	0,01	--	--
3 – NiMo0,02	0,5	0,02	--	--
4 – NiMo0,01CA0,1	0,5	0,01	0,1	--
5 – NiMo0,01CA0,2	0,5	0,01	0,2	--
6 – NiMo0,01CA0,3	0,5	0,01	0,3	--
7 – NiMo0,02CA0,1	0,5	0,02	0,1	--
8 – NiMo0,01ACh0,1	0,5	0,01	--	0,1
9 – NiMo0,01ACh0,2	0,5	0,01	--	0,2
10 – NiMo0,01ACh0,3	0,5	0,01	--	0,3
11 – NiMo0,01CA0,1ACh0,1	0,5	0,01	0,1	0,1
12 – NiMo0,01CA0,3ACh0,1	0,5	0,01	0,3	0,1

Molowe składy przygotowanych kąpielii przedstawia Tabela 2. Rozpuszczanie prowadzono na mieszadle magnetycznym z funkcją grzania (temperatura 60 °C, IKA C-MAG HS-4). Po całkowitym rozpuszczeniu składników kąpielii i uzyskaniu jednorodnej, homogenicznej, zielonej cieczy, kąpiel była gotowa do elektroosadzania.

Podstawowe właściwości, takie jak: pH, zawartość wody, lepkość i gęstość powstałych kąpielii przedstawia Tabela 3 **Błąd! Nieprawidłowy odsyłacz do zakładki: wskazuje na nią samą.** Zawartość wody przygotowanego rozpuszczalnika eutektycznego ChCl:PG wynosiła 0,3 %obj., a pH 4,82.

Tabela 3. Właściwości fizyczne kąpielii wykorzystanych do elektroosadzania powłok stopowych Ni-Mo oraz niklowej powłoki odniesienia.

Oznaczenie próbki	pH	Zawartość wody %obj.	Lepkość (60 °C) cP	Gęstość (60 °C) g·ml <sup>-1</sup>
0 – Ni	5,06	--	--	--
1 – NiMo0,005	5,03	5,7	37,3	1,114
2 – NiMo0,01	5,06	5,9	36,1	1,113
3 – NiMo0,02	4,94	6,5	38,8	1,125
4 – NiMo0,01CA0,1	1,31	5,9	38,6	1,120
5 – NiMo0,01CA0,2	0,95	--	--	--
6 – NiMo0,01CA0,3	0,69	--	--	--
7 – NiMo0,02CA0,1	1,69	6,3	43,0	1,320
8 – NiMo0,01ACh0,1	4,61	5,7	40,8	1,120
9 – NiMo0,01ACh0,2	4,29	--	--	--
10 – NiMo0,01ACh0,3	4,14	--	--	--
11 – NiMo0,01CA0,1ACh0,1	1,28	6,1	40,0	1,122
12 – NiMo0,01CA0,3ACh0,1	0,58	--	--	--

-- nie mierzono

Wartość pH kąpielii została zmierzona z wykorzystaniem elektrody pH-metrycznej dedykowanej pomiarom w roztworach niewodnych (roztwór odniesienia: 4,0 M LiCl + AgCl w etanolu, ERH-NS, Hydromet). Zaobserwowano, że znacząco na obniżenie pH wpływa dodatek kwasu cytrynowego, mniej dodatek chlorku amonu, a wpływ molibdenianu amonu na pH jest nieznaczny. Zawartość wody oznaczono metodą wolumetryczną Karla Fishera. Woda obecna w kąpielii pochodziła głównie z wody związanej z rozpuszczonymi solami tworzącymi kąpiel. Dołożono wszelkich starań by kąpiele absorbowały jak najmniej wody

z powietrza jednak nie można wykluczyć również takiego pochodzenia wody. Najwyższą lepkością charakteryzowała się kąpiel 7 – NiMo<sub>0,02</sub>CA<sub>0,1</sub> (43,0 cP), również ta kąpiel charakteryzowała się najwyższą spośród poddanych badaniu kąpeli gęstością (1,32 g·ml<sup>-1</sup>).

### Materiał podłoża

Materiałem podłoża (katoda) w procesie elektroosadzania był stop miedzi M1E. W zależności od wykorzystania próbki, powłoki były osadzane na:

- prostokątnych blaszkach o wymiarach ok. (12 × 4 × 0,1) mm;
- krążkach o średnicy 14 mm i grubości 1 mm;
- tipach o średnicy 15 mm (do wirującej elektrody dyskowej).

Wybór miedzi jako podłoża podyktowany był lepszą przyczepnością powłok niklowych otrzymywanych z kąpeli na bazie rozpuszczalników eutektycznych. Zauważono bowiem, że w przypadku osadzania powłok (z wybranych kąpeli) na stali węglowej występowały silne naprężenia wewnętrzne powodujące łuszczenie powłok. W celu poprawienia adhezji często dodaje się również na podłożu miedziane warstwę elektrolitycznej miedzi [76].

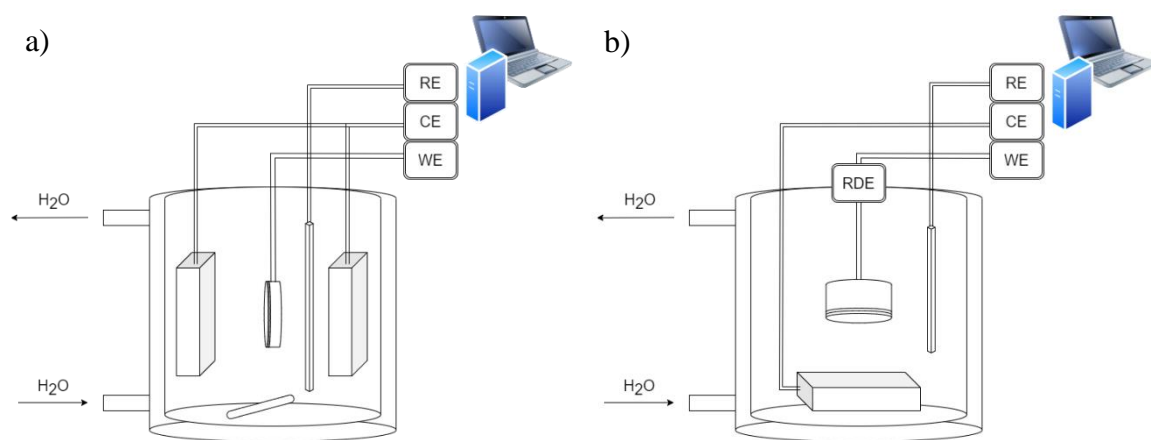
Blaszki przed osadzeniem trawiono w 10 % HCl przez 5 s, płukano w wodzie dejonizowanej i w metanolu oraz suszono. Krążki oraz typy szlifowano mechanicznie na papierze ściernym o gradacji #1200 i #2400 (szlifierko-polerka QATM, Qpol 250 M1), następnie płukano w wodzie destylowanej oraz w metanolu i suszono.

### Proces elektroosadzania powłok

Powłoki stopowe Ni-Mo wytworzono metodą elektroosadzania potencjostatycznego.

W badaniach wykorzystano dwa układy do elektroosadzania różniące się geometrią (Rys. 11). Układ 1 (Rys. 11a) składał się z dwóch anod niklowych (99,9 % Ni), elektrody odniesienia – drutu srebrnego (99,9 % Ag) oraz stałej katody, którą w zależności od przeznaczenia próbek były prostokąty z blachy miedzianej (M1E) lub krążki miedziane (ø14 mm). Układ 2 (Rys. 11b) składał się z anody niklowej (99,9 % Ni) umieszczonej prostopadle do elektrody wirującej (Autolab RDE-2, Metrohm) z zamontowaną katodą – krążkiem miedzianym (ø15 mm) oraz z elektrody odniesienia – drutu srebrnego (99,9 % Ag).

Elektrody umieszczono w naczyniu elektrochemicznym (90 ml, Metrohm-Autolab) z płaszczem wodnym podłączonym do łaźni wodnej (Thermo Scientific SC100). Proces elektroosadzania prowadzono w 50 ml przygotowanej kąpiel. Temperaturę procesu utrzymywano stałą na poziomie  $60 \pm 1^\circ\text{C}$ . Kąpiel mieszano mechanicznie z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego (IKA C-MAG HS-4). Układ podłączono do potencjostatu (Metrohm, DropSens,  $\mu\text{Stat-I}$  400s). Podczas elektroosadzania rejestrowano krzywe chronoamperometryczne z wykorzystaniem oprogramowania DropView 8400 dedykowanego temu modelowi potencjostatu.



Rys. 11. Schematyczne przedstawienie układów do elektroosadzania powłok stopowych Ni-Mo w kąpielach na bazie DES: WE – elektroda pracująca, CE – elektroda pomocnicza, RE – elektroda odniesienia, RDE – wirująca elektroda dyskowa.

Parametry elektroosadzania dobrano eksperymentalnie. Pierwszym etapem było zarejestrowanie krzywych voltamperometrycznych. Następnie na krzywych, w części katodowej, wybrano kilka punktów w różnych częściach piku katodowego i przeprowadzono elektroosadzanie przy potencjałach odpowiadających wybranym punktom. Elektroosadzanie prowadzono w układzie 1, na blaszkach miedzianych, w zakresie potencjałów od  $-0,4\text{ V vs. Ag}$  do  $-1,2\text{ V vs. Ag}$ , a czas trwania procesu wynosił 15 min.

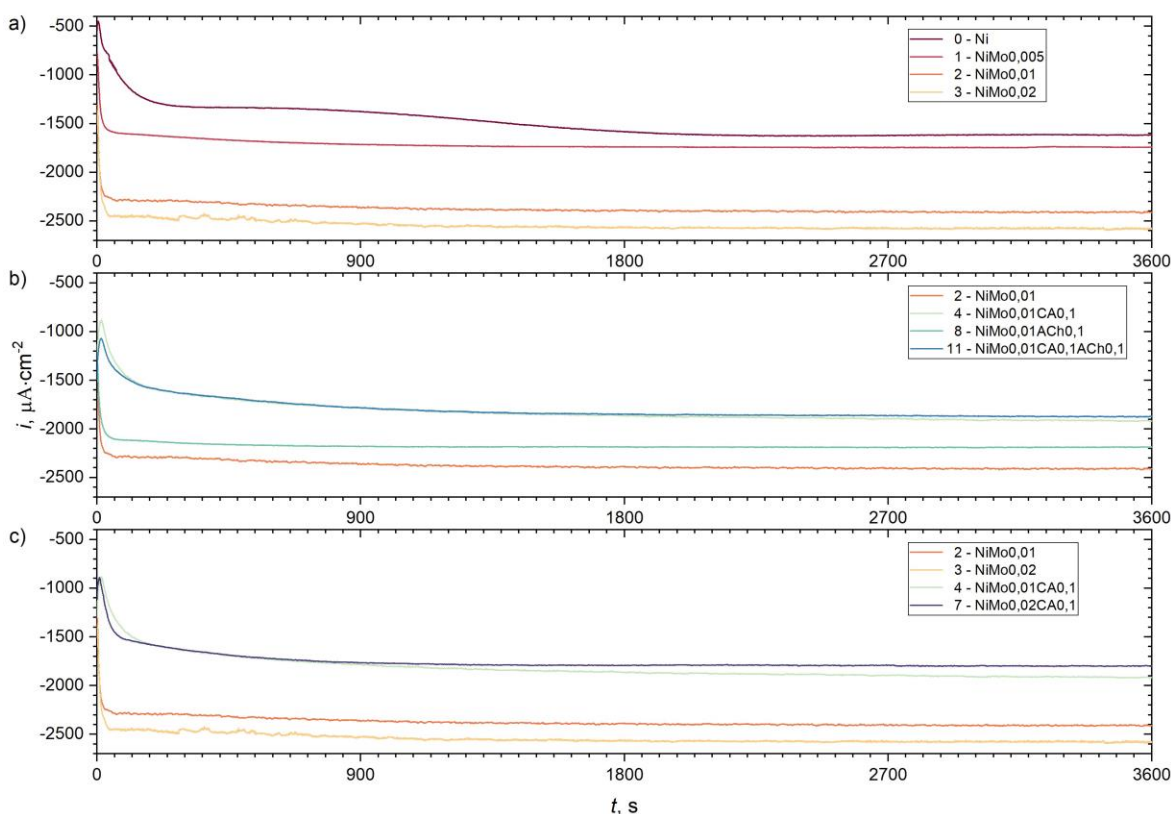
Następnie przy potencjale, umożliwiającym otrzymywanie najlepszych jakościowo powłok, elektroosadzono powłoki do dalszych badań. Wybrano potencjał  $-0,6\text{ V vs. Ag}$ , a czas trwania procesu wydłużono do 60 min, aby zwiększyć grubość otrzymywanych powłok.

W ciągu kolejnych badań została wytypowana jedna kąpiel, z której elektroosadzono serię powłok, zmieniając czas trwania procesu w zakresie 0,5 – 4 h. Elektroosadzanie w tym przypadku prowadzono w układzie 2 (Rys. 11b). Katodę umieszczono na elektrodzie

wirującej (Autolab RDE-2) z tipem miedzianym o powierzchni  $1,77 \text{ cm}^2$ . Prędkość obrotową elektrody wirującej utrzymano na stałym poziomie 250 rpm. Pozostałe parametry pozostały niezmienione. Również w tej samej kąpeli (w układzie 2 z Rys. 11b) wykonano pięć kolejnych elektroosadzeń powłok w czasie 1 h, przy potencjale  $-600 \text{ mV vs. Ag}$ , w celu sprawdzenia jak na wybrane właściwości powłok i wydajność procesu wpływa czas pracy kąpeli. Objętość kąpeli wykorzystana do badań wynosiła 50 ml.

### Wydajność prądowa procesu elektroosadzania

Wydajność prądową procesu osadzania powłok wyznaczono (dla wybranych próbek) na podstawie znajomości ładunku, który przepłynął przez układ, masy osadzonej powłoki oraz jej składu chemicznego. Ładunek obliczono z pola powierzchni pod wykresem zależności gęstości prądu od czasu osadzania (Rys. 12).



Rys. 12. Zależność gęstości prądu ( $i$ ) od czasu elektroosadzania ( $t$ ): wpływ dodatku  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (a), wpływ dodatku  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (b), wpływ zmiany stężenia  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i dodatku  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot \text{H}_2\text{O}$  (c).

Najniższą zmierzona katodową gęstość prądu osadzania zarejestrowano dla próbki 0, dodatek molibdenianu amonu do kąpeli zwiększał rejestrowane natężenie prądu katodowego – próbki 1-3 (Rys. 12a). Wyraźna zmiana widoczna była po zwiększeniu ilości

molibdenianu amonu z 0,005 do 0,01 mol·dm<sup>-3</sup>, kolejne podwojenie zawartości wymienionego składnika nie miało już aż tak znaczącego wpływu na rejestrowane natężenie prądu katodowego. Z kolei dodatek do kąpeli kwasu cytrynowego lub / i chlorku amonu zmniejszał rejestrowane natężenie prądu katodowego (Rys. 12b). Można wnioskować, że za zmniejszenie natężenia prądu katodowego w znacznej mierze wpłynął dodatek do kąpeli kwasu cytrynowego. Dobrze obrazuje to porównanie kąpeli z zawartością molibdenianu amonu na poziomie 0,01 i 0,02 mol·dm<sup>-3</sup> oraz z dodatkiem 0,1 mol·dm<sup>-3</sup> kwasu cytrynowego (Rys. 12c).

Wydajność prądowa procesu elektroosadzania mieściła się w zakresie 57 – 91 %. Największą wydajność procesu obliczono dla powłoki niklowej – 0, a najniższą dla powłoki Ni-Mo otrzymanej z kąpeli 7. Szybkość osadzania powłok wyznaczono metodą grawimetryczną. Największą szybkością elektroosadzania charakteryzowała się kąpiel nr 3, a najniższą kąpiel nr 7. Szczegółowe wartości wydajności prądowej oraz szybkości elektroosadzania przedstawia Tabela 4.

Tabela 4. Wydajność (%) oraz szybkość elektroosadzania ( $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ ) dla wybranych próbek otrzymanych przy potencjale katodowym  $-600\text{ mV vs. Ag}$ , 60 min, 60 °C.

Oznaczenie próbki	Wydajność elektroosadzania %	Szybkość elektroosadzania $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$
0 – Ni	90,4	1,66
1 – NiMo0,005	89,3	1,88
2 – NiMo0,01	87,9	2,56
3 – NiMo0,02	85,7	2,68
4 – NiMo0,01CA0,1	63,0	1,40
7 – NiMo0,02CA0,1	57,4	1,24
8 – NiMo0,01ACh0,1	87,1	2,33
11 – NiMo0,01CA0,1ACh0,1	67,1	1,48

Powłoki elektroosadzone na RDE wykorzystano również do określenia zmiany wydajności prądowej procesu w czasie osadzania, wpływu czasu pracy kąpeli na wydajność prądową procesu oraz określenie równomierności przyrostu grubości powłok w czasie. Badanie wykonano w kąpeli 7 – NiMo0,02CA0,1. Wyniki przedstawia Tabela 5.

Tabela 5. Wydajność (%) oraz szybkość elektroosadzania ( $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ ) dla powłok osadzanych z kąpeli 7 – NiMo0,02CA0,1 w miarę wzrostu czasu oraz powłok osadzanych wielokrotnie z tej samej kąpeli o objętości 50 ml.

	Wydajność elektroosadzania %	Szybkość elektroosadzania $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$
Czas elektroosadzania		
15 min	49,4	1,48
30 min	48,8	1,42
1 h	47,7	1,29
2 h	58,9	1,88
4 h	57,7	1,87
Cykl elektroosadzania x 1 h		
1x	50,4	1,33
2x	53,6	1,61
3x	46,4	1,01
5x	45,0	0,65

W Tabeli 5 widać minimalny wzrost wydajności prądowej procesu oraz szybkości elektroosadzania stosując dłuższe czasy elektroosadzania. Nie można tu jednak zapominać o błędzie wynikającym z metody pomiarowej, czyli grawimetrii, która w głównej mierze opiera się na pomiarze masy osadzonej powłoki. Błąd ten mógł być największy przy krótkich czasach elektroosadzania, gdzie przyrosty masy były najmniejsze. W przypadku kolejnych cykli elektroosadzania z jednej objętości kąpeli widoczny jest spadek wydajności prądowej oraz szybkości osadzania powłoki. Nie są to jednak gwałtowne zmiany. Trzeba pamiętać o niewielkiej objętości kąpeli wykorzystanej do procesu. W trakcie procesu jony z kąpeli były wykorzystywane na tworzenie powłoki oraz na procesy uboczne. Jedyne jony, które były uzupełniane podczas procesu to jony niklu (pochodziły z roztwarzalnych anod niklowych). Ocena wydajności prądowej zarówno w zmieniającym się czasie jak i w kolejnych cyklach elektroosadzania jest tylko poglądowa, może wskazywać na dany trend jednak należałoby ją rozbudować, wykonać kilka powtórzeń oraz połączyć z badaniem

składu kąpieli aby uzyskać pełniejszy obraz zmian zachodzących podczas procesu elektroosadzania.

## Metody badawcze

### Dobór parametrów elektroosadzania i badanie właściwości elektrochemicznych kąpieli galwanicznych

Parametry procesu elektroosadzania dobrano na podstawie pomiarów metodą woltamperometrii cyklicznej (CV). Pomiar wykonano w układzie trójelektrodowym składającym się z: pracującej elektrody platynowej (końcówka RDE, 99,9 % Pt,  $\varnothing 3$  mm), zamontowanej na cylindrycznej elektrodzie wirującej (RDE-2, Metrohm); srebrnej elektrody referencyjnej (drut 99,9 % Ag) oraz platynowej elektrody pomocniczej (drut 99,9 % Pt). Elektrody umieszczono w 90 ml naczyniu elektrochemicznym (Metrohm-Autolab) z płaszczem wodnym, wypełnionym 50 ml badanej kąpieli. Kąpiel przed pomiarem ogrzano do temperatury 60 °C i utrzymywano wskazaną temperaturę podczas pomiaru (termostat Thermo Scientific SC100). Prędkość obrotowa elektrody wirującej wynosiła 700 rpm. Układ podłączono do potencjostatu (Metrohm, DropSens,  $\mu$ Stat-I 400s). Krzywe woltamperometryczne rejestrowano z wykorzystaniem oprogramowania DropView 8400, w zakresie od 0 V do -2,0 V vs. Ag, następnie pomiar zwracał od -2,0 V do 1,5 V vs. Ag i po osiągnięciu potencjału 1,5 V vs. Ag wracał do 0 V vs. Ag. Szybkość zmiany potencjału wynosiła 20 mV·s<sup>-1</sup>.

Po przeanalizowaniu pików katodowych, zarejestrowanych metodą CV, osadzono na blaszkach miedzianych przy kilku wybranych potencjałach w zakresie -0,4 do -1,2 V vs. Ag powłoki, w czasie 15 min, temperatura kąpieli 60 °C. Przygotowane blaszki oceniono makroskopowo oraz mikroskopowo (SEM).

### Badania elektrochemiczne procesu wydzielania wodoru na powłokach stopowych Ni-Mo

Pomiary przeprowadzono w 1 mol·dm<sup>-3</sup> roztworze KOH (KOH, Chempur, cz.d.a.), w temperaturze otoczenia. Układ pomiarowy składała się z elektrody pracującej – badanej próbki (powierzchnia geometryczna 1 cm<sup>2</sup>), elektrody odniesienia Ag|AgCl / Hg|HgO, przeciwelektrody z węgla szklanego / platyny oraz naczynia elektrochemicznego o pojemności 200 ml. Układ był podłączony do potencjostatu (Gamry Reference 600).



Zakres potencjałów względem elektrod przeliczono na potencjał odwracalnej elektrody wodorowej (RHE – *reversible hydrogen electrode*) według wzorów:

$$E_{vs. RHE} = E_{vs. Ag|AgCl} + 1,023 V \quad (2)$$

$$E_{vs. RHE} = E_{vs. Hg|HgO} + 0,943 V \quad (3)$$

Podstawowym badaniem procesu wydzielania wodoru na otrzymanych powłokach Ni-Mo był pomiar metodą voltamperometrii cyklicznej (CV). Pomiar dostarcza informacji o zachowywaniu się materiału poddawanego zmiennym warunkom wydzielania wodoru. Na podstawie otrzymanych wyników wytypowano próbki do dalszych badań. Rejestracja krzywych rozpoczęła się od pomiaru potencjału obwodu otwartego  $E_{OC}$ . Zmiany potencjałów biegły w kierunku katodowym od  $E_{OC}$  do  $-1,6 V vs. Ag|AgCl$ , gdzie następował nawrót do potencjału  $-0,9 V vs. Ag|AgCl$ . Pomiar składał się z 100 cykli. Szybkość zmiany potencjału wynosiła  $50 mV \cdot s^{-1}$ .

Mechanizm wydzielania wodoru w środowisku alkalicznym jest znany, jednak na różnych materiałach elektrodowych może dominować jedna lub dwie reakcje pośrednie. Jest to istotna informacja, żeby zrozumieć który proces determinuje szybkość reakcji wydzielania wodoru. W celu poznania dominującego mechanizmu zarejestrowano krzywe potencjodynamiczne. Badanie przeprowadzono w sposób umożliwiający również potwierdzenie stabilności materiału podczas pracy. Pomiar właściwy poprzedzało kondycjonowanie powłoki przy potencjale katodowym gwarantującym wydzielanie wodoru. Następnie po 5. godzinach pracy elektrody została wyznaczona pierwsza krzywa polaryzacyjna w zakresie potencjałów:  $-1,6 V vs. Ag|AgCl$  do  $0 V vs. E_{OC}$ . Krzywą rejestrowano z szybkością zmian potencjału równą  $1 mV \cdot s^{-1}$ . Kondycjonowanie i wyznaczanie krzywych powtórzono jeszcze dwukrotnie oraz zarejestrowano jeszcze jedną krzywą polaryzacyjną po ponownym, ale już krótszym bo godzinnym kondycjonowaniu próbki. Wszystkie pomiary wykonano w tym samym zakresie potencjałów i z tą samą szybkością skanowania. W pomiarze zastosowano kompensację spadku omowego ( $iR$ ).

Pomiar metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) wykonano w zakresie częstotliwości:  $100 kHz - 50 mHz$ . W badaniu wykorzystano sinusoidalny sygnał o amplitudzie  $10 mV \cdot rms$ . Pomiar wykonano dla trzech nadpotencjałów katodowych:  $-1,10$ ;  $-1,15$ ;  $-1,20 V vs. Ag|AgCl$ . Przed pomiarem każda z próbek była przez 10 min polaryzowana katodowo przy potencjale  $-1,6 V vs. Ag|AgCl$ . Otrzymane wyniki analizowano w programie Gamry Echem Analyst.

W celu określenia długoterminowej stabilności materiału w warunkach ciągłej pracy przy stałym natężeniu prądu, został wykonany pomiar chronopotencjometryczny. W badaniu próbka była przez 48 h zanurzona w  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KOH i utrzymywana przy stałej katodowej gęstości prądu ( $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). W badaniu rejestrowano potencjał elektrody badanej w czasie. Pomiar wykonano z wykorzystaniem potencjostatu Gamry Reference 600 i dedykowanego mu oprogramowania Echem Analyst.

Czynnikami mogącym mieć wpływ na skuteczność wydzielania wodoru może być grubość elektroosadzonej warstwy. Do badania wybrano jedną kąpiel: 7 – NiMo0,02CA0,1. W tym celu elektroosadzono serię próbek w różnych czasach, a tym samym o różnej grubości. W tym badaniu wykorzystano powłoki otrzymane na elektrodzie wirującej. Jako badanie pozwalające porównać właściwości powłok osadzonych na elektrodzie wirującej wykorzystano woltamperometrię cykliczną (CV). Parametry pomiaru były takie same jak w przypadku pierwszego pomiaru dla powłok z różnych kąpiel. Jedyną zmianą był układ pomiarowy, w którym stałą elektrodę pracującą zastąpiono elektrodą wirującą (800 rpm, Autolab RDE-2, Metrohm). W tym samym układzie sprawdzono wpływ czasu pracy kąpeli na właściwości elektrokatalityczne otrzymywanych powłok. Przeprowadzono pomiar na kolejnych powłokach elektroosadzonych w tej samej kąpeli (objętość 50 ml,  $-600 \text{ mV}$  vs. Ag, 60 min,  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

#### Badania odporności korozyjnej w środowisku alkalicznym

Badania odporności na korozję w alkalicznym środowisku  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztworze KOH przeprowadzono w układzie trójelektrodowym. Układ składał się z naczynia elektrochemicznego o pojemności 400 ml, elektrody pracującej – badanej powłoki (powierzchnia geometryczna  $1 \text{ cm}^2$ ), elektrody odniesienia Hg|HgO umieszczonej w kapilarze Luggina oraz platynowej przeciwelektrody. Układ podłączono do potencjostatu (Gamry Reference 600). Sekwencja pomiarowa obejmowała 12 godzin, w trakcie których mierzony był potencjał obwodu otwartego ( $E_{OC}$ ), który co godzinę był przerywany na pomiar metodą oporu polaryzacji (LPR). Pomiar LPR przeprowadzono w zakresie potencjałów  $\pm 15 \text{ mV}$  vs.  $E_{OC}$ , z szybkością  $0,167 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

## Charakterystyka otrzymanych powłok

Morfologię powierzchni zbadano z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) firmy Quanta FEI 250. W analizach wykorzystano detektor SE (ang.: *secondary electron*) umożliwiającą obserwację powierzchni próbki. Powierzchnia próbki w zależności od analizy była ułożona prostopadle lub pod kątem  $60^\circ$  do wiązki padającej. Analizy wykonano w losowo wybranych punktach na powierzchni powłok, w powiększeniach 1 000 – 15 000 x. Urządzenie wyposażone było również w analizator składu pierwiastkowego EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) firmy EDAX, z dedykowanym oprogramowaniem TEAM. Umożliwiło to poznanie półilościowego składu otrzymanych powłok.

Wybrane powłoki poddano analizie również z wykorzystaniem wysokorozdzielczego elektronowego mikroskopu skaningowego HR-SEM (High Resolution Scanning Electron Microscopy), firmy Helios NanoLab<sup>TM</sup> 600i dual beam (FEI) SEM/Ga-FIB. Obrazowanie wykonano przy napięciu przyspieszającym 2 kV, w powiększeniach do 100 000 x, pod kątem  $45^\circ$ .

Analizę topografii powierzchni wykonano z wykorzystaniem profilometru stykowego Dektax XT 3D firmy Bruker, z dedykowanym oprogramowaniem Vision64. Pomiar wykonano z wykorzystaniem igły o promieniu krzywizny  $2,5 \mu\text{m}$ . Wyznaczono parametr  $R_a$  – średnia arytmetyczna rzędnych profilu, zgodnie z normą PN-EN ISO 4288 [165]. Wykonano również mapy 3D powierzchni próbek o wymiarach  $1000 \times 1000 \mu\text{m}$ . Na podstawie map wyznaczono powierzchnię właściwą powłok (oznaczoną jako  $S_a$ , ang.: *surface area*).

Skład fazowy niklowej powłoki odniesienia wyznaczono za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), przy wykorzystaniu dyfraktometru Siemens D5000, wyposażonego w źródło  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$ ). Pomiar wykonano w zakresie  $2\theta$ :  $30^\circ - 100^\circ$ , krok  $0,02^\circ$ .

Technikę dyfrakcji rentgenowskiej GIXD (Grazing Incidence X-ray diffraction, X'Pert PW3040/60, Philips) wykorzystano do oznaczenia składu fazowego powłok Ni-Mo. Dyfraktogramy zarejestrowano w zakresie  $2\theta$ :  $10 - 100^\circ$ , krok  $0,05^\circ$ , dla pięciu kątów padania wiązki rentgenowskiej  $\alpha$  (0,2; 0,3; 0,5; 1,0; 1,5).

Obrazowanie przekroju poprzecznego wykonano z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) Hitachi H-800 przy napięciu przyspieszającym 150 kV, w powiększeniach 10 000 – 20 000 x.

Aktywność katalityczna materiału zależy w głównej mierze od stanu jego powierzchni. Aby określić jak skład powierzchniowy warstwy tlenkowej wpływa na właściwości elektrokatalityczne (w procesie wydzielenia wodoru w 1 mol·dm<sup>-3</sup> KOH) przeprowadzono analizę XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) wybranej powłoki „surowej” oraz po 25 i 100 cyklach CV. Badanie wykonano przy pomocy hemisferycznego spektrometru SPECS PHOIBOS-100, wyposażonego w źródło Mg (1253,6 eV) pracujące przy 250 W w wysokiej rozdzielczości. Powierzchnia analizowana wynosiła ok. 0,79 cm<sup>2</sup>. Powierzchnie próbek analizowano w stanie dostarczenia oraz po każdym z dwóch delikatnych trawień, wykonanych przy pomocy wiązki jonów Ar<sup>+</sup> (1 keV, 1,3 mA·cm<sup>-2</sup>). Otrzymane widma analizowano w programie SPECLAB 2 oraz CasaXPS wersja oprogramowania 2.19, wykorzystując profil krzywej Gaussa-Lorentza oraz linie bazową Shirley'a. Odniesieniem był pik C1s (284,8 eV), charakterystyczny dla wiązań C-C / C-H.

## Wyniki badań

### Właściwości elektrochemiczne kąpieli i dobór parametrów elektroosadzania

W celu zbadania właściwości elektrochemicznych kąpieli oraz wpływu poszczególnych składników kąpieli na te właściwości zarejestrowano krzywe woltamperometryczne (Rys. 13 i Rys. 14). Rozpuszczalnik eutektyczny  $\text{ChCl:PG}$  charakteryzuje się stabilnością – plateau krzywej w zakresie potencjałów od  $-0,7$  do  $+1,3$  V vs. Ag (Rys. 13a). Rozpuszczenie w kąpieli  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  powoduje pojawienie się na woltamperogramie pików charakterystycznych dla reakcji redukcji i utleniania niklu. Pik opisujący redukcję Ni widoczny jest w zakresie potencjałów  $-0,5$  do  $-1,4$  V vs. Ag. Podobny pik zarejestrowano w poprzednich badaniach, jednak intensywność pików była mniejsza i najprawdopodobniej wynikała z mniejszej ilości rozpuszczonej soli Ni w kąpieli [147], [164]. W układach idealnych, tzn. takich w których nie są obecne reakcje uboczne, wielkość zarejestrowanego pików natężenia prądu jest wprost proporcjonalna do stężenia substancji wydzielonej na katodzie. Zależność tą opisuje równanie Randlesa-Sevčika [166]:

$$|i_p| = kz^{3/2}AD^{1/2}v^{1/2}c, \text{ gdzie:}$$

$i_p$  – natężenie prądu, A;

$z$  – liczba elektronów biorących udział w reakcji, -;

$A$  – powierzchnia elektrody,  $\text{cm}^2$ ;

$D$  – współczynnik dyfuzji,  $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ;

$v$  – szybkość zmiany potencjału,  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ;

$c$  – stężenie depolaryzatora,  $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ;

$k$  – stała Randlesa-Sevčika, którą definiujemy:

$$k = 0,452 \frac{F^{3/2}}{R^{1/2}T^{1/2}}, \text{ gdzie:}$$

$R$  – stała gazowa,  $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;

$F$  – stała Faraday'a,  $9,6853365\cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;

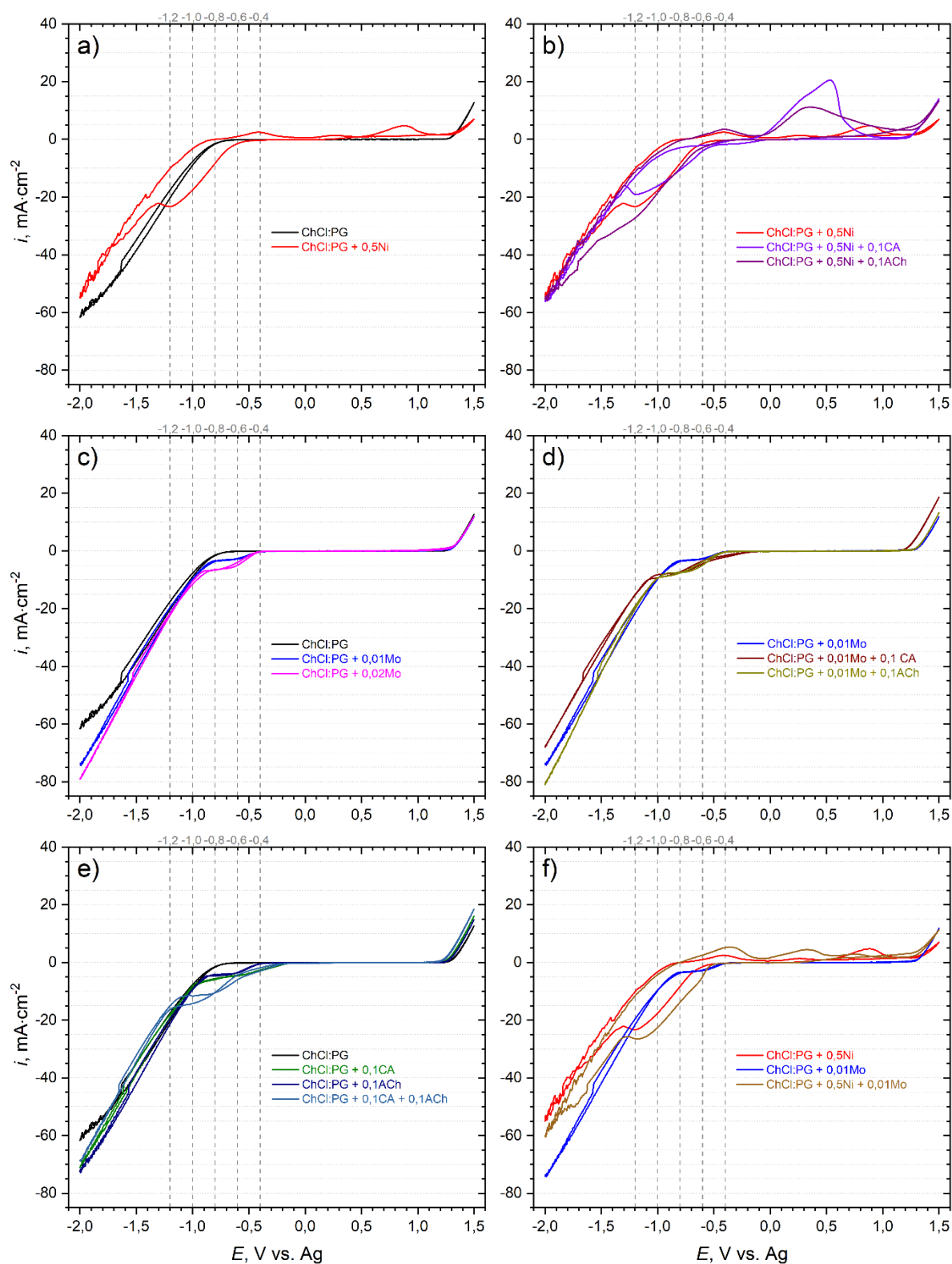
$T$  – temperatura, K.

Metale takie jak Co, Pd i Ni charakteryzują się, tym że ich proces elektroosadzania w DES jest quasi-odwracalny. Formy, w jakich występują metale w DES są zmienne, ale zazwyczaj są to formy czworościenne lub oktaedryczne w zależności od zastosowanego liganda. A. P. Abbott i in. wykorzystali w tym celu technikę FABMS (ang. *Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry*). Z przeprowadzonego pomiaru wynikało, że w kąpeli dominowały jony  $\text{NiCl}_3^-$ , występowały również  $\text{Ni}_2\text{Cl}_5^-$ , a nie zaobserwowano kationowych form Ni. Jest to charakterystyczne dla rozpuszczonych soli chlorkowych w cieczach jonowych [136]. Podobnie jak u Abbotta  $\text{NiCl}_2$  w rozpuszczalniku  $\text{ChCl}:\text{EG}$ , tak i tutaj w rozpuszczalniku  $\text{ChCl}:\text{PG}$  (krzywa na Rys. 13a) w skanie anodowym widoczne są dwa procesy utleniania. A. P. Abbott i in. zaznaczyli, że podobną odpowiedź uzyskano dla Zn i w tym przypadku przypisano występowanie dwóch procesów anodowych dwóm różnym morfologiom osadzonych metali. Pierwszy z pików przypisano nanokrystalicznemu osadowi, a kolejny mikrokrystalicznemu metalowi [130], [136]. Różne morfologię osadów powstają w poprzez zmienny potencjał w skanie CV. Osadzając powłoki przy wybranych potencjałach, a następnie wykonując skan anodowy LSV można przypisać zmiany w pikach poszczególnym potencjałom [167]. A. P. Abbott i in. porównywali jak szybkości zmiany potencjału CV wpływają na rejestrowane krzywe. Na podstawie zmiany kształtu krzywych autorzy wyciągnęli wnioski, że proces jest dość powolny. Szerokie piki anodowe mogą natomiast świadczyć o silnym związaniu materiału z powierzchnią elektrody [136]. Z powodu dużego podobieństwa glikolu propylenowego z etylenowym można wnioskować, że podobnie proces będzie przebieg również w rozpuszczalniku  $\text{ChCl}:\text{PG}$  [168]. W badanym roztworze  $\text{ChCl}:\text{PG} + 0,5\text{Ni}$  widoczne są trzy piki anodowe, których maksima występują przy potencjałach:  $-0,4$ ;  $+0,3$ ;  $+0,9$  V vs. Ag. Występowanie trzech pików anodowych jest charakterystyczne dla kąpeli na bazie rozpuszczalników eutektycznych [167]. W klasycznych kąpielach niklowych typu Watts'a obserwuje się jeden główny pik anodowy [169].

Dodatek do kąpeli kwasu cytrynowego w stężeniu  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  (Rys. 13b) spowodował zmniejszenie rejestrowanych katodowych gęstości prądu (przy  $E = -1,2$  V vs. Ag, gęstość prądu zmalała z  $23 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  do  $19 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Odwrotny wpływ miał dodatek  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  chlorku amonu (Rys. 13b), tzn. rejestrowane gęstości prądów katodowych rosną. Analizując kształt pików katodowych, można wysunąć wniosek, że mechanizm wzrostu uległ zmianie, możliwe, że transport masy przestał być czynnikiem limitującym wzrost powłoki. Zmianom uległy również piki anodowe. W obu przypadkach obserwowano zmianę ich intensywności

oraz położenia. Dodatek kwasu cytrynowego (CA) spowodował zanik pików obecnych przy potencjale  $-0,4$  V vs. Ag, natomiast kolejny pik zwiększył swoją intensywność nawet ok. 20-krotnie, a jego maksimum uległo przesunięciu do  $+0,5$  V vs. Ag (Rys. 13b). Pik przy  $+0,9$  V również praktycznie zanikł. Inaczej wpłynął na proces utleniania dodatek chlorku amonu (ACh). Pik przy  $-0,4$  V vs. Ag pozostał praktycznie niezmienny. Następne piks przy potencjałach  $+0,4$  i  $+0,9$  V vs. Ag obserwujemy jako jeden poszerzony pik (Rys. 13b).

Badaniu poddano również ciecz DES z rozpuszczoną solą molibdenu:  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (oznaczenie Mo, Rys. 13c). Zbadano dwa różne stężenia soli w ChCl:PG –  $0,01$  i  $0,02$   $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Zarejestrowana krzywa ukazywała piks katodowe w zakresie potencjałów od  $-0,4$  do  $-0,9$  V vs. Ag. Nie zarejestrowano natomiast pików anodowych. Może to świadczyć, że powstający podczas redukcji związek molibdenu był nieprzyczepny do elektrody bądź był rozpuszczalny w badanym środowisku. Wpływ dodatku do cieczy DES złożonej z ChCl:PG kwasu cytrynowego i chlorku amonu na przebiegi prądowo-potencjałowe przedstawia Rys. 13d. Oba związki zwiększają gęstość prądu katodowego. Kwas cytrynowy poszerzał zakres redukcji od  $-0,2$  V do  $-1,1$  V vs. Ag, a chlorek amonu poszerzał ten zakres tylko z jednej strony do  $-1,0$  V vs. Ag. Wzrost gęstości prądów katodowych mógł być spowodowany sumowaniem się odpowiedzi prądowych pochodzących zarówno od  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  jak i kwasu cytrynowego oraz chlorku amonu. Świadczyć o tym może wykres (Rys. 13e) przedstawiający krzywe voltamperometryczne zarejestrowane w ChCl:PG w którym rozpuszczone były:  $0,1$   $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  kwasu cytrynowego,  $0,1$   $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  chlorku amonu oraz sumarycznie po  $0,1$   $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  kwasu cytrynowego i chlorku amonu.



Rys. 13. Krzywe voltamperometryczne (CV) zarejestrowane w badanym rozpuszczalniku eutektycznym (ChCl:PG) z dodatkiem molibdenianu(VI) amonu (Mo), chlorku niklu(II) (Ni), kwasu cytrynowego (CA) oraz chlorku amonu (ACh).



Przechodząc do zmian w procesach elektrochemicznych zachodzących w poszczególnych kąpielach warto zwrócić uwagę na zmiany w rejestrowanych krzywych (Rys. 13f) w  $\text{ChCl:PG} + 0,5\text{Ni}$ ,  $\text{ChCl:PG} + 0,01\text{Mo}$  oraz  $\text{ChCl:PG} + 0,5\text{Ni} + 0,01\text{Mo}$  (powłoki z tej kąpieli oznaczane są jako 2 – NiMo0,01). Dodatek soli molibdenu do roztworu  $\text{ChCl:PG} + 0,5\text{Ni}$  spowodował wzrost gęstości prądów katodowych, w porównaniu do roztworu  $\text{ChCl:PG} + 0,5\text{Ni}$ . Przy potencjale  $-0,5 \text{ V vs. Ag}$  następowała nukleacja / zarodkowanie powłoki. Zmiany obserwowane były również w pikach anodowych – wzrost gęstości prądów katodowych w przypadku pików przy  $E = -0,4 \text{ V vs. Ag}$  oraz  $+0,4 \text{ V vs. Ag}$ , natomiast następowało przesunięcie ostatniego z pików ( $E = +0,9 \text{ V vs. Ag}$  na  $E = +0,75 \text{ V vs. Ag}$ ) oraz zmniejszenie jego intensywności, świadczące że reakcja od której pochodziły przestała być dominującą reakcją anodową w roztworze.

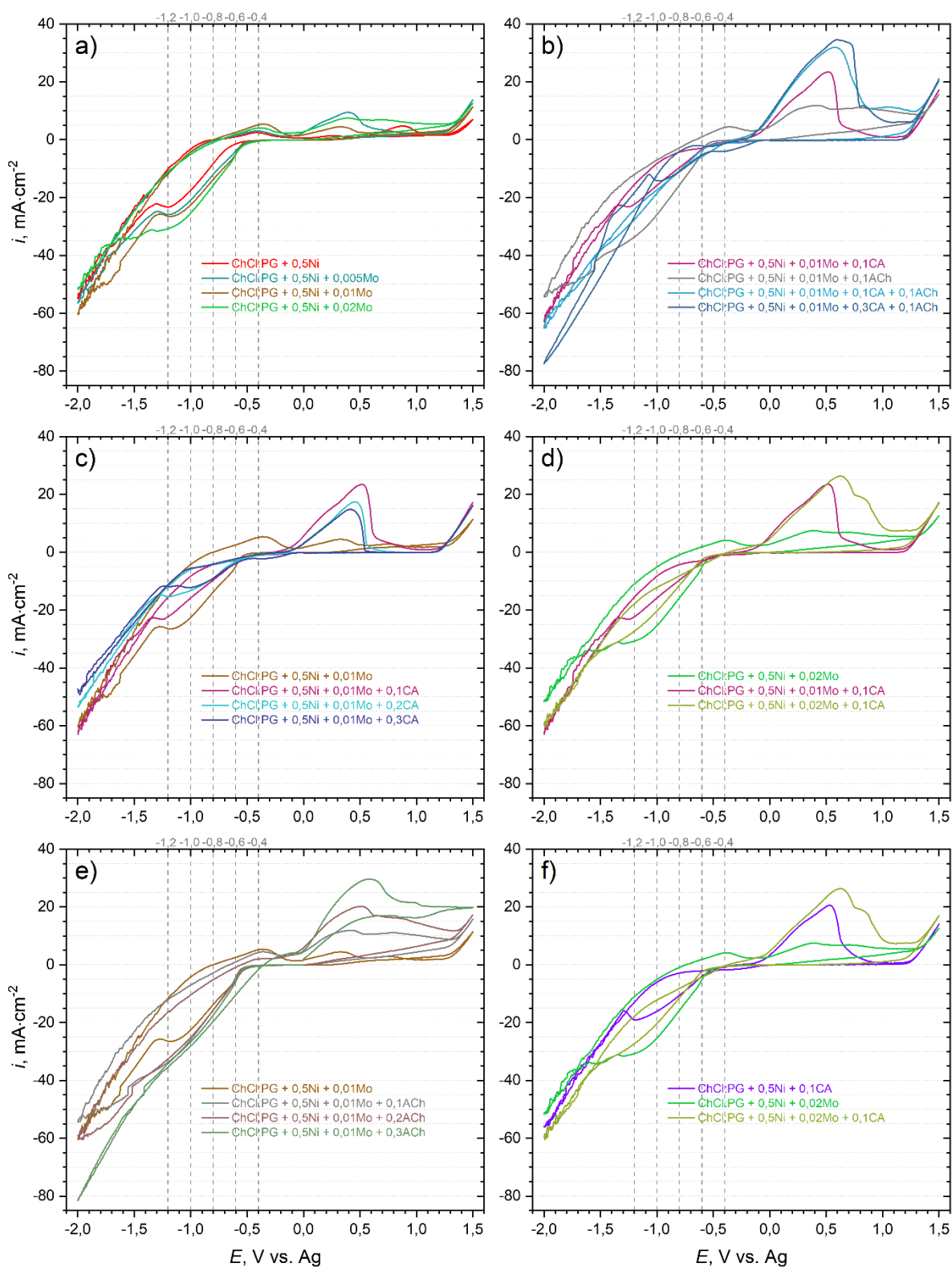
Poszczególne składniki kąpieli w różny sposób wpłynęły na procesy elektrochemiczne zachodzące na elektrodzie badanej. Istotna była również zawartość danego składnika w kąpielach, dlatego przygotowywano kąpiele o różnych stężeniach poszczególnych soli, pozostawiając jedynie stałą zawartość  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ). Wpływ zawartości  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  w kąpielach przedstawia Rys. 14a. Widoczny był wzrost katodowych gęstości prądów wraz ze wzrostem stężenia molibdenianu(VI) amonu w kąpielach. Zmiany obserwowane były również w wielkości i kształcie pików anodowych. W kąpielach  $\text{ChCl:PG} + 0,5\text{Ni} + 0,005\text{Mo}$  widoczny był wzrost anodowej gęstości prądu dla pików przy  $E = -0,4 \text{ V vs. Ag}$  oraz  $E = +0,3 \text{ V vs. Ag}$ , z kolei ostatni z pików miał mniejszą intensywność. Dwukrotny wzrost zawartości molibdenianu(VI) amonu w kąpielach spowodował zmniejszenie odpowiedzi prądowej od pików  $+0,3 \text{ V vs. Ag}$ , a kolejny dwukrotny wzrost zawartości molibdenianu(VI) amonu skutkowało poszerzeniem pików przy  $E = +0,3 \text{ V vs. Ag}$  i jego nakładaniem się na pik przy  $E = +0,9 \text{ V vs. Ag}$ .

Przechodząc do wpływu różnych stężeń kwasu cytrynowego i chlorku amonu w kąpielach (Rys. 14c i Rys. 14e) można stwierdzić, że im większa ilość rozpuszczonego kwasu cytrynowego w kąpielach tym mniejsze były katodowe gęstości prądów. Przy  $0,3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  kwasu cytrynowego widoczny jest niewielki dodatkowy pik katodowy w zakresie potencjałów od  $-0,1$  do  $-0,5 \text{ V vs. Ag}$ . Dodatek kwasu cytrynowego wpływa znacząco na procesy anodowe: następuje zanik pików przy  $E = -0,4 \text{ V vs. Ag}$  oraz  $+0,9 \text{ V vs. Ag}$ , natomiast dominuje pik pomiędzy  $+0,3 \text{ V vs. Ag}$ , a  $+0,6 \text{ V vs. Ag}$ . Najszerszy pik anodowy, a także o największej anodowej gęstości prądu, występuje dla kąpieli  $\text{ChCl:PG} + 0,5\text{Ni}$

+ 0,01Mo + 0,1CA. Przepuszczalnie za poszerzenie piku mogą odpowiadać reakcje, przebiegające zarówno przy wyższych jak i niższych potencjałach w przypadku kąpeli bez dodatku kwasu cytrynowego.

Dodanie do kąpeli chlorku amonu wpłynęło zupełnie inaczej na procesy elektrochemiczne w badanych kąpielach. Obserwowany był wzrost katodowych gęstości prądów. Biegający proces katodowy nie był limitowany transportem masy, co jak już wcześniej było wspomniane może być spowodowane zmianą mechanizmu wzrostu osadzanego metalu [136]. W zarejestrowanej krzywej dla  $\text{ChCl:PG} + 0,5\text{Ni} + 0,01\text{Mo} + 0,3\text{ACh}$  widoczna była tzw. pętla zarodkowania (ang. *nucleation loop*). Charakteryzuje się ona wyższą katodową gęstością prądu w skanie wstecznym niż początkowym podczas pomiaru CV oraz występuje w zakresie potencjałów odpowiadających zarodkowaniu metalu [170], [171]. Kąpiele z dodatkiem chlorku amonu na zmierzonych krzywych charakteryzowały się wysokimi anodowymi gęstościami prądów. Po nawrocie pomiaru nadal obserwowane były wysokie anodowe gęstości prądu, świadczące o trwającym nadal utlenianiu. Spoglądając na krzywe zarejestrowane w kąpielach zawierających w swoim składzie zarówno kwas cytrynowy jak i chlorek amonu (Rys. 14b) wyróżniały się przede wszystkim wysokimi anodowymi gęstościami prądów.

Jak wcześniej było już wspomniane dodatek kwasu cytrynowego (CA) wpływał na zmniejszenie katodowych gęstości prądów. Krzywa z kąpeli zawierającej zwiększoną ilość molibdenianu amonu –  $\text{ChCl:PG} + 0,5\text{Ni} + 0,02\text{Mo} + 0,1\text{CA}$  wyróżniała się również podwójnym pikiem anodowym (Rys. 14d i Rys. 14f), co odróżniało ją od krzywej  $\text{ChCl:PG} + 0,5\text{Ni} + 0,01\text{Mo} + 0,1\text{CA}$ . Również w procesie katodowym nie odznaczał się wyraźnie zaznaczony pik świadczący o hamowaniu procesu spowodowanego transportem masy.

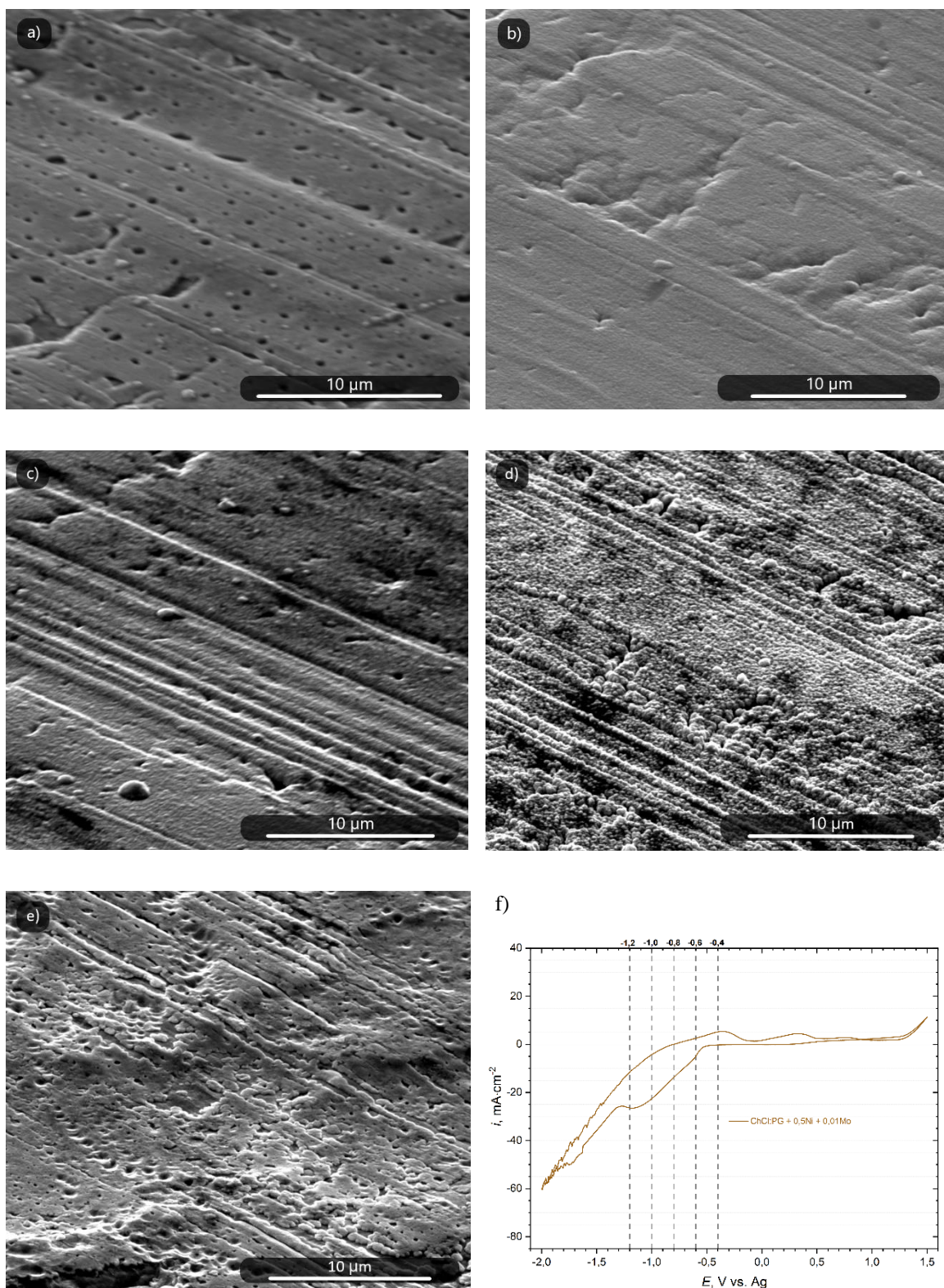


Rys. 14. Krzywe woltamperometryczne (CV) zarejestrowane w kąpielach na bazie rozpuszczalnika eutektycznym (ChCl:PG) z dodatkiem molibdenianu (VI) amonu (Mo), chlorku niklu (II) (Ni), kwasu cytrynowego (CA) oraz chlorku amonu (ACh).

Przy wybranych potencjałach katodowych otrzymano powłoki (15 min, 60 °C). Po dokładnym wypłukaniu i wysuszeniu próbek poddano je obserwacji wzrokowej. Analizowano powłoki pod kątem pokrycia podłoża oraz przyczepności powłoki. Próbki na których widoczne wyraźnie było podłoże oraz powłoki łuszczące się i odpadające odrzucono. Próbki z widoczną powłoką, niewielkimi widocznym makroskopowo uszkodzeniami analizowano z wykorzystaniem mikroskopu SEM. Mikrofotografie SEM powłok oraz krzywe woltamperometryczne wybranych kąpeli przedstawiają: Rys. 15 – Rys. 19. Przy najniższym wybranym potencjale katodowym:  $-0,4$  V vs. Ag otrzymywane powłoki były bardzo cienkie, widoczne było podłoże. W przypadku niektórych kąpeli gdy (przy  $E = -0,4$  V vs. Ag), powłoka makroskopowo wydawała się ciągłą, w obserwacji mikroskopowej widoczne były miejsca niepokryte / pory (Rys. 15a). Powłoki otrzymywane przy potencjale  $-0,6$  V vs. Ag cechowały się najbardziej jednorodną powierzchnią, nie zaobserwowano miejsc niepokrytych, przypaleń (Rys. 15b, Rys. 16a, Rys. 17a, Rys. 18a, Rys. 19a). W zależności od składu kąpeli występowały różnice w morfologii. W szczególności powłoka z kąpeli 12 (Rys. 19a) cechowała się znacząco rozbudowaną morfologią, jednak wynikało to z cech samej kąpeli, a nie wykorzystanego potencjału procesu. Przy potencjale katodowym  $-0,8$  V vs. Ag otrzymywane powłoki charakteryzowały się rozbudowaną strukturą (Rys. 15c, Rys. 16b, Rys. 17b, Rys. 18b, Rys. 19b), jednak wciąż ciągłą i jednorodną. Wyjątek stanowiła powłoka otrzymana z 10 – NiMo<sub>0,01</sub>ACh<sub>0,3</sub> na powierzchni której pojawiły się nieliczne „wgniecenia” (Rys. 17b). Dla powłok otrzymywanych z wspomnianej kąpeli (10 – NiMo<sub>0,01</sub>ACh<sub>0,3</sub>) przy wyższych potencjałach osadzania charakterystyczna była struktura przypominająca pogniecioną kartkę (Rys. 17c, d). Analiza EDS potwierdziła, że powłoka w tych miejscach występowała. W środku zagłębień występowały niewielkie ubytki, gdzie była wykrywalna miedź, pochodząca z podłoża. Istnienie takiej charakterystycznej struktury mogło być spowodowane silnymi naprężeniami wewnętrznymi występującymi w powłoce, spowodowanymi najprawdopodobniej składem kąpeli, a dokładniej można przypuszczać że to chlorek amonu odpowiadał za wygląd powłoki. Makroskopowo powłoka była przyczepna do podłoża, jednak dość krucha, odznaczała się satynowym połyskiem. Przy najwyższym badanym potencjale  $-1,2$  V vs. Ag występowały liczne spękania na powłoce (Rys. 18d). Powłoka z kąpeli 2 – NiMo<sub>0,01</sub> osadzona przy potencjale  $-1,0$  V vs. Ag miała granularną morfologię (Rys. 15d). Kolejne zwiększenie potencjału katodowego skutkowało otrzymywaniem warstw nieciągłych z licznymi ubytkami powłoki (Rys. 15e).

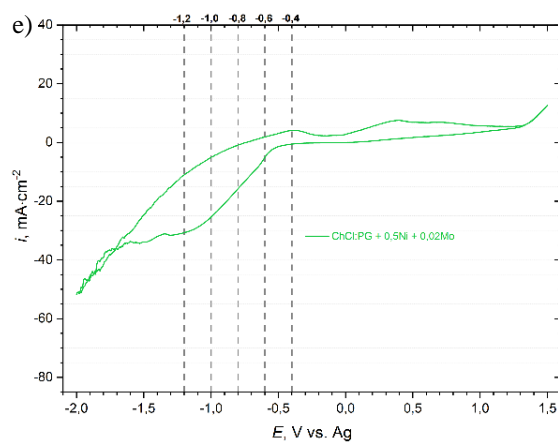
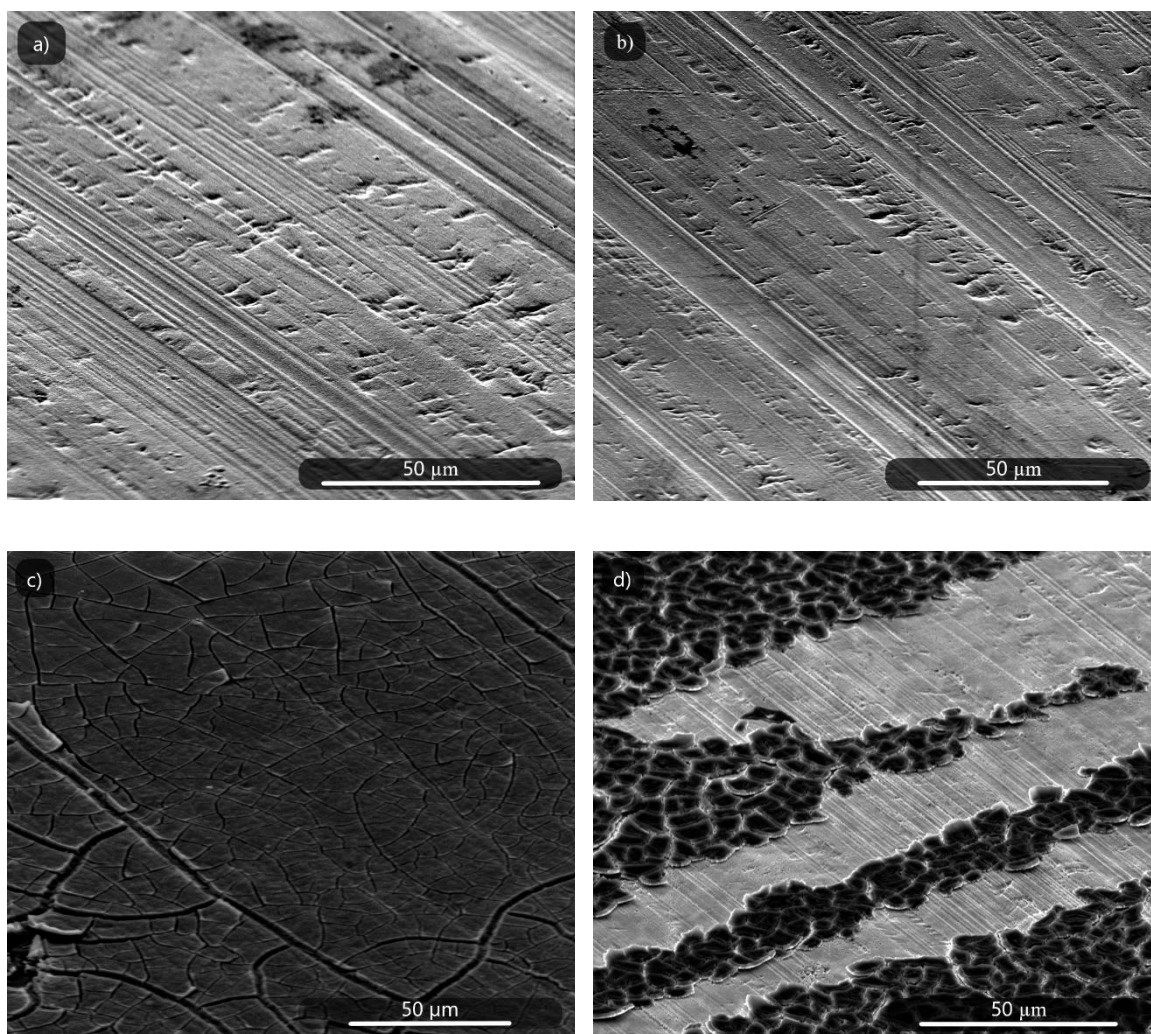
Powłok otrzymywane przy w wyższych potencjałach katodowych:  $-1,0$  i  $-1,2$  V vs. Ag z kąpeli 3 – NiMo<sub>0,02</sub> (Rys. 16c, d) były silnie spękanie i słabo przyczepne. Warstwy te były silnie utlenione (widoczny był duży pik pochodzący od tlenu na widmach EDS). W przypadku powłok z kąpeli 6 – NiMo<sub>0,01</sub>CA<sub>0,3</sub> wyższe potencjały elektroosadzania nie skutkowały pogorszeniem jakości otrzymywanych powłok (Rys. 17). Powłoki otrzymane zarówno przy niższych jak i wyższych potencjałach były jednorodne, ciągłe i bez spękań. Odznaczającą się morfologią przy wyższych katodowych potencjałach osadzania cechowały się powłoki otrzymane z kąpeli 12 – NiMo<sub>0,01</sub>CA<sub>0,3</sub>ACh<sub>0,1</sub> (Rys. 19c, d). W szczególności przy najwyższym potencjale warstwa składała się z kulistych form o średnicy ok.  $1\ \mu\text{m}$  (Rys. 19d). Występowały jednak ubytki w powłoce – odsłonięte podłoże miedziane.

Na podstawie analizy próbnych blaszek otrzymanych ze wszystkich 12 kąpeli (na fotografiach SEM zaprezentowano powłoki tylko z wybranych kąpeli) wybrano parametry elektroosadzania do dalszych badań. W wyborze skupiono się na jakości otrzymanych warstw oraz przyczepności do podłoża. Jak wiadomo rozbudowanie powierzchni materiału elektrodowego jest czymś pożądanym, niestety ubytki występujące w warstwie odsłaniające podłoże wykluczają taki materiał, dlatego zdecydowano się na odrzucenie wysokich katodowych potencjałów elektroosadzania. Również na podstawie wcześniejszych badań nad powłokami Ni-Mo, powłoki otrzymane przy potencjale  $-0,6$  V vs. Ag charakteryzowały się najlepszą jakością oraz odpornością na korozję w  $0,05\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  roztworze NaCl [147].

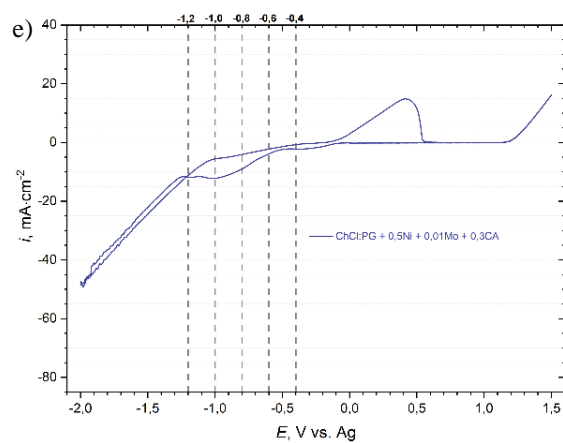
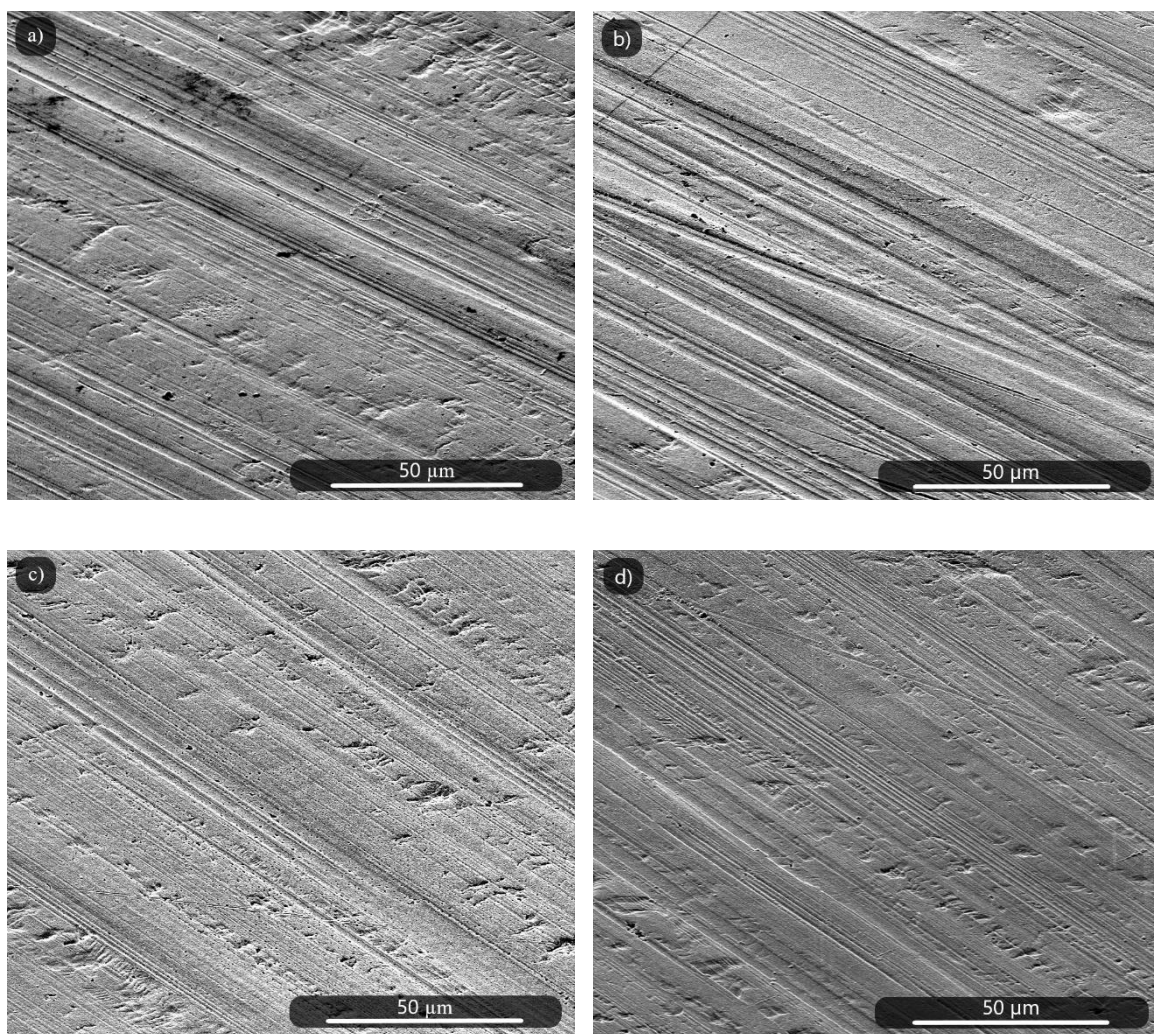


Rys. 15. Mikrofotografie SEM powłok elektroosadzonych z kąpeli 2 – NiMo0,01, w czasie 15 min, przy różnych potencjalach: -0,4 V vs. Ag (a), -0,6 V vs. Ag (b), -0,8 V vs. Ag (c), -1,0 V vs. Ag (d), -1,2 V vs. Ag (e) oraz krzywa voltamperometryczna (f).

Wykorzystanie rozpuszczalników eutektycznych do elektroosadzania powłok stopowych Ni-Mo jako materiałów aktywnych elektrokatalitycznie w procesie wydzielania wodoru z roztworów alkalicznych

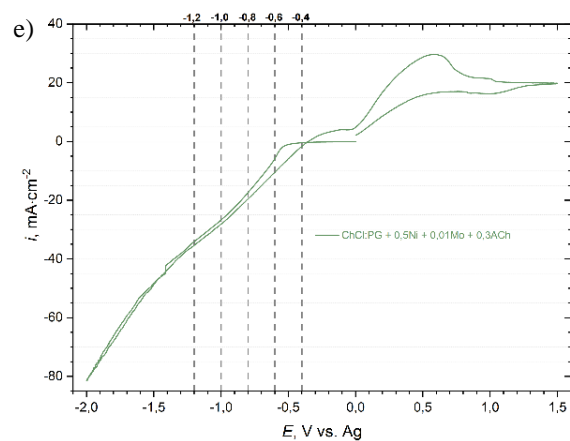
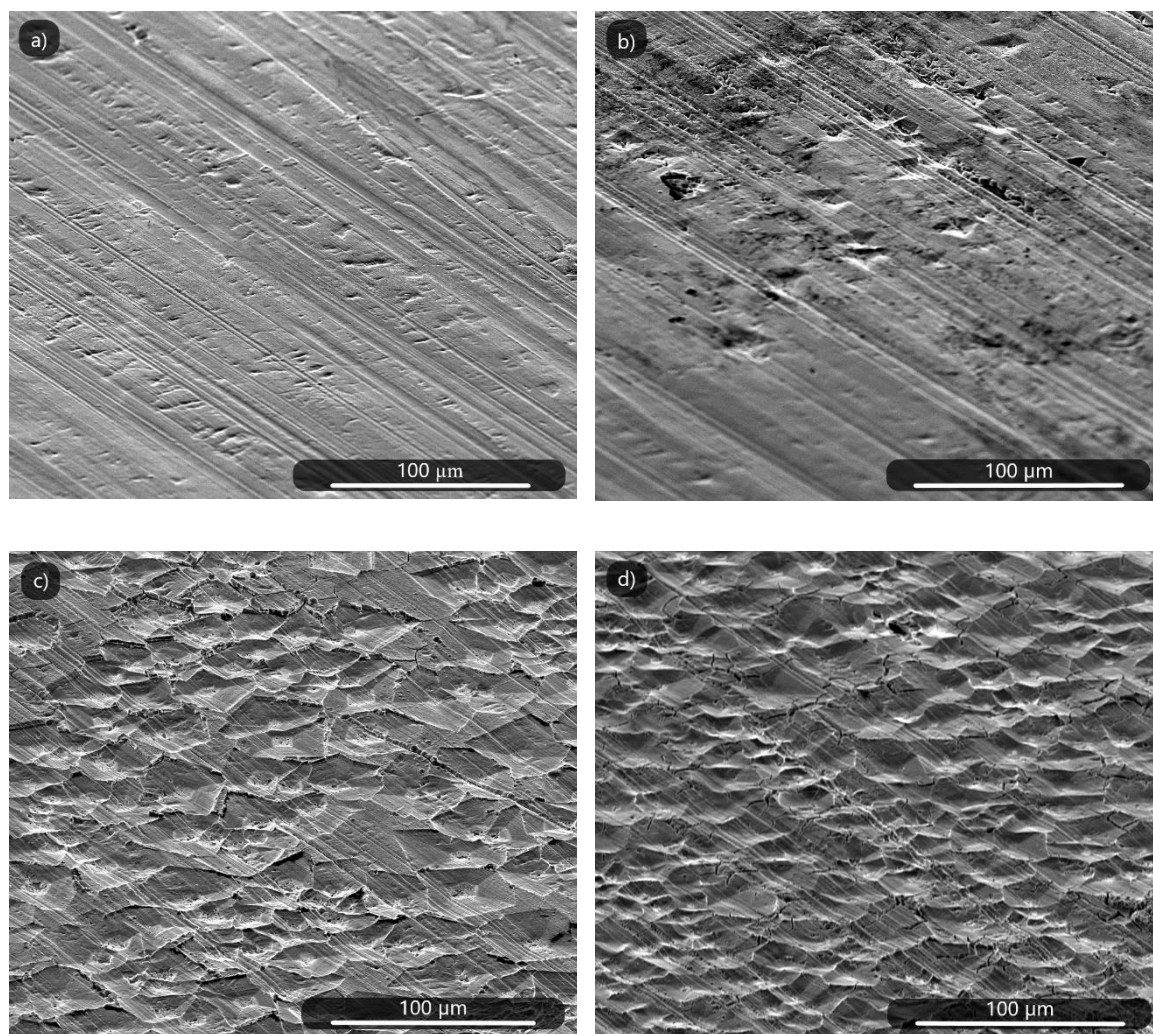


Rys. 16. Mikrofotografie SEM powłok elektroosadzonych z kąpieli 3 – NiMo<sub>0,02</sub>, w czasie 15 min, przy różnych potencjalach:  $-0,6$  V vs. Ag (a),  $-0,8$  V vs. Ag (b),  $-1,0$  V vs. Ag (c),  $-1,2$  V vs. Ag (d) oraz krzywa voltamperometryczna (e).

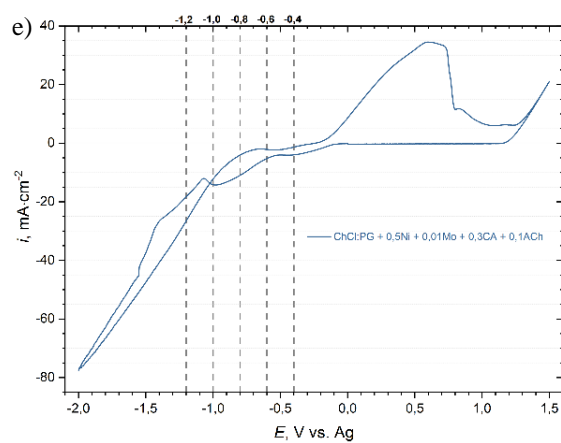
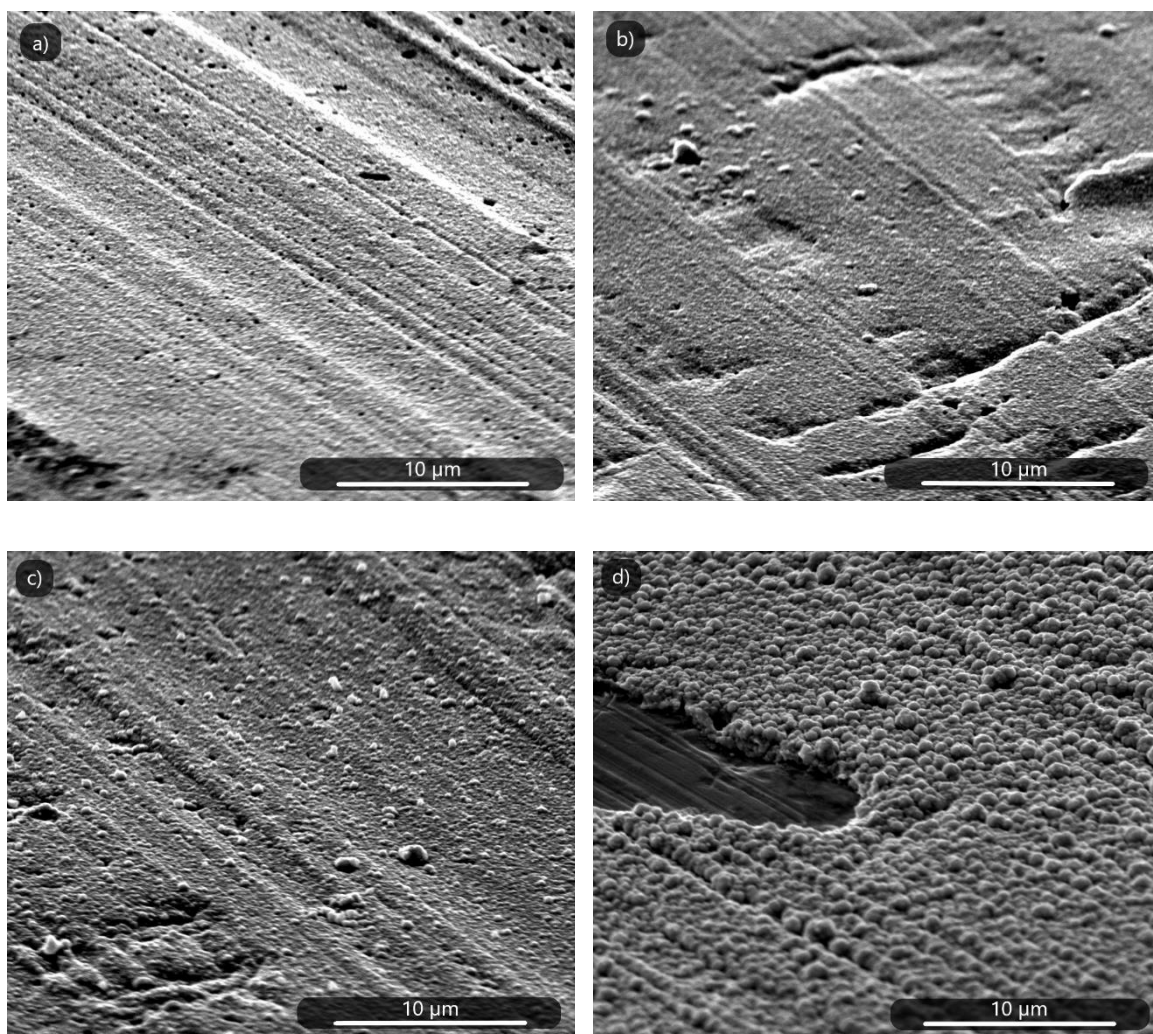


Rys. 17. Mikrofotografie SEM powłok elektroosadzonych z kąpeli 6 – NiMo0,01CA0,3, w czasie 15 min, przy różnych potencjałach:  $-0,6$  V vs. Ag (a),  $-0,8$  V vs. Ag (b),  $-1,0$  V vs. Ag (c),  $-1,2$  V vs. Ag (d) oraz krzywa woltamperometryczna (e).





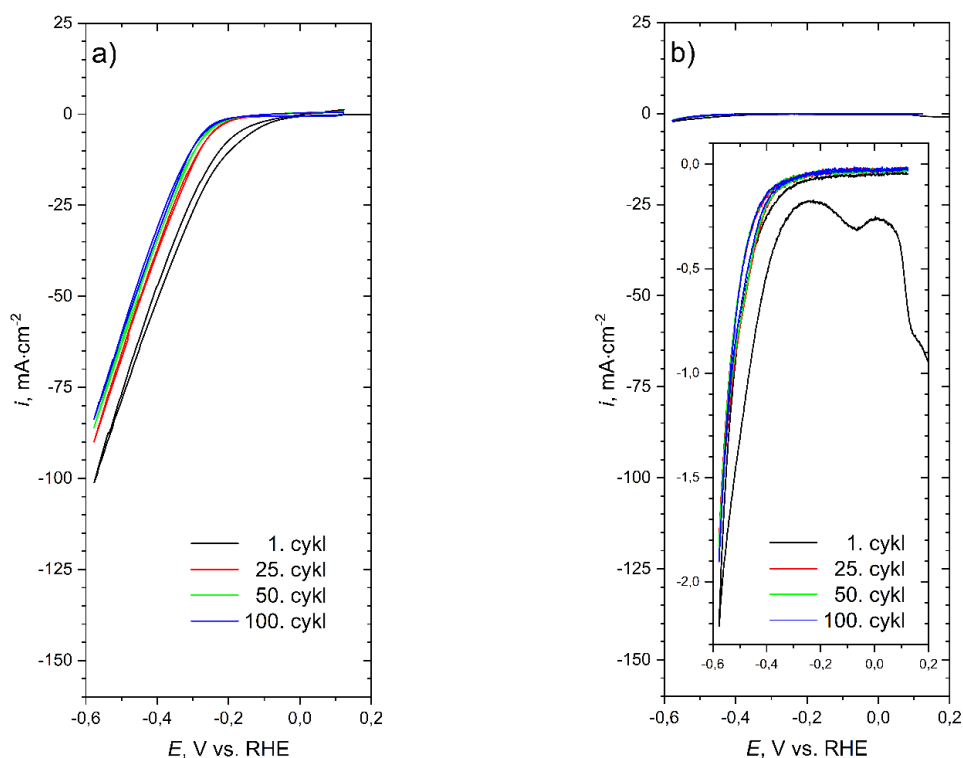
Rys. 18. Mikrofotografie SEM powłok elektroosadzonych z kąpieli 10 – NiMo0,01ACh0,3, w czasie 15 min, przy różnych potencjalach:  $-0,6 \text{ V vs. Ag}$  (a),  $-0,8 \text{ V vs. Ag}$  (b),  $-1,0 \text{ V vs. Ag}$  (c),  $-1,2 \text{ V vs. Ag}$  (d) oraz krzywa voltamperometryczna (e).



Rys. 19. Mikrofotografie SEM powłok elektroosadzonych z kąpeli 12 – NiMo<sub>0,01</sub>CA<sub>0,3</sub>ACh<sub>0,1</sub>, w czasie 15 min, przy różnych potencjalach: -0,6 V vs. Ag (a), -0,8 V vs. Ag (b), -1,0 V vs. Ag (c), -1,2 V vs. Ag (d) oraz krzywa woltamperometryczna (e).

## Badania elektrochemiczne procesu wydzielania wodoru na otrzymanych stopach Ni-Mo

Podstawowym przeprowadzonym badaniem były pomiary metodą woltamperometrii cyklicznej w  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztworze KOH. Zarejestrowano 100 cykli pomiarowych dla każdej próbki. Badanie to umożliwiło poznanie właściwości katalitycznych oraz stabilności analizowanych powłok w warunkach powtarzających się zmian potencjału. Posłużyło również do wyodrębnienia próbek do kolejnych badań. Zaprezentowano krzywe dla wybranych cykli: 1. 25. 50. i 100. jako najlepiej oddające zachodzące zmiany w czasie (Rys. 20 – Rys. 24) oraz przedstawiono na diagramie zmierzone wartości gęstości prądu ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) przy potencjale  $E = -0,58 \text{ V vs. RHE}$  (Rys. 25). Jako odniesienie posłużyła powłoka „0 – Ni”. Wykonano również pomiar dla podłoża Cu, w celu eliminacji jego ewentualnego wpływu na właściwości elektrokatalityczne (Rys. 20). Okazało się, że podłoże miedziane w badaniu wypadło bardzo niekorzystnie – osiągnięte katodowe gęstości prądu były bardzo niskie, w zakresie pojedynczych  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  (Rys. 20b).

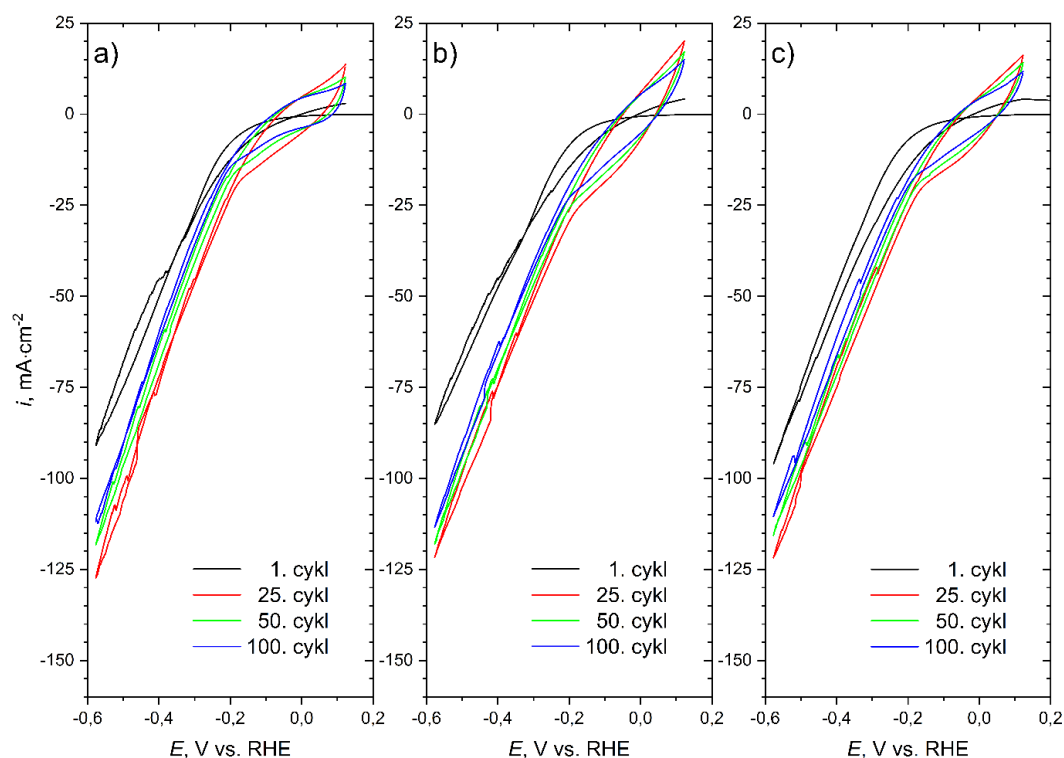


Rys. 20. Krzywe woltamperometryczne zarejestrowane w  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztworze KOH na powłoce elektroosadzonej z kąpieli: 0 – Ni (a) oraz podłoża Cu (b).

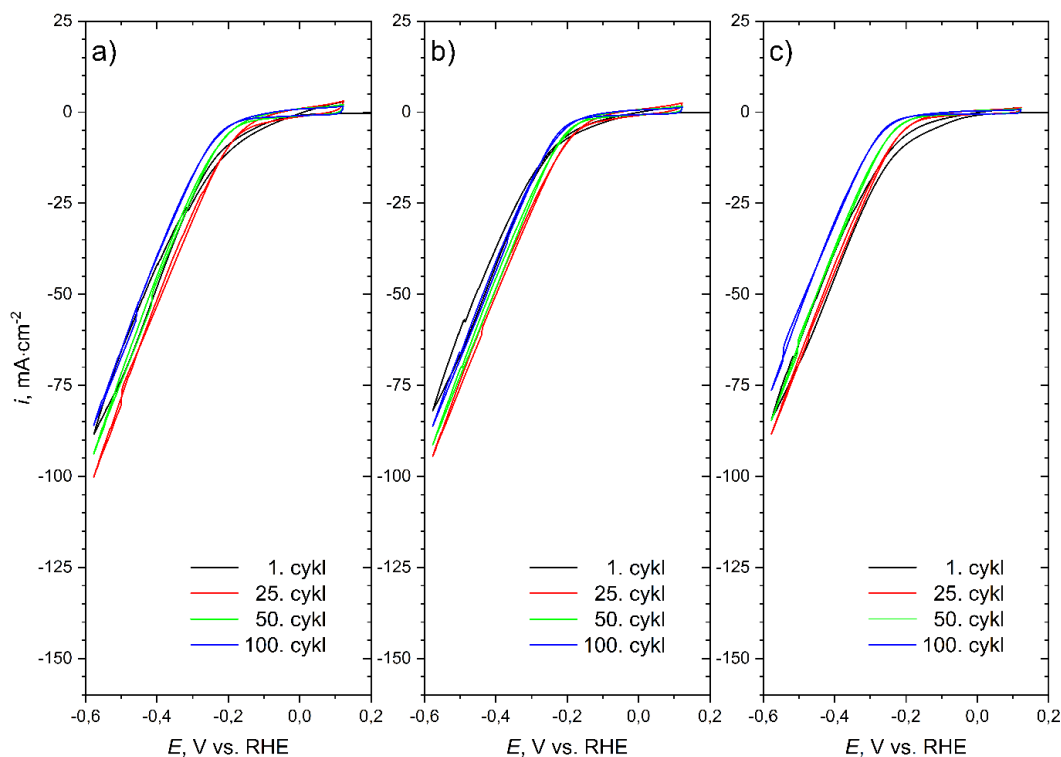
Mierzone podczas badania katodowe gęstości prądu są wprost proporcjonalne do ilości powstającego na powierzchni wodoru. Za ilość wytwarzanego wodoru odpowiadają

właściwości katalityczne materiału, za które odpowiada stan i skład powierzchni oraz siła z jaką atomy wodoru są wiązane do powierzchni materiału elektrodowego. Ważna jest również odporność korozyjna materiału w środowisku wydzielania wodoru.

Poddanie materiału 100 cyklom polaryzacji umożliwiło uzyskanie odpowiedzi na pytanie w jakim stopniu proces ten wpływa, czy też nie na właściwości powierzchniowe powłok. Odpowiedź na to pytanie jest różna w zależności od materiału. Korzystnie wypadły powłoki, w których podczas kolejnych cykli pomiarowych rejestrowana katodowa gęstość prądu była wyższa lub pozostała na niezmiennym poziomie. Wśród tych znalazły się powłoki: 1 – NiMo0,005 (Rys. 21a), 2 – NiMo0,01 (Rys. 21b), 3 – NiMo0,02 (Rys. 21c), 5 – NiMo0,01CA0,2 (Rys. 22b), 7 – NiMo0,02CA0,1 (Rys. 24a), 8 – NiMo0,01ACh0,1 (Rys. 23a), 9 – NiMo0,01ACh0,2 (Rys. 23b), 10 – NiMo0,01ACh0,3 (Rys. 23c), 11 – NiMo0,01Ca0,1ACh0,1 (Rys. 24b). Nieco gorzej wypadły powłoki, dla których do cyklu 25. katodowa gęstość prądu rosła, a w kolejnych malała osiągając po setnym cyklu wartości mniejsze niż dla cyklu pierwszego: 4 – NiMo0,01CA0,1 (Rys. 22a), 6 – NiMo0,01CA0,3 (Rys. 22c). Najgorzej wypadły: powłoki niklowa 0 – Ni (Rys. 20a) oraz 12 – NiMo0,01CA0,3ACh0,1 (Rys. 24c).

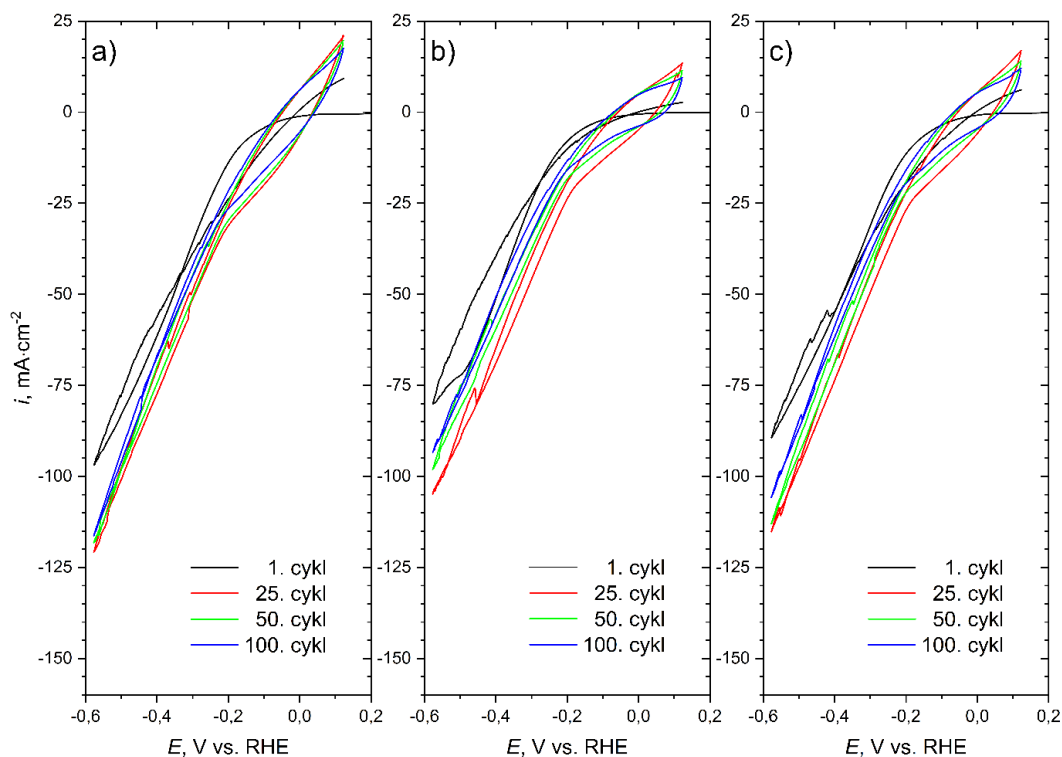


Rys. 21. Krzywe voltamperometryczne zarejestrowane w  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztworze KOH na powłokach elektroosadzonych z kąpiel: 1 – NiMo0,005 (a), 2 – NiMo0,01 (b), 3 – NiMo0,02 (c).



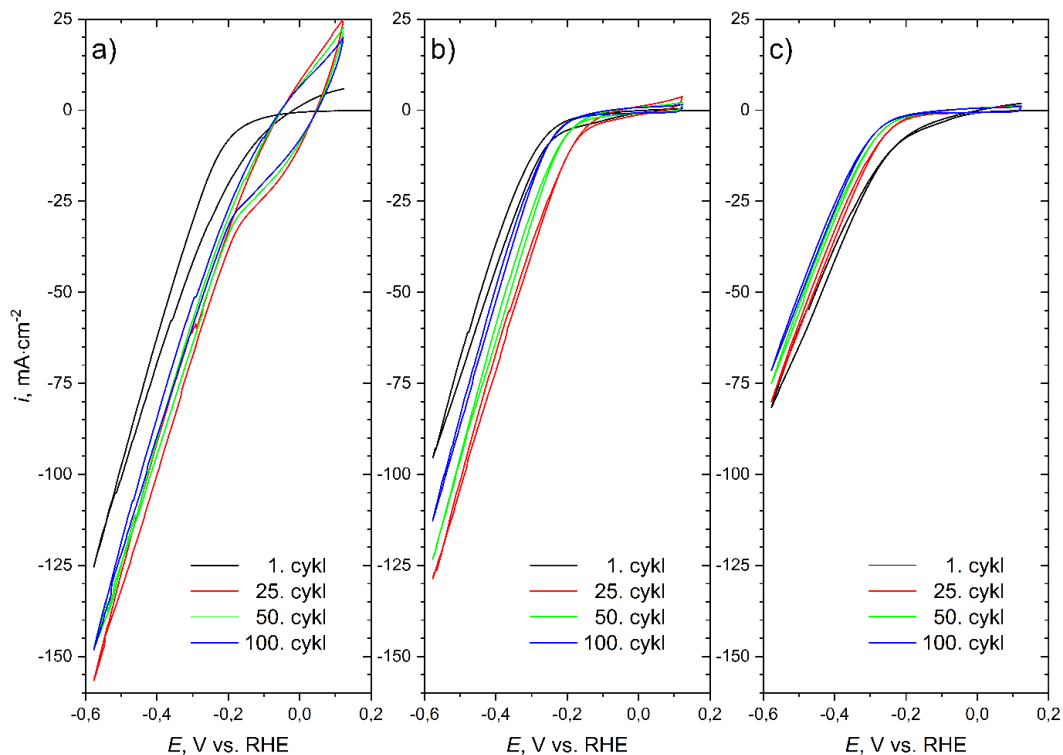
Rys. 22. Krzywe voltamperometryczne zarejestrowane w  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztworze KOH na powłokach elektroosadzonych z kąpeli: 4 – NiMo0,01CA0,1 (a), 5 – NiMo0,01CA0,2 (b), 6 – NiMo0,01CA0,3 (c).

Najbardziej wśród wszystkich zbadanych powłok wyróżniała się powłoka nr: 7 – NiMo0,02CA0,1 (Rys. 24a). Osiągane podczas badania katodowe gęstości prądów były największe zarówno dla pierwszego cyklu pomiarowego jak i kolejnych. Cykl 25. wyróżniał się największymi rejestrowanymi katodowymi gęstościami prądu ( $157 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; różnica między 1. a 25. cyklem wyniosła  $32 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). W kolejnych cyklach gęstości prądów stabilizowały się na poziomie ok.  $148 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , czyli o  $23 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  wyższym niż dla pierwszego cyklu oraz o  $47 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  wyższym niż dla pierwszego cyklu w przypadku powłoki odniesienia „0 – Ni”. Na uwagę zasługują również powłoki: 1 – NiMo0,005, 2 – NiMo0,01 oraz 11 – NiMo0,01CA0,1ACh0,1, w przypadku których występują największe wzrosty katodowych gęstości prądów pomiędzy pierwszym a 25. cyklem. Wynoszą one kolejno: 36, 37 i  $33 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Porównując próbki osadzone z kąpeli o wzrastającej ilości rozpuszczonego molibdenianu amonu (powłoki nr. 1, 2, 3, Rys. 21) nie zaobserwowano znacznych różnic w rejestrowanych katodowych gęstościach prądu. Można wywnioskować, że w tym zakresie stężeń jonów molibdenianowych pozytywny efekt w porównaniu z powłoką odniesienia był stały i niezależny od zawartości molibdenianu(VI) amonu w kąpeli.

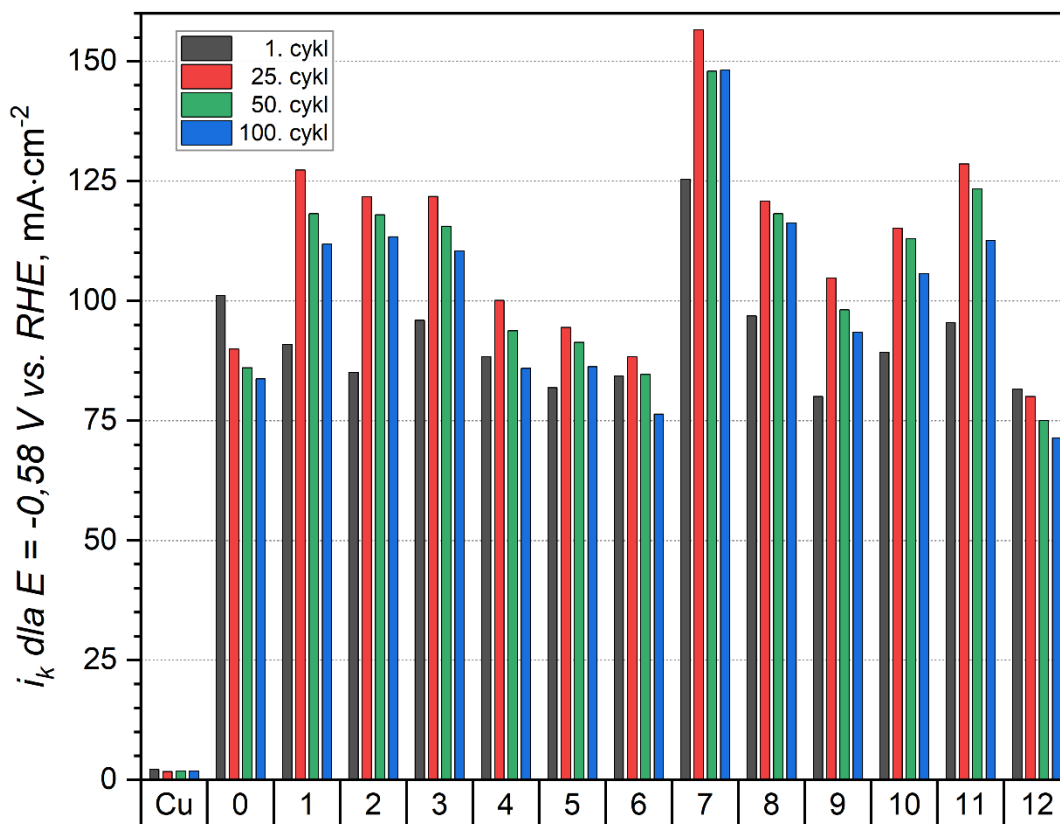


Rys. 23. Krzywe voltamperometryczne zarejestrowane w  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  roztworze KOH na powłokach elektroosadzonych z kąpeli: 8 – NiMo $_{0,01}$ ACH $_{0,1}$  (a), 9 – NiMo $_{0,01}$ ACH $_{0,2}$  (b), 10 – NiMo $_{0,01}$ ACH $_{0,3}$  (c).

Kolejno do kąpeli zawierającej:  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  NiCl $_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  (NH $_4$ ) $_6$ Mo $_7$ O $_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dodawano zwiększającą się ilość kwasu cytrynowego  $0,1 - 0,3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  (powłoki 4 – 6). Niestety wpływ kwasu cytrynowego był niekorzystny w kąpeli, w której zawartość molibdenianu(VI) amonu wynosiła  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Ciekawe jest, że zwiększenie zawartości molibdenianu amonu dwukrotnie sprawia, że otrzymywane powłoki charakteryzują się znacznie lepszymi właściwościami katalitycznymi (powłoka 7). Nie można natomiast wskazać na pozytywny ani negatywny wpływ dodatku do kąpeli chlorku amonu (powłoki nr 8 – 10). Osiągane przez powłoki Ni-Mo katodowe gęstości prądu ulegały niewielkim zmianą, ale zachowywały swoje właściwości elektrokatalityczne w kolejnych cyklach. Powłoki otrzymywane z kąpeli z dodatkiem zarówno kwasu cytrynowego ( $0,1$  lub  $0,3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) jak i chlorku amonu ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) (powłoki nr 11, 12) wykazały odmienne właściwości elektrokatalityczne. Powłoka 11 pochodząca z kąpeli o mniejszej zawartości kwasu cytrynowego ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) charakteryzowała się dobrymi właściwościami elektrokatalitycznymi, natomiast zwiększenie stężenia kwasu cytrynowego spowodowało znaczące obniżenie katodowych gęstości prądów (o  $80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  dla 25. cyklu, porównując powłoki 11 i 12).



Rys. 24. Krzywe voltamperometryczne zarejestrowane w  $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  roztworze  $\text{KOH}$  na powłokach elektroosadzonych z kąpeli: 7 –  $\text{NiMo}_{0,02}\text{CA}_{0,1}$  (a), 11 –  $\text{NiMo}_{0,01}\text{CA}_{0,1}\text{ACh}_{0,1}$  (b), 12 –  $\text{NiMo}_{0,01}\text{CA}_{0,3}\text{ACh}_{0,1}$  (c).

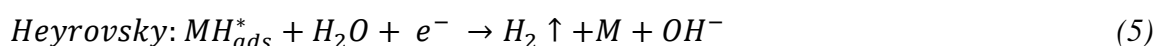
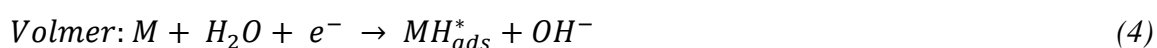


Rys. 25. Gęstości prądu katodowego zarejestrowane przy potencjale  $-0,58\text{ V vs. RHE}$  dla wybranych numerów cykli z pomiarów metodą voltamperometrii cyklicznej.

Na podstawie pomiarów techniką woltamperometrii cyklicznej wytypowano następujące próbki do dalszych badań:

- 0 – Ni (próbka odniesienia);
- 1 – NiMo0,005;
- 2 – NiMo0,01;
- 3 – NiMo0,02;
- 4 – NiMo0,01CA0,1;
- 7 – NiMo0,02CA0,1;
- 8 – NiMo0,01ACh0,1;
- 11 – NiMo0,01CA0,1ACh0,1.

Mechanizm wydzielania wodoru w środowiskach alkalicznych opisywany jest w literaturze jako proces składający się z trzech reakcji [172], [173], [174], [175]:

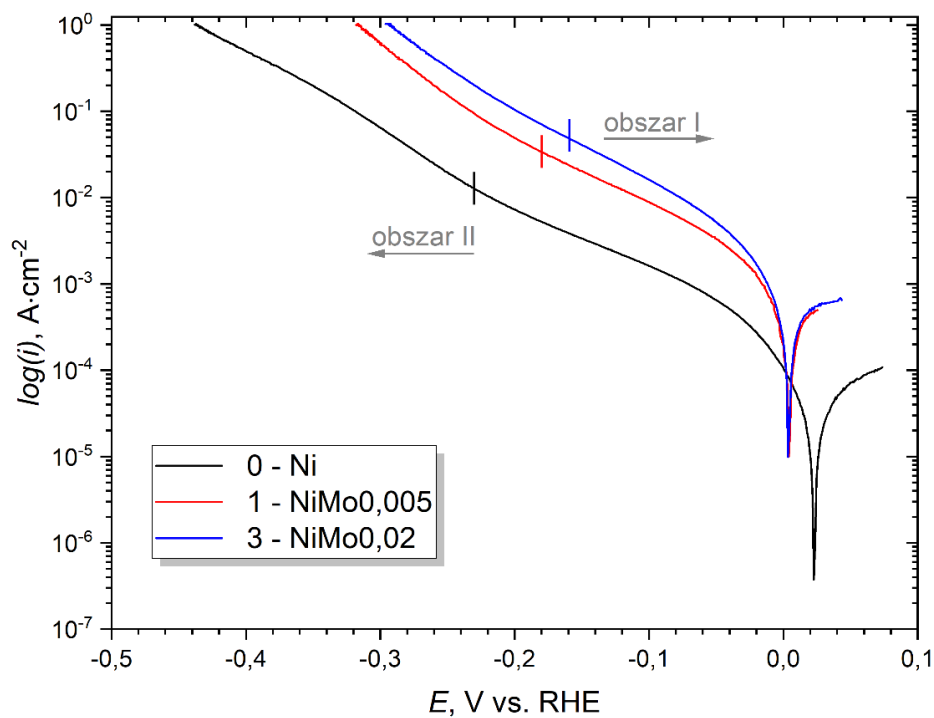


W zależności od materiału elektrokatalitycznego, szybkość procesu i jego przebieg może determinować inna reakcja. Mechanizm wydzielania wodoru określa się na podstawie nachylenia krzywych Tafela, wyznaczonych podczas polaryzacji katodowej.

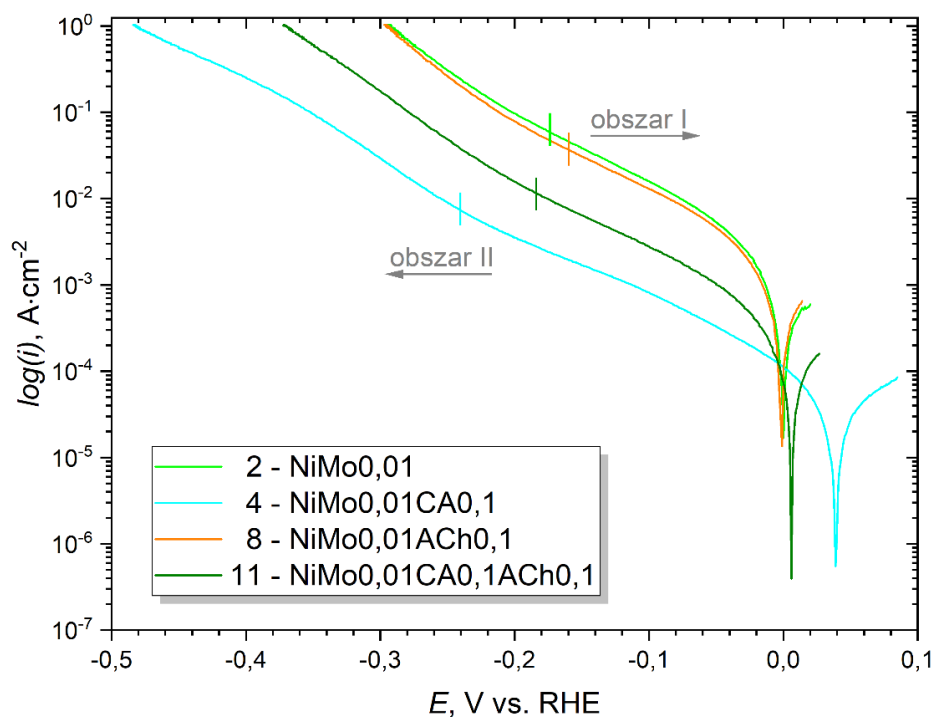
Krzywe potencjodynamiczne zarejestrowane dla wybranych powłok przedstawiają: Rys. 26 – Rys. 28. Wyznaczone z krzywych parametry przedstawia Tabela 6. Na przedstawionych krzywych można wyróżnić dwa obszary o różnym nachyleniu Tafela ( $\beta_c$ ). Obszar I obejmował potencjały niższe, a obszar II wyższe potencjały katodowe. Występowanie dwóch obszarów o różnym nachyleniu jest znane w literaturze i przypisywane obecności warstwy tlenkowej na elektrodzie [45], [173], [176], [177]. Nachylenie Tafela opisuje mechanizm tworzenia gazowego wodoru na powierzchni elektrody. Wskazuje bowiem, które reakcje z (4), (5), (6) decydują o szybkości procesu. Dla reakcji Volmera charakterystyczne jest nachylenie  $120 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ , Heyrovskiego  $30 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ , a Tafela  $40 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$  [178]. Dla wszystkich materiałów elektrodowych (z wyjątkiem 4 – NiMo0,01CA0,1) obliczone wartości  $\beta_c$ , z obszaru wyższego nadpotencjału ( $> 150 \text{ mV}$  vs. RHE), mieściły się w zakresie  $80 - 109 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$  (Tabela 6). Obliczone wartości



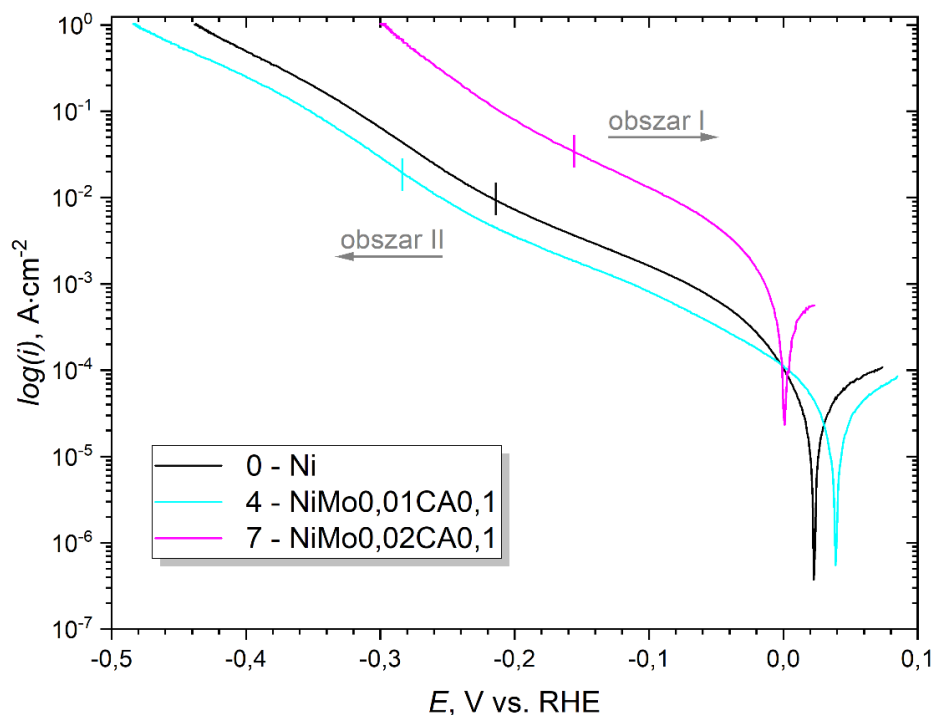
wskazują na mechanizm Volmera-Heyrovskiego ze sprzężoną kinetyką [94]. W zakresie niższych potencjałów katodowych ( $< 150$  mV vs. RHE) – obszarze I, obliczone wartości  $\beta_c$  wyniosły powyżej  $120 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$  (wyjątek elektroda 4 – NiMoCA0,1  $107 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$  oraz 3 – NiMo0,02  $118 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ). Literatura przypisuje to zjawisko obecności półprzewodzącej warstwy tlenkowo-wodorotlenkowej. Warstwa ta znajdując się na powierzchni elektrody utrudnia transfer jonów przy niższych katodowych nadpotencjałach [45], [79], [176], [179]. W przypadku powłoki 3 – NiMo0,02 różnica w wyznaczonym nachyleniu Tafela jest na tyle nieduża, że otrzymaną wartość możemy najprawdopodobniej przypisać temu samemu zjawisku. Jeśli chodzi o powłokę 4 – NiMo0,01CA0,1, otrzymane wyniki odbiegały od pozostałych próbek. Zaobserwowano wzrost nachylenia krzywej Tafela w obszarze II ( $\beta_c = 136 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ). W literaturze podobne zjawisko było już opisywane [45], [64], [69], [94]. Podawano, że przy wyższych nadnapięciach katodowych wzrasta gęstość elektronów  $d$  na poziomie Fermiego. Skutkuje to przyśpieszeniem reakcji Heyrowskiego i tym samym to reakcja Volmera determinuje szybkość reakcji [45], [69]. Tworzące się na powierzchni elektrody wodorki przy wysokich nadpotencjałach mogą być innym wyjaśnieniem wzrostu nachylenia Tafela. Obecność wodorków na powierzchni elektrody może stanowić barierę dla wydzielania się wodoru [69], [177]. Może to uzasadniać uzyskaną dla powłoki 4 – NiMo0,01CA0,1 wartość  $\beta_c = 136 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ . Otrzymana wartość nachylenia Tafela była wyższa od wartości maksymalnej oczekiwanej dla mechanizmu Volmera-Heyrovskiego ( $120 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ). Kolejnym literaturowym wyjaśnieniem omawianego zjawiska może być obecność na powierzchni elektrody pęcherzyków wodoru, które zatrzymywane są wewnątrz porów elektrody, przez co blokowana jest powierzchnia aktywna elektrochemicznie. Skutkuje to spowolnieniem procesu wydzielania wodoru [45], [64], [180]. Wydaje się, to jednak mniej prawdopodobne wyjaśnienie, ponieważ zarejestrowane dla próbki 4 – NiMo0,01CA0,1 widma EIS nie wykazały odpowiedzi prądowej pochodzącej od porowatości (Rys. 30b).



Rys. 26. Krzywe polaryzacji katodowej zarejestrowane w  $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  roztworze KOH dla powłok: 0 – Ni, 1 – NiMo0,005, 3 – NiMo0,02.



Rys. 27. Krzywe polaryzacji katodowej zarejestrowane w  $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  roztworze KOH dla powłok: 2 – NiMo0,01, 4 – NiMo0,01CA0,1, 8 – NiMo0,01ACh0,1, 11 – NiMo0,01CA0,1ACh0,1.



Rys. 28. Krzywe polaryzacji katodowej zarejestrowane w  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  roztworze KOH dla powłok: 0 – Ni, 4 – NiMo0,01CA0,1, 7 – NiMo0,02CA0,1.

Kolejnym parametrem wykorzystywanym do opisu i porównywania aktywności elektrokatalitycznej materiałów elektrodowych jest gęstość prądu wymiany ( $i_0$ ). Wartości  $i_0$  przedstawia Tabela 6. Zaprezentowane wyniki obliczono dla obszaru II (wyznaczonego dla wyższych potencjałów katodowych  $> 150 \text{ mV vs. RHE}$ ). Wybór tego zakresu nadnapięcia podyktowany był ograniczeniami związanymi z przenoszeniem ładunku, które występują przy niższych nadpotencjałach i związane są z obecnością warstwy tlenkowo-wodorotlenkowej. Wszystkie powłoki stopowe charakteryzowały się wyższą aktywnością elektrokatalityczną od powłoki odniesienia Ni. Najwyższymi wartościami  $i_0$  charakteryzowały się powłoki: 3 – NiMo0,02 ( $767 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), 2 – NiMo0,01 ( $458 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) oraz 7 – NiMo0,02CA0,1 ( $362 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Można zaobserwować, że wraz z większą zawartością molibdenianu(VI) amonu w kąpeli (EDS również wykazywał wzrost zawartości Mo w powłoce, Tabela 9) rośnie parametr  $i_0$ .

Ważnym parametrem określającym właściwości elektrokatalityczne materiału jest nadpotencjał potrzebny do uzyskania określonej gęstości prądu (szybkości produkcji wodoru). W badaniach określono go dla gęstości prądu równej  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  ( $\eta_{10}$ ). Najniższymi wartościami nadpotencjału charakteryzowały się powłoki: 2 – NiMo0,01 (77 mV), 3 – NiMo0,02 (80 mV), 7 – NiMo0,02CA0,1 (86 mV), 8 – NiMo0,01ACh0,1

(84 mV) (Tabela 6). Potwierdza to najlepsze właściwości elektrokatalityczne tych powłok. Najwyższymi wartościami  $\eta_{10}$  charakteryzowały się powłoki: 4 – NiMo0,01CA0,1 (294 mV) oraz 0 – Ni (241 mV).

Tabela 6. Nachylenie Tafela ( $\beta_c$ ), gęstość prądu wymiany ( $i_0$ ) oraz nadpotencjał przy gęstości prądu  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  ( $\eta_{10}$ ) wyznaczone z krzywych polaryzacyjnych przedstawionych na Rys. 26, Rys. 27, Rys. 28.

Oznaczenie próbki	$\beta_c$		$i_0$ dla obszaru II $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\eta_{10}$ mV
	II obszar	I obszar $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$		
0 – Ni	109	149	64	241
1 – NiMo0,005	83	138	135	111
2 – NiMo0,01	88	126	458	77
3 – NiMo0,02	96	118	767	80
4 – NiMo0,01CA0,1	136	107	145	294
7 – NiMo0,02CA0,1	88	133	362	86
8 – NiMo0,01ACh0,1	80	131	210	84
11 – NiMo0,01CA0,1ACh0,1	92	133	86	182

Uzyskane wyniki zestawiono z danymi literaturowymi (Tabela 7). Można stwierdzić, że na tle danych literaturowych nadpotencjał  $\eta_{10}$  badanych materiałów był całkiem niski, co predysponuje wytworzone materiały do zastosowania jako materiał elektrodowy w HER (dotyczy powłok 2, 3, 7, 8). Trudno jednak bezpośrednio odnieść uzyskane wyniki do niektórych danych literaturowych z uwagi na nieujednolicone metody badawcze. Część materiałów była otrzymanych na podłożach już silnie rozbudowanych, tj. piankach niklowych i miedzianych. Z tej racji na podstawie samych wartości nadpotencjałów oraz gęstości prądów wymiany nie można jednoznacznie stwierdzić, że materiał jest dobrym katalizatorem w HER. Nie wiadomo czy otrzymane niskie nadpotencjały pochodzą od właściwości materiału czy od nawet kilkusetnego wzrostu powierzchni podłoża. W zestawieniu zebrano również materiały badane w różnych środowiskach i również w tym przypadku nie można takich danych odnosić do siebie bezpośrednio. Jednak nadal dla środowiska 1 M KOH otrzymane dla wytworzonych materiałów wartości nadpotencjałów plasują się wśród najniższych biorąc nawet pod uwagę materiały otrzymane na piankach metalicznych.

Tabela 7. Porównanie otrzymanych wyników z danymi literaturowymi.

Sposób otrzymania <sup>1</sup>	$\eta_{10}$ mV	$\beta_c$ $mV \cdot dec^{-1}$	$i_0$ $\mu A \cdot cm^{-2}$	Podłoże	Środowisko	Ref.
0 – Ni	241	109	64	Cu	1 M KOH	--
1 – NiMo0,005	111	83	135	Cu	1 M KOH	--
2 – NiMo0,01	77	88	458	Cu	1 M KOH	--
3 – NiMo0,02	80	96	767	Cu	1 M KOH	--
4 – NiMo0,01CA0,1	294	136	145	Cu	1 M KOH	--
7 – NiMo0,02CA0,1	86	88	362	Cu	1 M KOH	--
8 – NiMo0,01ACh0,1	84	80	210	Cu	1 M KOH	--
11 – NiMo0,01CA0,1ACh0,1	182	92	86	Cu	1 M KOH	--
Ni-Mo	439	115	3,18	Cu	1 M KOH	[75]
0,6Ni-0,21Mo	98	73	360	Cu	1 M KOH	[150]
NiMo	180	96	--	Pianka Ni	1 M KOH	[181]
Ni-Mo	599	130	0,45	Stal węglowa	1 M KOH	[173]
Ni-Mo	534	137	1,6	Stal węglowa	1 M KOH	[79]

	Sposób otrzymania <sup>1</sup>	$\eta_{10}$ mV	$\beta_c$ mV·dec <sup>-1</sup>	$i_0$ $\mu A \cdot cm^{-2}$	Podłoże	Środowisko	Ref.
Ni-Mo30%	W	180	124	487	Stal węglowa	1 M KOH	[182]
Ni-Mo-Cu	D	93	175	1 300	Pianka Ni	1 M KOH	[151]
Ni-Mo MS/Cu	D	63	49	513	Cu	1 M KOH	[146]
Ni-Mo-rGO	W	402	89	4,31	Cu	1 M KOH	[75]
Co-Ni-Mo	D	51	65	--	Cu*	1 M KOH	[149]
NiFeMo	W	45	151	--	Pianka Ni	1 M KOH	[181]
Co-Mo	W	63	101	5 200	Stal węglowa	1 M KOH	[64]
Ni-P	D	54	72,9	3 090	Cu	1 M KOH	[77]
0,6Ni-0,21Mo-0,066P	D	57	57	850	Cu	1 M KOH	[150]
Ni	D	154	130	830	Grafit	1 M KOH	[183]
Ni-Mo <sub>2</sub>	W	141 j = 100 mA·cm <sup>-2</sup>	129	8 220	3D Cu	30 % mas. KOH	[72]
Ni-Mo_rel_10	D	--	71	33,8	Cu	1 M NaOH	[148]
Ni-Mo_eth_10	D	--	84	164	Cu	1 M NaOH	[148]

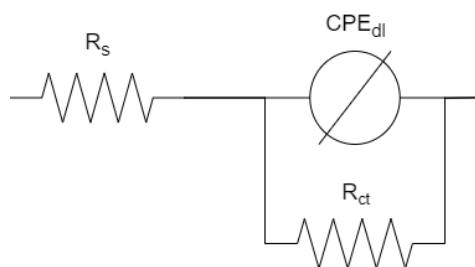
	Sposób otrzymania <sup>1</sup>	$\eta_{10}$ mV	$\beta_c$ $mV \cdot dec^{-1}$	$i_0$ $\mu A \cdot cm^{-2}$	Podłoże	Środowisko	Ref.
Ni-Mo	W	34	--	20 000	Pianka Cu	1 M NaOH	[184]
Mo63%Ni37%	R	260	101	28,2	Węgiel szklisty	1 M NaOH	[59]
Ni3Mo/NF	W	50	87	10 000	Pianka Ni	1 M NaOH	[99]
Ni-Ce	D	104 $j = 100 mA \cdot cm^{-2}$	56	3 540	Cu <sub>dep</sub> na Cu	1 M NaOH	[76]
Ni-Mo	W	169 $j = 200 mA \cdot cm^{-2}$	33	300	Cu	33 %mas. NaOH	[70]
Ni-Mo	W	--	170	1 000	Cu	6 M NaOH	[185]
Ni-Mo-Cu	W	--	200	12 600	Cu	6 M NaOH	[185]
Ni-Mo-1	W	65 $j = 1 mA \cdot cm^{-2}$	38	0,005	Cu	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[45]
Ni-Mo-2	W	75 $j = 1 mA \cdot cm^{-2}$	40	0,006	Cu	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[45]
NiMo(ILC)_11Mo/Nif	D	705	120	172	Pianka Ni na Cu	Woda morska	[38]
NiMo(ILC)_11Mo	D	735	143	154	Pianka Ni na Cu	Woda morska	[38]

<sup>1</sup> D – elektroosadzanie z kąpieli DES, W – elektroosadzanie z kąpieli wodnych, R – rozpylanie magnetronowe

Nadpotencjał wydzielania wodoru nie jest wystarczającym parametrem, aby jednoznacznie stwierdzić, czy dany materiał jest dobrym materiałem katalitycznym w HER, dlatego zdecydowano się na przeprowadzenie dalszych badań. Kolejnym przeprowadzonym badaniem umożliwiającym poznanie kinetyki i właściwości powierzchniowych wytworzonych powłok Ni-Mo, był pomiar metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Pomiar wykonano dla wybranych powłok z zastosowaniem trzech różnych nadpotencjałów, które odpowiadały trzem różnym szybkością wydzielania wodoru. Pomiar EIS umożliwia zobrazowanie procesów zachodzących na granicy faz: elektroda / roztwór. Do otrzymanych widm (Rys. 30) dopasowano obwód zastępczy z jedną stałą czasową (Rys. 29). Model ten często opisuje HER w literaturze [45], [49], [79], [173]. Wybrany model opisuje proces wydzielania wodoru w sytuacji, gdy procesy związane z adsorpcją wodoru nie uwidaczniają się w rejestrowanym widmie. W zaprezentowanym modelu parametr  $R_s$  opisuje rezystancję elektrolitu, natomiast  $R_{ct}$  rezystancję przenoszenia ładunku. Parametr  $CPE_{dl}$  związany jest z pojemnością warstwy podwójnej [79], [173]. W zaprezentowanym modelu zamiast kondensatora umieszczono element stałofazowy (CPE). Jego zastosowanie było podyktowane rozkładem czasów relaksacji, które wynikają z występowania na powierzchni niejednorodności np. chropowatości i porowatości powierzchni elektrod lub zachodzącej na powierzchni dyfuzji lub adsorpcji [45], [173], [186]. Impedancję elementu CPE definiuje się jako:

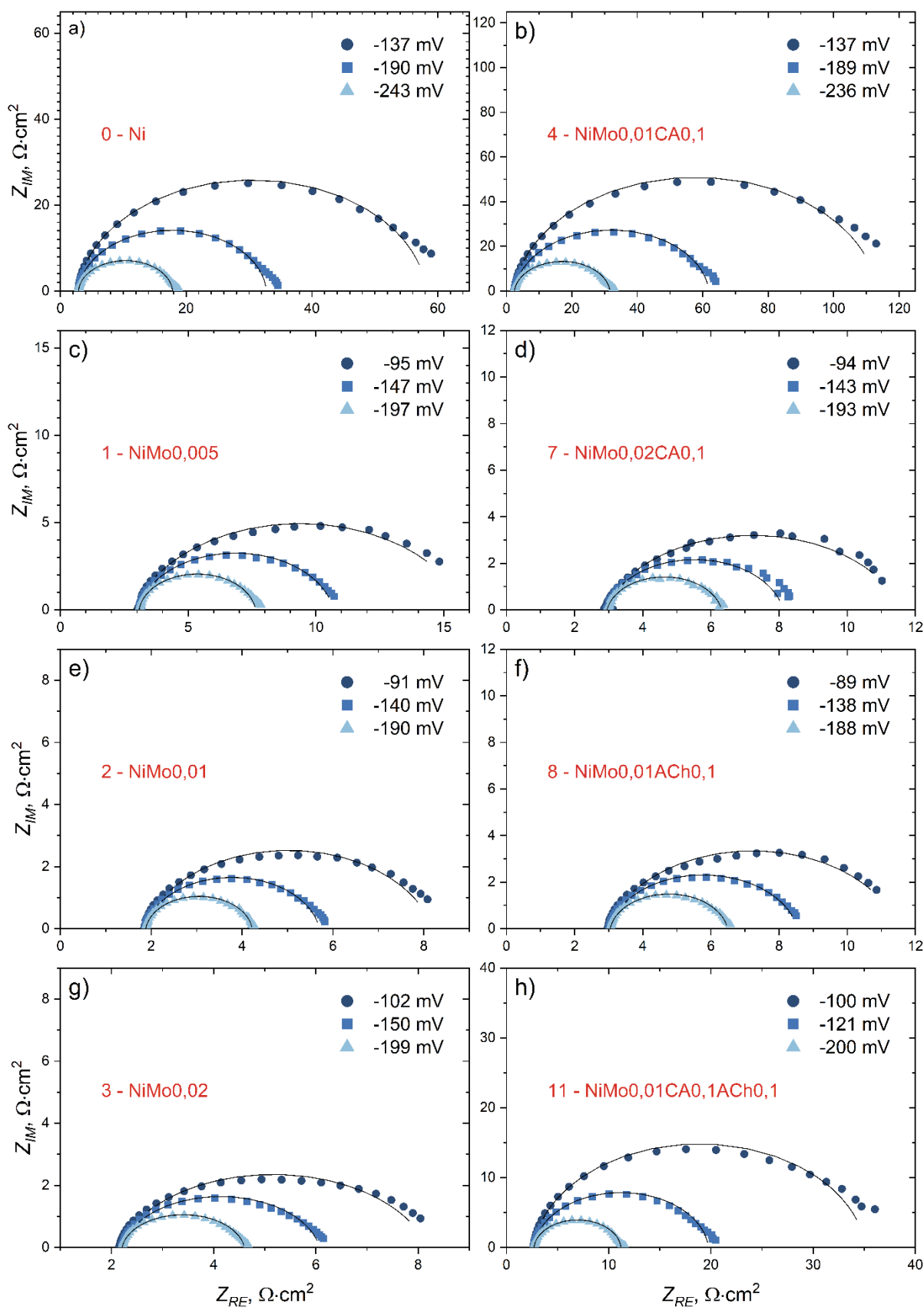
$$Z_{CPE} = Y_0^{-1} \cdot (j \cdot \omega)^{-n} \quad (7)$$

$Y_0$  definiuje się jako parametr stałej czasowej ( $\Omega^{-1} \cdot s^{-n} \cdot cm^{-2}$ ),  $\omega$  jako częstotliwość kątową prądu zmiennego (AC), natomiast  $n$  jest to wykładnik elementu CPE.



Rys. 29. Obwód zastępczy z jedną stałą czasową (ITC).





Rys. 30. Wykresy Nyquist'a zarejestrowane przy różnych nadpotencjalach katodowych dla badanych powłok Ni-Mo oraz Ni. Linie ciągłe przedstawiają dopasowania uzyskane z wykorzystaniem modelu z Rys. 29.

Rys. 30. przedstawia widma impedancyjne (EIS), w formie wykresów Nyquist'a, wybranych powłok Ni-Mo oraz powłoki odniesienia Ni, zarejestrowane przy różnych nadpotencjałach katodowych. Niewielkie odstępstwa od zastosowanego modelu z jedną stałą fazową widoczne były dla próbek 0 – Ni (Rys. 30a), 1 – NiMo0,005 (Rys. 30c), 2 – NiMo0,01 (Rys. 30g), 4 – NiMo0,01CA0,1 (Rys. 30b), 11 – NiMo0,01CA0,1ACh0,1 (Rys. 30h). Można sugerować, że proces zachodzący na tych elektrodach był bardziej złożony, w tym zakresie częstotliwości.

Parametry charakteryzujące proces wydzielania wodoru otrzymane z badania metodą EIS przedstawia Tabela 8. Powłoki, dla których rezystancja przenoszenia ładunku –  $R_{ct}$  osiąga niskie wartości (wszystkie powłoki stopowe Ni-Mo, za wyjątkiem: 4 – NiMo0,01CA0,1 oraz 11 – NiMo0,01CA0,1ACh0,1) wykazują lepszą aktywność katalityczną w reakcji HER w porównaniu z powłoką odniesienia 0 – Ni, zwłaszcza, że większość widm dla powłok Ni-Mo została zarejestrowana przy niższym katodowym nadpotencjale. Możliwą przyczyną wysokich wartości  $R_{ct}$  powłok 4 i 11 mogła być niska zawartość molibdenu (Tabela 9).

Tabela 8. Parametry elektrochemiczne obliczone na podstawie widm EIS.

$\eta$ mV	$R_s$ $\Omega \cdot cm^2$	$Y_0$ $S \cdot s^n \cdot cm^{-2}$	$n$	$R_{ct}$ $\Omega \cdot cm^2$	$C_{dl}$ $F \cdot cm^{-2}$
<b>0 – Ni</b>					
-137	2,8	$7,69 \cdot 10^{-3}$	0,962	54,0	$6,61 \cdot 10^{-3}$
-190	2,9	$5,22 \cdot 10^{-3}$	0,967	29,9	$4,50 \cdot 10^{-3}$
-243	2,9	$4,26 \cdot 10^{-3}$	0,966	15,0	$3,63 \cdot 10^{-3}$
<b>1 – NiMo0,005</b>					
-95	2,9	$6,48 \cdot 10^{-2}$	0,826	13,0	$4,36 \cdot 10^{-2}$
-147	3,0	$4,40 \cdot 10^{-2}$	0,898	7,6	$3,37 \cdot 10^{-2}$
-197	3,1	$3,14 \cdot 10^{-2}$	0,936	4,5	$2,59 \cdot 10^{-2}$
<b>2 – NiMo0,01</b>					
-91	1,8	$7,82 \cdot 10^{-2}$	0,854	6,4	$5,37 \cdot 10^{-2}$
-140	1,9	$5,02 \cdot 10^{-2}$	0,907	3,8	$3,78 \cdot 10^{-2}$
-190	1,9	$3,81 \cdot 10^{-2}$	0,928	2,3	$2,96 \cdot 10^{-2}$
<b>3 – NiMo0,02</b>					
-102	2,1	$8,48 \cdot 10^{-2}$	0,842	6,0	$5,82 \cdot 10^{-2}$
-150	2,2	$5,48 \cdot 10^{-2}$	0,895	3,9	$4,06 \cdot 10^{-2}$
-199	2,2	$4,11 \cdot 10^{-2}$	0,921	2,4	$3,16 \cdot 10^{-2}$
<b>4 – NiMo0,01CA0,1</b>					
-137	2,4	$5,31 \cdot 10^{-3}$	0,944	111,1	$4,09 \cdot 10^{-3}$
-189	2,4	$3,67 \cdot 10^{-3}$	0,946	59,5	$2,80 \cdot 10^{-3}$

-236	2,4	$3,00 \cdot 10^{-3}$	0,939	29,2	$2,17 \cdot 10^{-3}$
7 – NiMo0,02CA0,1					
-94	2,8	$7,76 \cdot 10^{-2}$	0,800	8,8	$4,95 \cdot 10^{-2}$
-143	2,9	$5,36 \cdot 10^{-2}$	0,883	5,2	$3,95 \cdot 10^{-2}$
-193	3,0	$4,20 \cdot 10^{-2}$	0,891	3,4	$3,01 \cdot 10^{-2}$
8 – NiMo0,01ACh0,1					
-89	3,0	$8,90 \cdot 10^{-2}$	0,845	8,6	$6,60 \cdot 10^{-2}$
-138	3,0	$6,27 \cdot 10^{-2}$	0,886	5,5	$4,79 \cdot 10^{-2}$
-188	3,0	$4,76 \cdot 10^{-2}$	0,909	3,4	$3,69 \cdot 10^{-2}$
11 – NiMo0,01CA0,1ACh0,1					
-100	2,6	$1,45 \cdot 10^{-2}$	0,942	32,5	$1,18 \cdot 10^{-2}$
-121	2,7	$9,78 \cdot 10^{-3}$	0,949	17,1	$7,96 \cdot 10^{-3}$
-200	2,7	$7,88 \cdot 10^{-3}$	0,953	8,5	$6,42 \cdot 10^{-3}$

Poprawa właściwości katalitycznych w reakcji HER może wynikać z poprawy aktywności wewnętrznej powłoki lub z zwiększenia powierzchni rzeczywistej materiału. W celu wyznaczenia, który z wyżej wymienionych czynników był decydującym w przypadku badanych powłok, przeprowadzono kolejne obliczenia z wykorzystaniem parametrów otrzymanych z EIS. Wyznaczono pojemność warstwy podwójnej ( $C_{dl}$ , Tabela 8).  $C_{dl}$  może być liczone za pomocą wzoru oryginalnie zaprezentowanego przez Brug'a i in. w 1984 roku [187], który był wielokrotnie wykorzystywany w wielu publikacjach [45], [79], [188], [189], [190], [191], [192]:

$$C_{dl} = \left( \frac{CPE}{\left(\frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_{ct}}\right)^{(1-n)}} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (8)$$

Na podstawie znajomości pojemności warstwy podwójnej wyznaczono powierzchnię właściwą ( $A_{real}$ ) jako:

$$A_{real} = \frac{C_{dl}}{20} \quad (9)$$

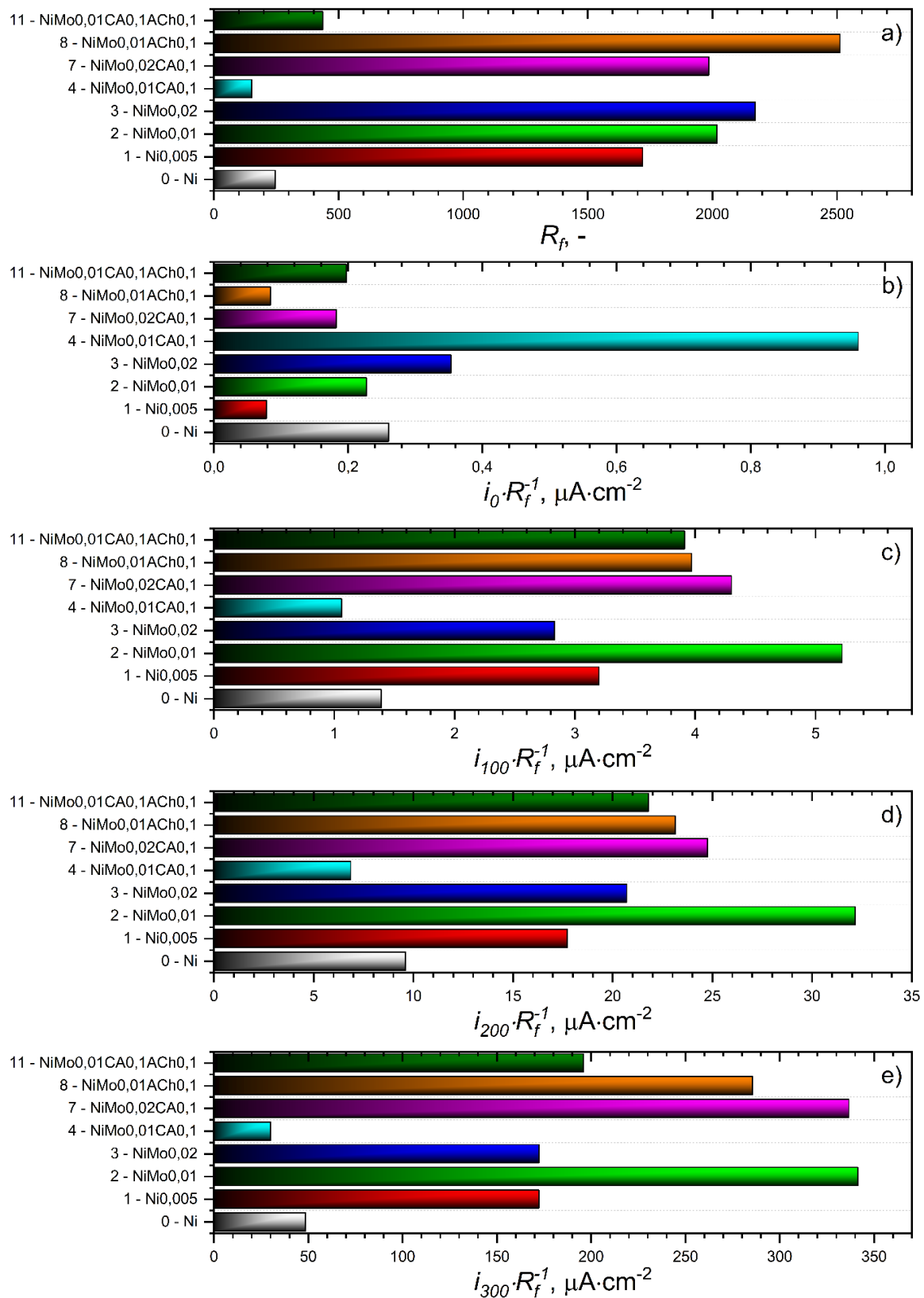
$A_{real}$  w literaturze oznaczana jest również jako powierzchnia aktywna elektrochemicznie (ECSA – ang. *electrochemically active surface area*). Wartość 20  $\mu\text{F}$ , występująca w mianowniku równania odnosi się do pojemności warstwy podwójnej idealnie gładkiej powierzchni metalu [45], [79], [193], [194]. Na podstawie znajomości powierzchni właściwej i geometrycznej wyznaczono współczynnik chropowatości powierzchni ( $R_f$ ):

$$R_f = \frac{A_{real}}{A_{geometric}} \quad (10)$$

Współczynnik chropowatości ( $R_f$ ) określa powierzchnię aktywną elektrochemicznie znormalizowaną do powierzchni jednostkowej. Największą wartością  $R_f$  charakteryzowała się powłoka 8 – NiMo0,01ACh0,1, niewiele mniejsze wartości obliczono dla 3 – NiMo0,02, 2 – NiMo0,01 oraz 7 – NiMo0,02CA0,1. Najmniejszymi wartościami charakteryzowały się powłoki: 11 – NiMo0,01CA0,1ACh0,1, 4 – NiMo0,01CA0,1 oraz 0 – Ni (Rys. 31).

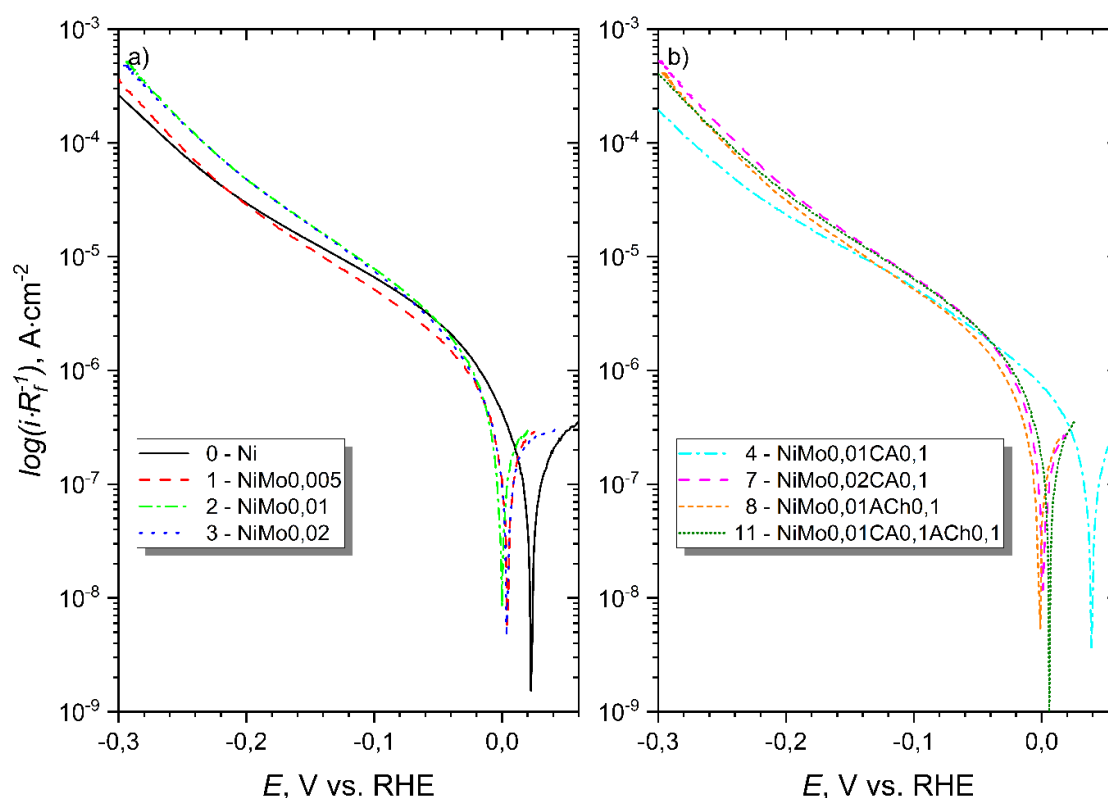
Znajomość współczynnika chropowatości umożliwiła wyznaczenie wewnętrznej aktywności katalitycznej powłok ( $i_0/R_f$ ). Wartości  $i_0/R_f$  badanych powłok przedstawiono na Rys. 31. W obliczeniach wykorzystano gęstości prądów wymiany ( $i_0$ ) wyznaczone z krzywych polaryzacyjnych (Tabela 6). Uzyskane wyniki wskazywały na znacznie wyższą wewnętrzną aktywność katalityczną ( $i_0$ ) powłoki 4 – NiMo0,01CA0,1. Wcześniejsze badania sugerowały jednak, że powłoka 4 – NiMo0,01CA0,1 nie miała najlepszych właściwości elektrokatalitycznych w procesie HER. Tutaj należy zaznaczyć, że stosunek  $i_0/R_f$  definiuje wewnętrzną aktywność katalityczną przy potencjale równowagi HER. Zatem nie są to warunki rzeczywiste, w których to wydzielanie wodoru wymaga zastosowania pewnego nadpotencjału. Dlatego stosunek  $i_0/R_f$  nie powinien być stosowany jako jedyny parametr określający aktywność katalityczną. Aby lepiej poznać zmiany zachodzące w aktywności katalitycznej wybrano trzy nadpotencjały: 100, 200, 300 mV. Przy wskazanych wartościach nadpotencjałów odczytano zarejestrowane gęstości prądów oraz znormalizowano je do współczynnika  $R_f$  (oznaczone odpowiednio:  $i_{100} \cdot R_f^{-1}$ ,  $i_{200} \cdot R_f^{-1}$ ,  $i_{300} \cdot R_f^{-1}$ ; Rys. 31).

Rys. 31 pokazuje, iż aktywność wewnętrzna badanych powłok zależy od nadpotencjału. Jest to oczywiście związane ze zmianami jakie zachodzą na powierzchni próbki przy danym potencjale katodowym (np. redukcja powierzchniowych tlenków). Dla wszystkich badanych powłok, za wyjątkiem próbki 4, wartości współczynników charakteryzujących aktywność wewnętrzną w warunkach wydzielania wodoru przy danym nadpotencjale ( $i_\eta/R_f$ ), są wyższe od wartości odpowiadającej warunkom równowagowym ( $i_0/R_f$ ). Dla powłoki 4 zaobserwowano odwrotną zależność. Należy pamiętać, iż w przypadku powłoki 4 nachylenie Tafela zwiększało się w zakresie wyższych nadpotencjałów katodowych (Tabela 6), co wskazuje (jak wcześniej wyjaśniono) na zmiany na powierzchni, np. tworzenie wodorków, które utrudniają przebieg procesu wydzielania wodoru przy wyższych nadpotencjałach. Stąd obserwowany spadek aktywności wewnętrznej próbki.



Rys. 31. Wykresy przedstawiające współczynnik chropowatości –  $R_f$  (a), współczynniki wewnętrznej aktywności katalitycznej: w stanie równowagowym –  $i_0/R_f$  (b), oraz przy nadpotencjałach 100 mV –  $i_{100}/R_f$  (c), 200 mV –  $i_{200}/R_f$  (d), 300 mV –  $i_{300}/R_f$  (e).

Rys. 32 przedstawia krzywe potencjodynamiczne zarejestrowane w  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztworze KOH znormalizowane do współczynnika chropowatości. Jest to kolejny sposób na porównywanie aktywności katalitycznej badanych materiałów. Wysoki współczynnik  $i_0/R_f$  powłoki 4 – NiMo0,01CA0,1 mógł być spowodowany wykorzystaniem do obliczeń gęstości prądu wymiany ( $i_0$ ) wyznaczonej dla obszaru II (Rys. 27 / Rys. 28). Tak jak wcześniej było wyjaśnione w tym obszarze najprawdopodobniej z powodu powstających wodorków elektroda osiągała wysokie wartości  $\beta_c$  (Tabela 6).



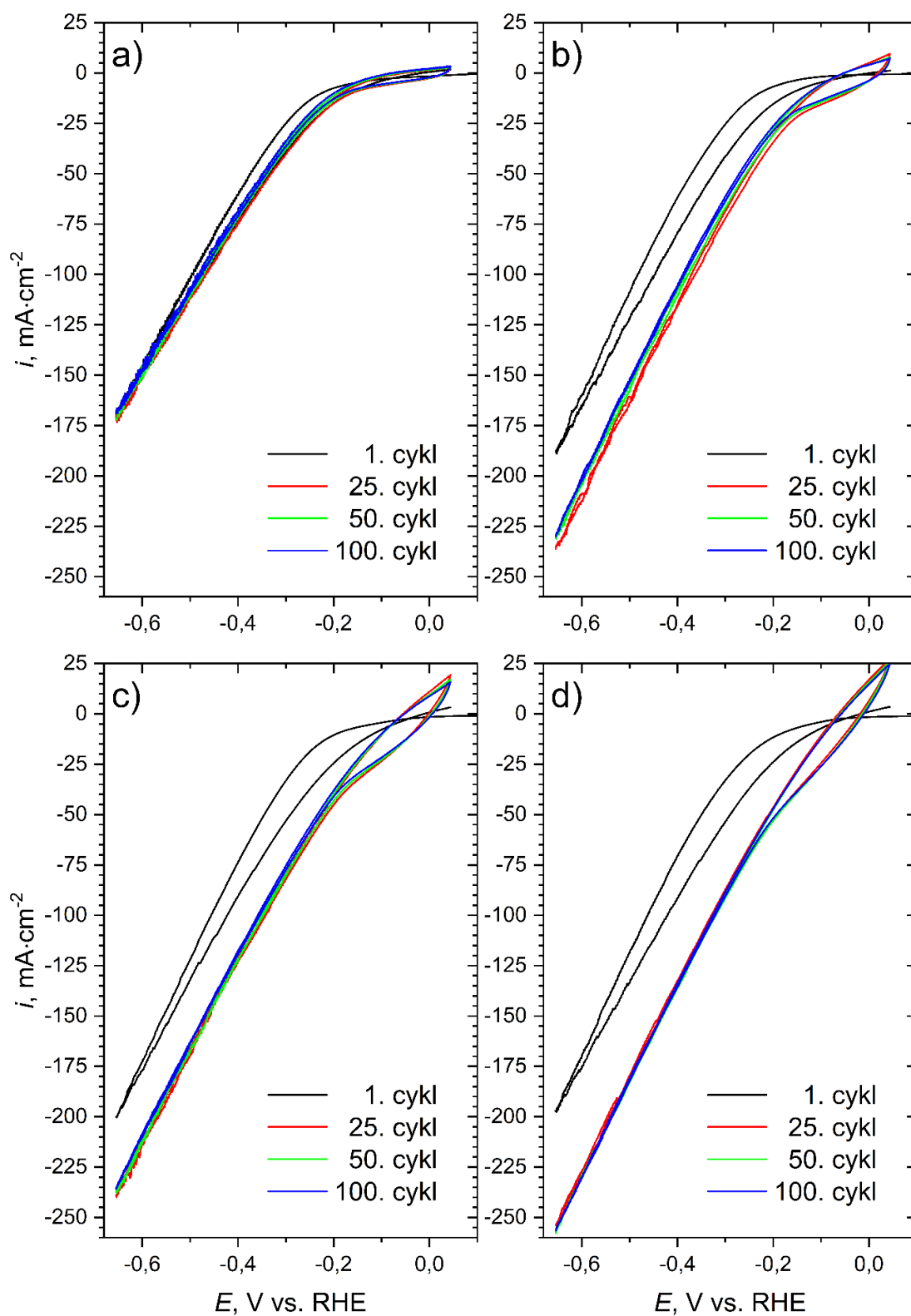
Rys. 32. Krzywe potencjodynamiczne znormalizowane do współczynnika chropowatości.

### Wpływ czasu osadzania oraz czasu pracy kąpieli na wydzielanie wodoru w zmiennych warunkach potencjałowych

O aktywności katalitycznej danego materiału decyduje stan jego powierzchni. Jednak czy o aktywności katalitycznej materiału może decydować grubość powłoki – materiału elektrodowego? W celu sprawdzenia czy grubość elektroosadzonej warstwy wpływa na efektywność wydzielania wodoru osadzono powłoki o różnej grubości – w różnych czasach elektroosadzania (od 15 min do 4 h). Analizę oparto o pomiar metodą woltamperometrii cyklicznej. Zarejestrowano 100 cykli pomiarowych. Powłoki zamontowane były na wirującej elektrodzie dyskowej. Zastosowanie RDE umożliwiło

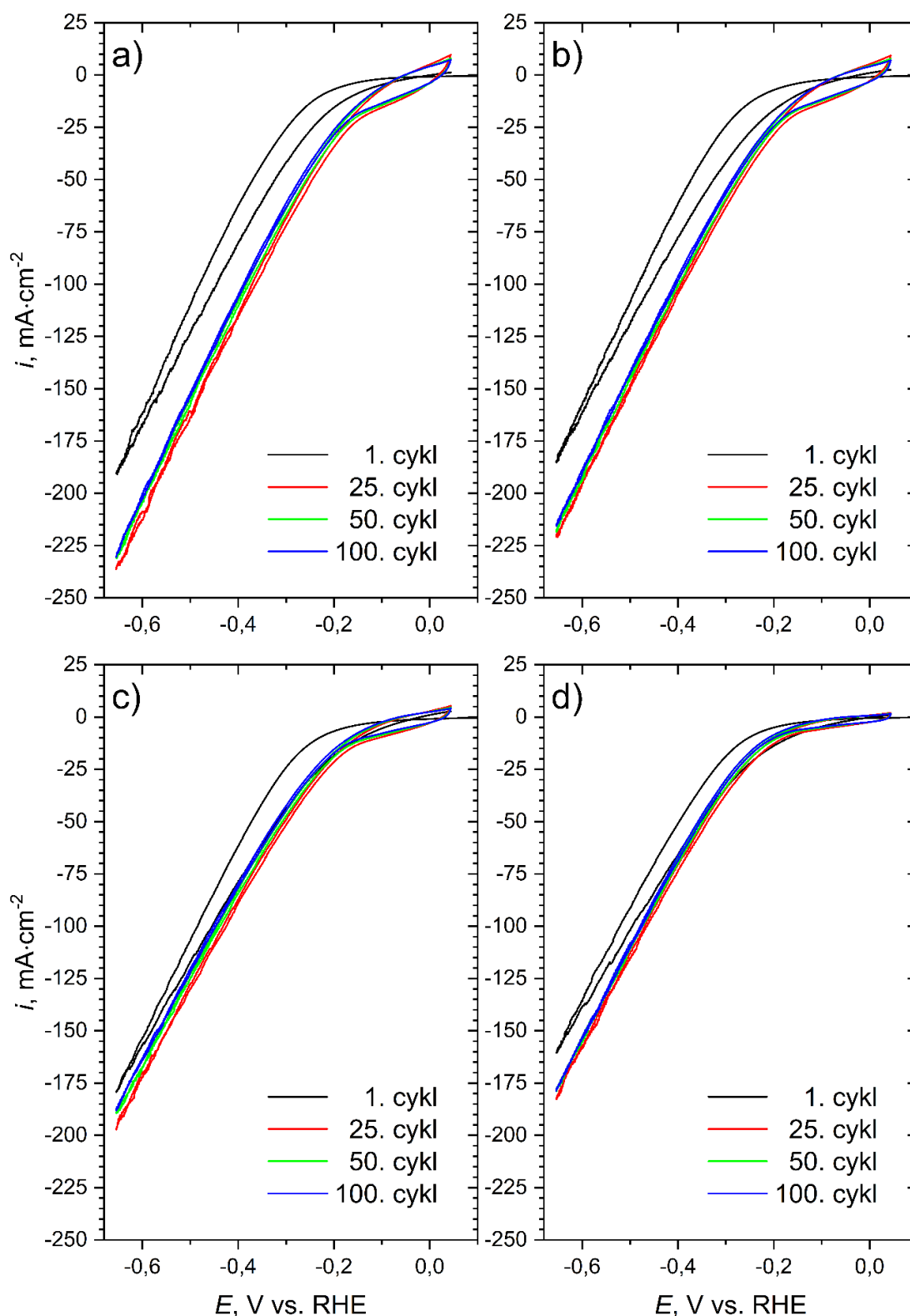
skuteczniejsze odprowadzanie wydzielającego się gazu, który zatrzymując się na powierzchni elektrody mógłby blokować powierzchnię elektrody. Krzywe voltamperometryczne przedstawiono na Rys. 33, a gęstości prądów dla potencjału katodowego 650 mV vs. RHE wybranych cykli pomiarowych prezentuje Rys. 35. Osiągane w przeprowadzonym badaniu wartości gęstości prądów już na samym początku zyskały przewagę nad wynikami zaprezentowanymi wcześniej dla powłoki z kąpeli 7 – NiMo<sub>0,02</sub>CA<sub>0,1</sub> (Rys. 24, Rys. 25), osadzonej w czasie 60 min. Przewaga ta wynikała z zastosowania RDE, a co za tym idzie lepszego odprowadzania powstającego na powierzchni elektrody gazu, o czym już wcześniej było wspomniane.

Krzywe dla powłoki najcieńszej, osadzonej w czasie 15 min (Rys. 33a) były najbardziej do siebie zbliżone, cechowały się stabilnością rejestrowanych gęstości prądu (ok. 170 mA·cm<sup>-2</sup>) w trakcie stu kolejnych cykli pomiarowych. Jednak kolejne zwiększenie grubości powłoki Ni-Mo skutkowało polepszeniem wydajności procesu wydzielania wodoru. Dla powłoki osadzonej w czasie 1 h (Rys. 33b) osiągnięte gęstości prądu przy potencjale -0,65 V vs. RHE wynosiły ok. 230 mA·cm<sup>-2</sup> (Rys. 35) dla setnego cyklu pomiarowego. Powłoka otrzymana w dwukrotnie dłuższym czasie osadzania (Rys. 33c) osiągała gęstości prądów niewiele większe (ok. 235 mA·cm<sup>-2</sup>) po 100. cyklu pomiarowym (Rys. 35). Większy wzrost gęstości prądów zarejestrowano dla powłoki osadzonej przez 4 godzinny – ok. 255 mA·cm<sup>-2</sup> (Rys. 33d, Rys. 35). Przedstawione wyniki pomagają stwierdzić, że grubsze powłoki lepiej spełniają funkcję materiału katalitycznego w procesach wydzielania wodoru. Jednak nie można jednoznacznie określić na podstawie samego pomiaru CV, że to właśnie grubość wpływa na poprawę właściwości katalitycznych. Czynnikiem może być więcej jak większe rozwinięcie powierzchni materiału, również poprzez powstające w materiale spękania. Kolejnym czynnikiem może być skład chemiczny powierzchni. Powłoka w całym swoim przekroju niekoniecznie jest materiałem homogenicznym. Proces prowadzono w niewielkich objętościach kąpeli, w trakcie którego nie były uzupełniane jony molibdenianowe oraz kwas cytrynowy.



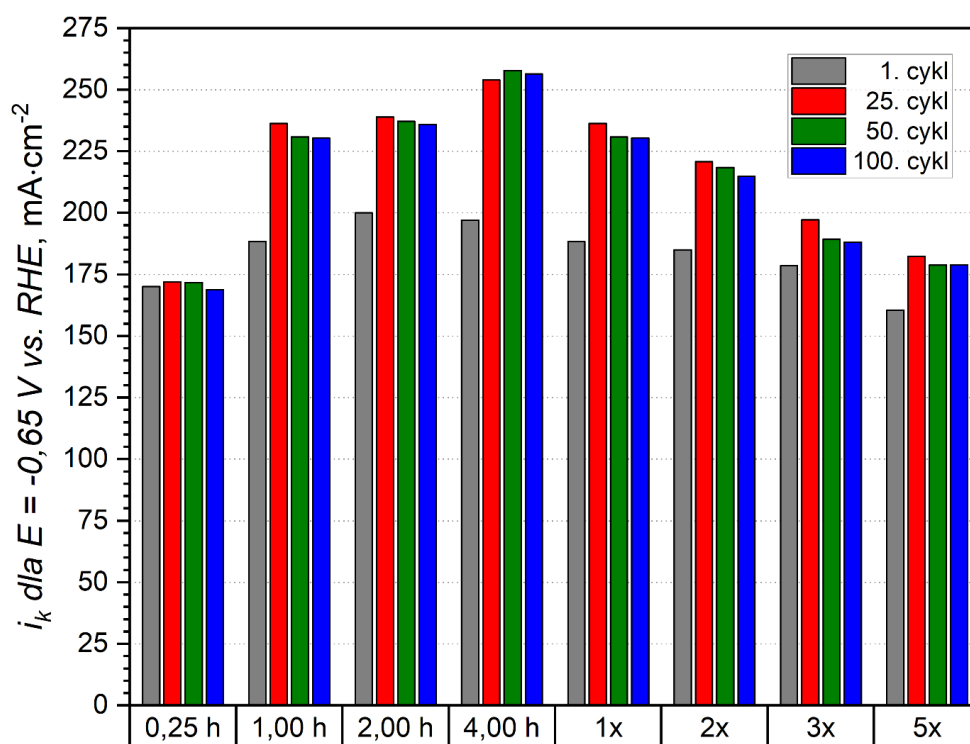
Rys. 33. Krzywe voltamperometryczne zarejestrowane w  $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  roztworze KOH na powłokach elektroosadzonych na RDE z kąpeli 7 – NiMo<sub>0,02</sub>CA<sub>0,1</sub>, przy potencjale  $-0,6\text{ V vs. Ag}$  w czasie: 15 min (a), 1 h (b), 2 h (c), 4 h (d).





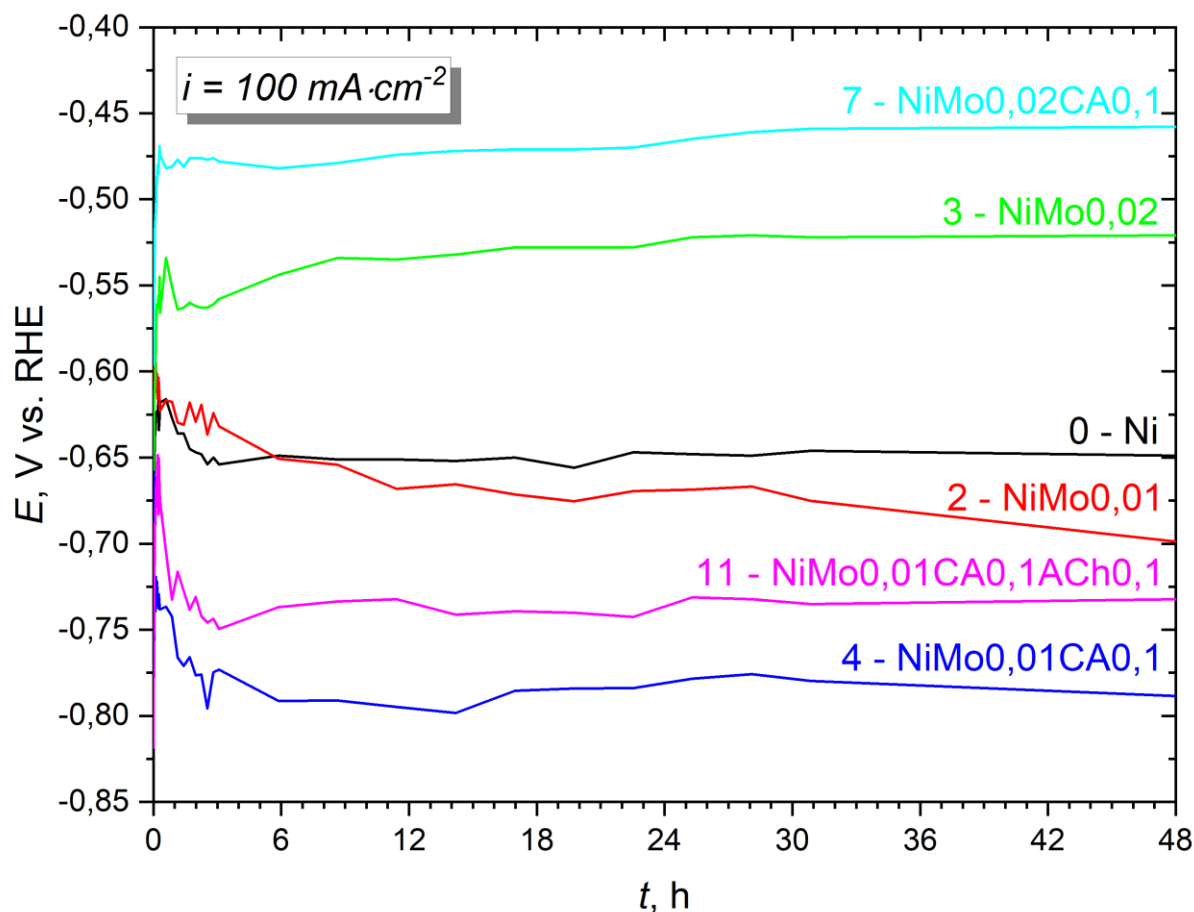
Rys. 34. Krzywe voltamperometryczne zarejestrowane w  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  roztworze KOH na powłokach elektroosadzonych na RDE z kąpeli  $7 - \text{NiMo}0,02\text{CA}0,1$ , przy potencjale  $-0,6 \text{ V vs. Ag}$  w czasie 60 min, osadzanych wielokrotnie z tej samej kąpeli o objętości 50 ml: 1. osadzanie (a), 2. osadzanie (b), 3. osadzanie (c), 5. osadzanie (d).

Sprawdzono jak na aktywność elektrokatalityczną powłok osadzonych z kąpieli 7 – NiMo<sub>0,02</sub>CA<sub>0,1</sub> wpływa czas pracy kąpieli. W tym celu osadzono kolejno, z jednej objętości kąpieli – 50 ml, 5 powłok, każdą w tych samych warunkach: –600 mV vs. Ag, temperatura kąpieli 60 °C, czas osadzania 60 min. Na otrzymanych powłokach zarejestrowano sto cykli techniką CV w 1 mol·dm<sup>-3</sup> roztworze KOH. Krzywe voltamperometryczne oraz gęstości prądów dla potencjału katodowego 0,65 V vs. RHE dla wybranych cykli przedstawiono na Rys. 34 oraz Rys. 35. Wszystkie osadzone powłoki zachowywały się w podobny sposób – pierwsze cykle pomiarowe charakteryzowały się najniższymi katodowymi gęstościami prądów (Rys. 34). Wraz z kolejnymi cyklami osiągnęte gęstości prądów rosły i ok. 50. cyklu stabilizowały się. Jednak porównując powłoki z kolejnych osadzeń widoczny jest spadek rejestrowanych gęstości prądów. Dla porównania pierwsza powłoka w setnym cyklu CV osiąga wartość ok. 230 mA·cm<sup>-2</sup>, natomiast dla tego samego cyklu dla piątej kolejno osadzonej powłoki gęstość prądu wyniosła ok. 180 mA·cm<sup>-2</sup>. Może być to spowodowane mniejszą ilością wbudowywanego molibdenu w powłokę. Na podstawie analizy EDS zawartość Mo, dla piątej w kolejności osadzonej powłoki, spadła o ok. połowę. Może to być spowodowane ubywaniem jonów molibdenianowych z kąpieli.



Rys. 35. Gęstości prądu katodowego zarejestrowane przy potencjale  $-0,65$  V vs. RHE dla wybranych numerów cykli z pomiarów metodą voltamperometrii cyklicznej dla powłok elektroosadzonych w różnym czasie oraz wielokrotnie z tej samej objętości kąpieli 7 – NiMo<sub>0,02</sub>CA<sub>0,1</sub> przy potencjale osadzania  $-600$  mV vs. Ag.

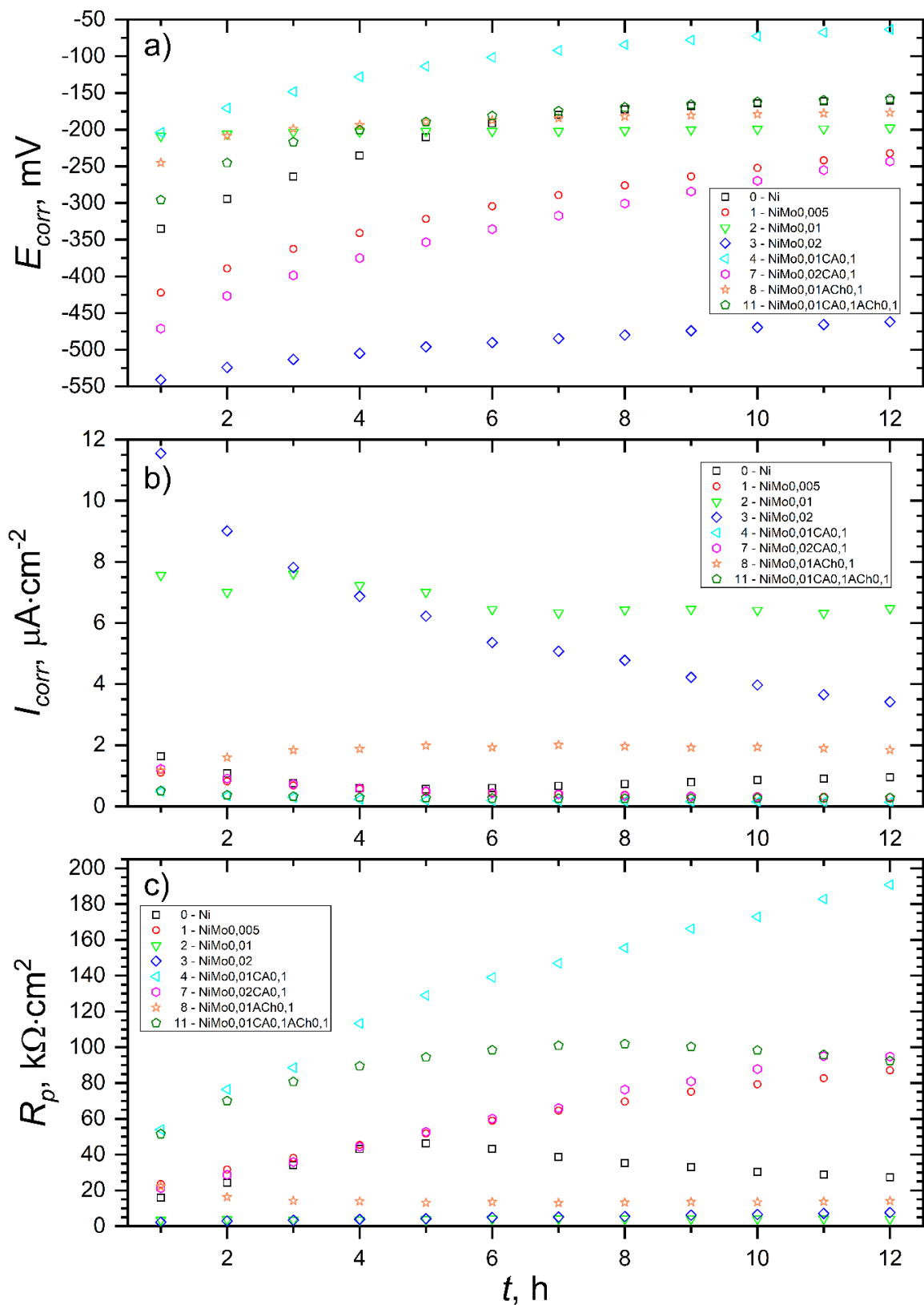
W celu zbadania stabilności właściwości elektrokatalitycznych w reakcji wydzielania wodoru wybranych powłok, podczas długoterminowej pracy, przeprowadzono pomiar metodą chronopotencjometryczną. W tym celu badane próbki były utrzymywane przez 48 godzin przy stałej gęstości prądu, gwarantującej wydzielanie wodoru –  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Zarejestrowane krzywe przedstawiono na Rys. 36. Wahania potencjału widoczne w pierwszych godzinach pomiaru są zjawiskiem częstym, związanym z występującymi na powierzchni powłok warstwami tlenkowymi, zaadsorbowanym węglem z powietrza podczas przechowywania materiału. Po około 3 godzinach potencjał się stabilizował i dla większości badanych próbek, pomijając niewielkie wahania był stabilny w czasie trwania pomiaru. Wyjątkiem była powłoka 2 – NiMo<sub>0,01</sub>, dla której rejestrowane w czasie wartości potencjału zaczynały maleć po upływie ok. 28 godzin (spadek o ok. 32 mV).



Rys. 36. Krzywe chronopotencjometryczne zarejestrowane w  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  roztworze KOH, w czasie 48 h, przy stałej gęstości prądu  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  dla wybranych powłok Ni-Mo oraz powłoki odniesienia Ni.

## Badania odporności korozyjnej w środowisku alkalicznym

Dobry materiał elektrodowy powinien charakteryzować się wysoką i stabilną odpornością na korozję w środowisku pracy. Wybrane powłoki poddano 12-godzinnej ekspozycji w 1 mol·dm<sup>-3</sup> roztworze KOH. Co godzinę mierzono rezystancję ( $R_p$ ) i potencjał korozji ( $E_{corr}$ ). Korzystając z równania Sterna-Gearyego obliczono również wartości gęstości prądu korozji ( $I_{corr}$ ). Potencjał korozji wszystkich powłok rósł w kierunku wartości dodatnich (Rys. 37a). Mogło to być związane z powstawaniem warstwy tlenkowo-wodorotlenkowej, która charakteryzuje się większą szlachetnością, niż materiał powłoki [195], [196]. Najwyższe wartości  $E_{corr}$  osiągnęła powłoka 4 – NiMo0,01CA0,1 (ok. -50 mV vs. Hg|HgO po 12-godzinnej ekspozycji).  $E_{corr}$  w zakresie od -150 do -200 mV vs. Hg|HgO zarejestrowano dla powłok 11 – NiMo0,01CA0,1ACh0,1, 0 – Ni, 8 – NiMo0,01ACh0,1, 2 – NiMo0,01. Warto również wspomnieć, że powłoka 2 – NiMo0,01 w całym czasie trwania ekspozycji charakteryzowała się stabilnymi wartościami  $E_{corr}$ . Najniższymi wartościami  $E_{corr}$  w trakcie trwania ekspozycji charakteryzowała się powłoka 3 – NiMo0,02. Rezystancja polaryzacji na ogół rosła w miarę wydłużania czasu ekspozycji (Rys. 37c). Wyjątek stanowi powłoka odniesienia 0 – Ni oraz 11 – NiMo0,01CA0,1ACh0,1, gdzie w przypadku tej drugiej niewielki spadek następuje po ok. 8 godzinach ekspozycji. Najwyższe wartości  $R_p$  osiągnęła powłoka 4 – NiMo0,01CA0,1 (ok. 190 kΩ·cm<sup>2</sup> po 12-godzinnej ekspozycji).  $R_p$  powyżej 80 kΩ·cm<sup>2</sup> (ale poniżej 100 kΩ·cm<sup>2</sup>) osiągnęły powłoki 7 – NiMo0,02CA0,1, 11 – NiMo0,01CA0,1ACh0,1 oraz 1 – NiMo0,005. Najniższe wartości  $R_p$  zarejestrowano dla powłok 3 – NiMo0,02 oraz 2 – NiMo0,01. Zależności  $I_{corr}$  są odwrotnością zależności  $R_p$ . Największe gęstości prądów korozji osiągnęły próbki 2 – NiMo0,01 oraz 3 – NiMo0,02 (Rys. 37b), a najniższe 4 – NiMo0,01CA0,1, 7 – NiMo0,02CA0,1 oraz 1 – NiMo0,005.  $I_{corr}$  opisuje szybkość korozji.



Rys. 37. Potencjał korozyjny ( $E_{corr}$ , a), gęstość prądu korozji ( $I_{corr}$ , b) oraz rezystancja polaryzacji ( $R_p$ , c) zarejestrowane podczas 12-godzinnej ekspozycji powłok Ni-Mo oraz powłoki odniesienia Ni w  $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  roztworze KOH.

## Charakterystyka otrzymanych powłok

Obecność molibdenu została potwierdzona na podstawie analizy EDS. Wykorzystana metoda nie nadaje się do szczegółowej analizy składu powłok, jednak umożliwiła poznanie składu ilościowego i kierunku zmian składu pod wpływem zmian w stężeniach składników kąpieli. Wyniki przedstawia Tabela 9. W analizach obecny był węgiel i tlen, z racji że dla pierwiastków lekkich metoda EDS jest mało dokładana ich obecność została oznaczona znakiem „+”. Wiązka wykorzystywana w badaniu EDS wnika w próbkę na głębokość ok. 2-3  $\mu\text{m}$ . Z racji na dość niewielkie jak dla wskazanej metody grubości próbki (1,5 – 2,7  $\mu\text{m}$ ) w widmach obecny był również sygnał pochodzący od podłoża miedzianego.

We wszystkich otrzymanych powłokach zawartość molibdenu nie przekroczyła 4 %mas. Wzrost stężenia molibdenianu(VI) amonu w kąpieli powoduje wzrost wbudowanego molibdenu w powłokę. Wzrost ten jest dość niewielki z ok. 2,5 %mas. przy stężeniu 0,005  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  molibdenianu(VI) amonu do ok. 3,9 %mas. przy 4-krotnym wzroście soli molibdenu w kąpieli (Tabela 9). Rozpuszczony w kąpieli kwas cytrynowy najprawdopodobniej skutkowało blokowaniem współosadzania molibdenu (powłoki z kąpieli 4 – 6) lub zawartość molibdenu była poniżej wykrywalności metody. Co ciekawe w powłoce 7 osadzonej z kąpieli z dodatkiem kwasu cytrynowego i zwiększoną ilością molibdenianu(VI) amonu (0,02  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) molibden był obecny, w ilości 3,14 %mas. Powłoki otrzymane z kąpieli zawierającej w składzie chlorek amonu zawierały wbudowany molibden. Wraz, ze wzrostem stężenia chlorku amonu w kąpieli zawartość wbudowanego w powłokę molibdenu nieznacznie spadała (powłoki 8 – 10). Powłoki otrzymane z kąpieli zawierającej w składzie zarówno kwas cytrynowy jak i chlorek amonu zawierały molibden. Jednak jego ilości były niewielkie i na granicy wykrywalności metody. Powłoka 11 – NiMo0,01CA0,1ACh0,1 zawierała ok. 0,2 %mas. Mo, powłoka 12 – NiMo0,01CA0,3ACh0,1 już 10-krotnie mniej Mo. Wpływ kwasu cytrynowego na proces elektroosadzania molibdenu wymagałby dokładniejszej analizy.

Na podstawie zaprezentowanych wyników (Tabela 9) oraz poprzednich badań [147] można wnioskować, że większa zawartość chlorku niklu w kąpieli wpływa na zmniejszenie ilości wbudowanego molibdenu w powłokę. W podanych badaniach stężenie chlorku niklu w kąpieli wynosiło 0,2  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , a zawartość molibdenianu(VI) amonu 0,01  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Przy potencjale  $-0,6\text{ V}$  zawartość molibdenu w powłoce wyniosła ok. 12 %mas.

Tabela 9. Wyniki analizy EDS powłok elektroosadzonych z kąpeli 0 – 12, przy potencjale katodowym 600 mV, w czasie 1 h, w temperaturze 60 °C.

	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>Cu</i>	<i>C</i>	<i>O</i>
	<i>%mas.</i>				
0 – Ni	89,41	--	2,03	+	+
1 – NiMo0,005	82,76	2,48	2,56	+	+
2 – NiMo0,01	80,52	3,63	0,74	+	+
3 – NiMo0,02	81,80	3,89	1,15	+	+
4 – NiMo0,01CA0,1	87,17	0,00	1,83	+	+
5 – NiMo0,01CA0,2	86,12	0,00	1,59	+	+
6 – NiMo0,01CA0,3	86,15	0,00	2,38	+	+
7 – NiMo0,02CA0,1	79,44	3,14	1,27	+	+
8 – NiMo0,01ACh0,1	81,60	3,44	0,71	+	+
9 – NiMo0,01ACh0,2	82,94	1,94	1,24	+	+
10 – NiMo0,01ACh0,3	83,07	2,06	0,64	+	+
11 – NiMo0,01CA0,1ACh0,1	85,16	0,20	1,78	+	+
12 – NiMo0,01CA0,3ACh0,1	86,88	0,02	1,87	+	+

+ węgiel i tlen były obecne na widmie

Poznanie morfologii elektroosadzonych powłok umożliwiła obserwacja z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Mikrofotografie SEM przedstawiono na Rys. 38 – Rys. 41. Rys. 38. przedstawia powłoki otrzymane z kąpeli o wzrastającej ilości molibdenianu(VI) amonu w kąpeli: 1 – NiMo0,005 (Rys. 38a, b), 2 – NiMo0,01

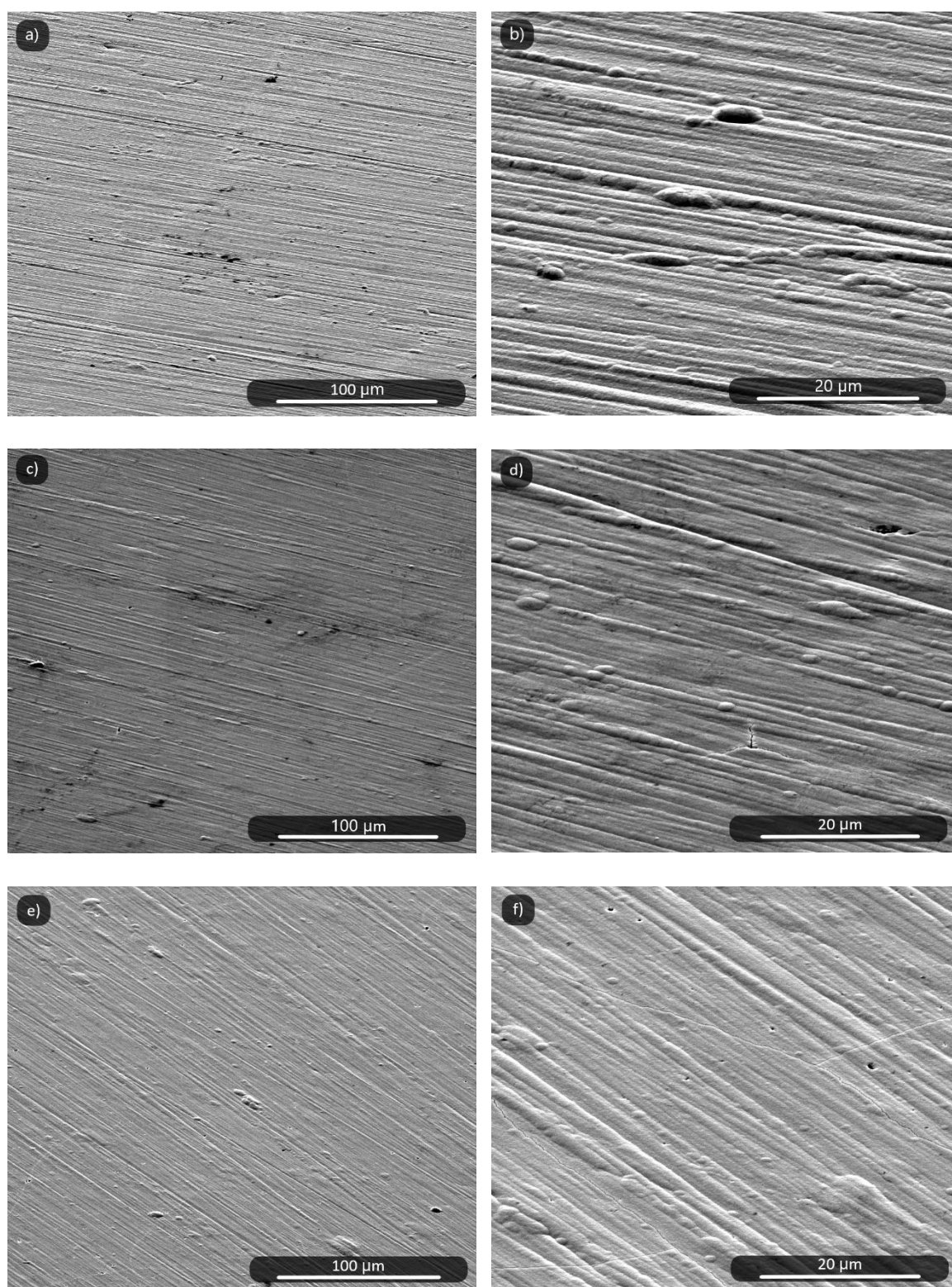
(Rys. 38c, d), 3 – NiMo<sub>0,02</sub> (Rys. 38e, f). Wymienione powłoki charakteryzowały się jednorodną, homogeniczną strukturą, w nielicznych miejscach występowały zgrubienia na powierzchni. W przypadku powłoki 2 – NiMo<sub>0,01</sub> (Rys. 38c, d) pojawiły się nieliczne spękania, o długości ok. 5  $\mu\text{m}$ . Więcej spękań występowało na powłoce 3 – NiMo<sub>0,02</sub> (Rys. 38e, f), tworzyły na powierzchni siatkę. Analiza EDS wykazała, że w powłokach wzrastała zawartość Mo: od ok. 2 %mas. dla 1 – NiMo<sub>0,005</sub> do ok. 4 %mas. dla 3 – NiMo<sub>0,02</sub>.

Powłoki osadzone z kąpeli o wzrastającym stężeniu kwasu cytrynowego przedstawiono na Rys. 39. Wszystkie powłoki cechowały się jednorodną strukturą. Była ona jednak bardziej rozbudowana, granularna niż w przypadku powłok otrzymanych z kąpeli bez dodatku kwasu cytrynowego (Rys. 38). Na powłokach nie zaobserwowano widocznych spękań (Rys. 39). Analiza EDS nie wykazała obecności Mo w powłokach otrzymanych z kąpeli z dodatkiem kwasu cytrynowego (4 – NiMo<sub>0,01</sub>CA<sub>0,1</sub> (Rys. 39a, b), 5 – NiMo<sub>0,01</sub>CA<sub>0,2</sub> (Rys. 39c, d), 6 – NiMo<sub>0,01</sub>CA<sub>0,3</sub> (Rys. 39e, f)).

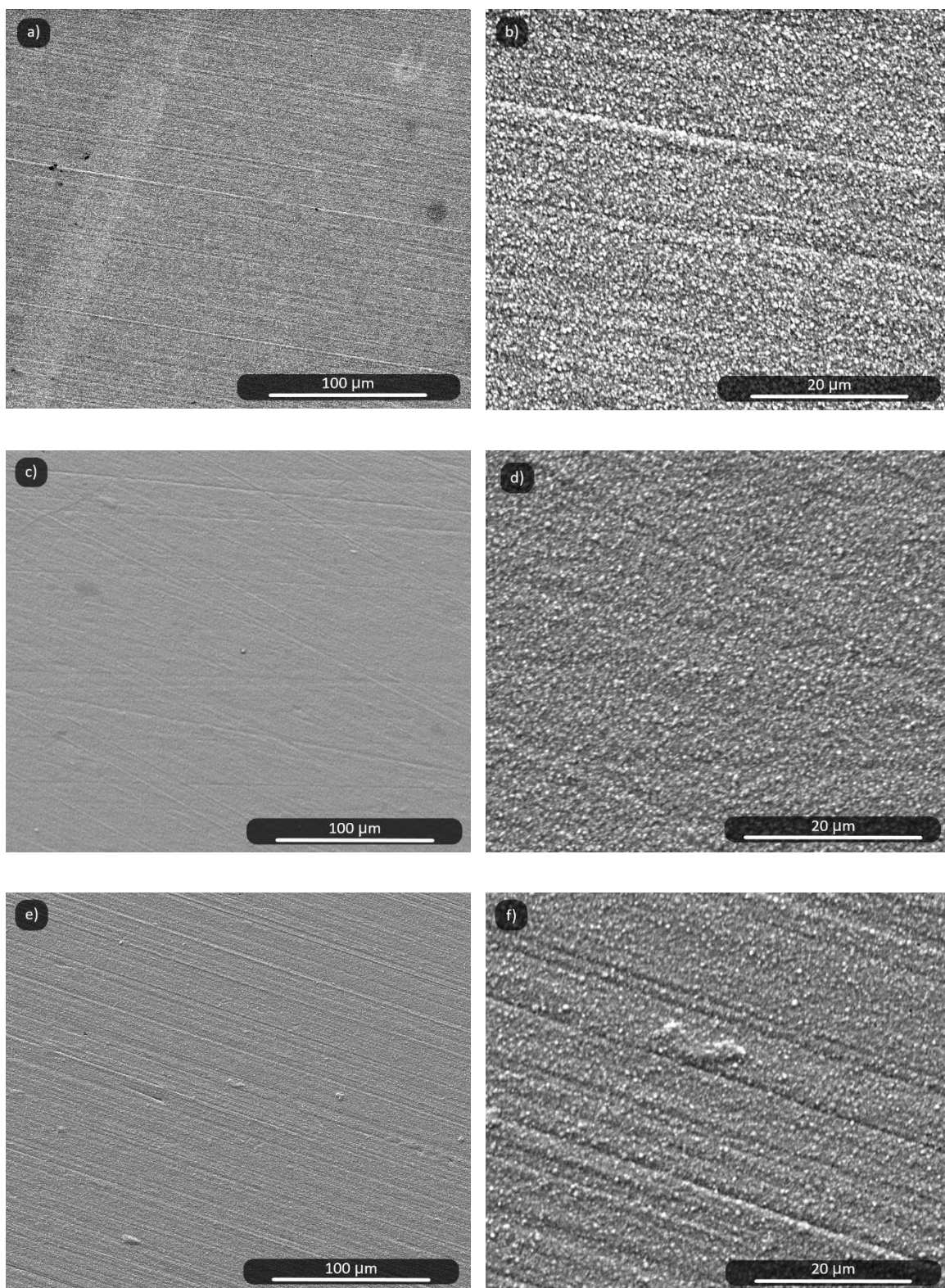
Wpływ dodatku do kąpeli chlorku amonu przedstawiono na Rys. 40. Charakterystyczną cechą powłok otrzymywanych z tych kąpeli jest gęsta siatka spękań, z wyjątkiem powłoki 9 – NiMo<sub>0,01</sub>ACh<sub>0,2</sub> (Rys. 40c, d). Spękania miały grubość ok. 1  $\mu\text{m}$ . Powłoki były ciągłe, jednak wraz ze wzrostem stężenia chlorku amonu w kąpeli pojawiało się na powierzchni powłok więcej kulistych zgrubień (Rys. 40). Analiza EDS wykazała, że: ze wzrostem zawartości chlorku amonu w kąpeli w otrzymywanych powłokach maleje zawartość Mo: z ok. 3,5 %mas. dla powłoki 8 – NiMo<sub>0,01</sub>ACh<sub>0,1</sub> do ok. 2%mas. dla powłoki 10 – NiMo<sub>0,01</sub>ACh<sub>0,3</sub>.

Powłoka 7 – NiMo<sub>0,02</sub>CA<sub>0,1</sub> charakteryzowała się jednorodną morfologią (Rys. 41), z pojedynczymi spękaniami. Zawartość Mo w powłoce określona techniką EDS wynosiła ok. 3 %mas. Powłoki z kąpeli zawierających w swoim składzie zarówno kwas cytrynowy jak i chlorek amonu (Rys. 41c-f) cechowały się strukturą granularną. Powłoki były ciągłe bez widocznych spękań. Analiza EDS wykazała niewielką zawartość Mo w wskazanych powłokach.

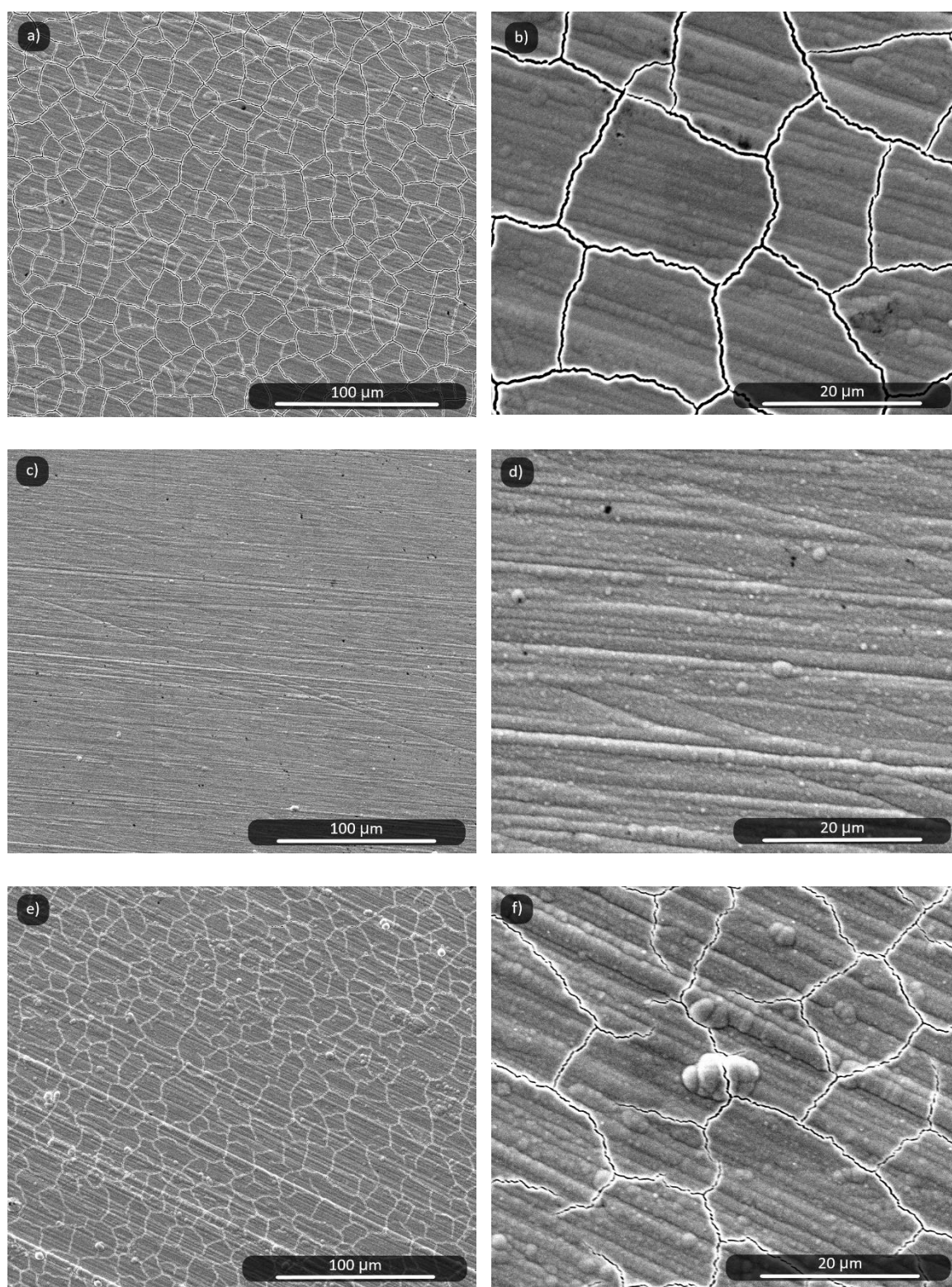




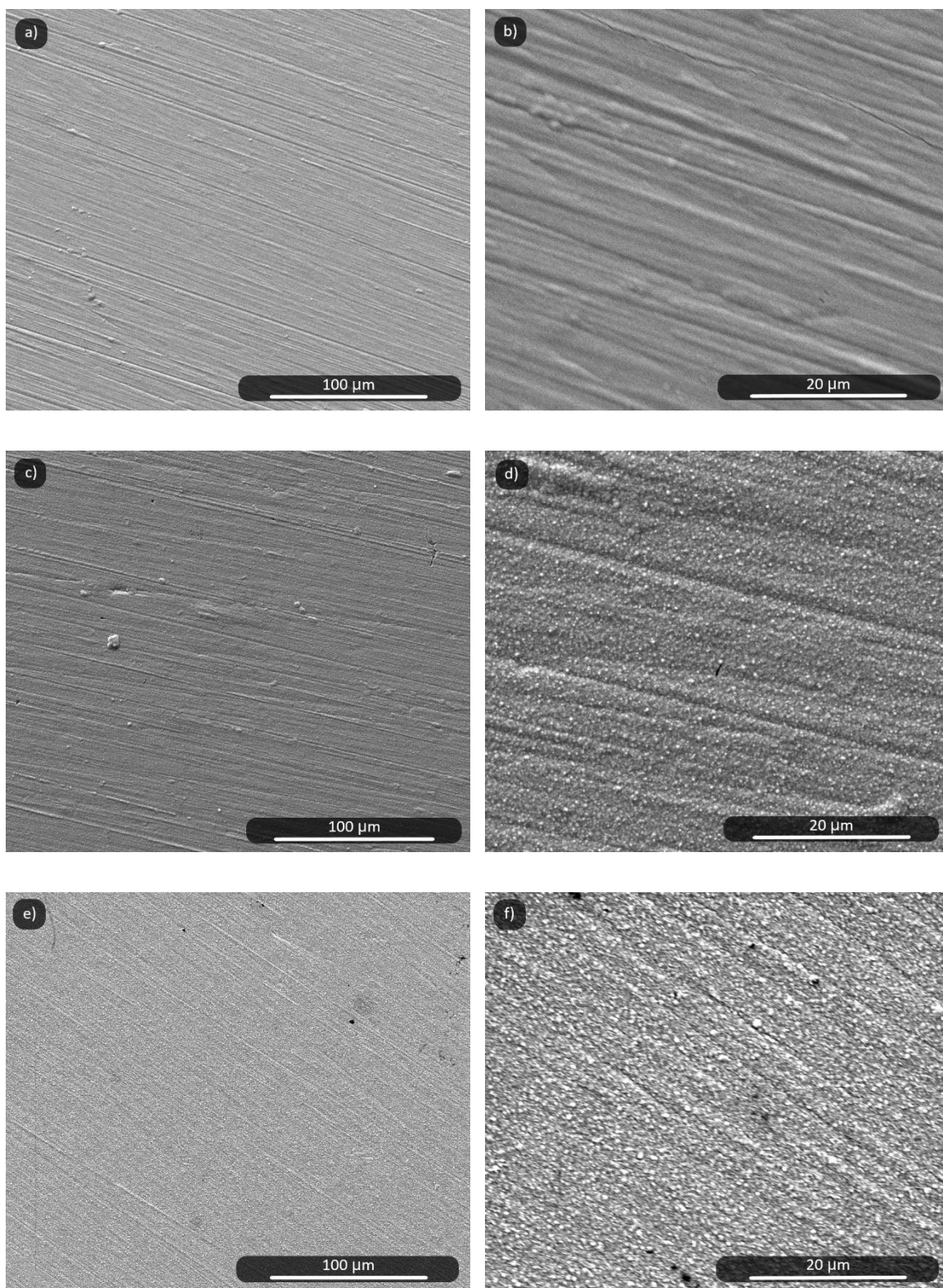
Rys. 38. Mikrofotografie SEM powłok elektroosadzonych przy potencjale  $-600$  mV vs. Ag, temp.  $60$  °C, w czasie 60 min, z kąpeli: 1 – NiMo0,005 (a, b), 2 – NiMo0,01 (c, d), 3 – NiMo0,02 (e, f).



Rys. 39. Mikrofotografie SEM powłok elektroosadzonych przy potencjale  $-600\text{ mV vs. Ag}$ , temp.  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , w czasie  $60\text{ min}$ , z kąpeli: 4 –  $\text{NiMo}_{0,01}\text{CA}_{0,1}$  (a, b), 5 –  $\text{NiMo}_{0,01}\text{CA}_{0,2}$  (c, d), 6 –  $\text{NiMo}_{0,01}\text{CA}_{0,3}$  (e, f).



Rys. 40. Mikrofotografie SEM powłok elektroosadzonych przy potencjale  $-600\text{ mV vs. Ag}$ , temp.  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , w czasie  $60\text{ min}$ , z kąpeli: 8 –  $\text{NiMo}_{0,01}\text{ACh}_{0,1}$  (a, b), 9 –  $\text{NiMo}_{0,01}\text{ACh}_{0,2}$  (c, d), 10 –  $\text{NiMo}_{0,01}\text{ACh}_{0,3}$  (e, f).

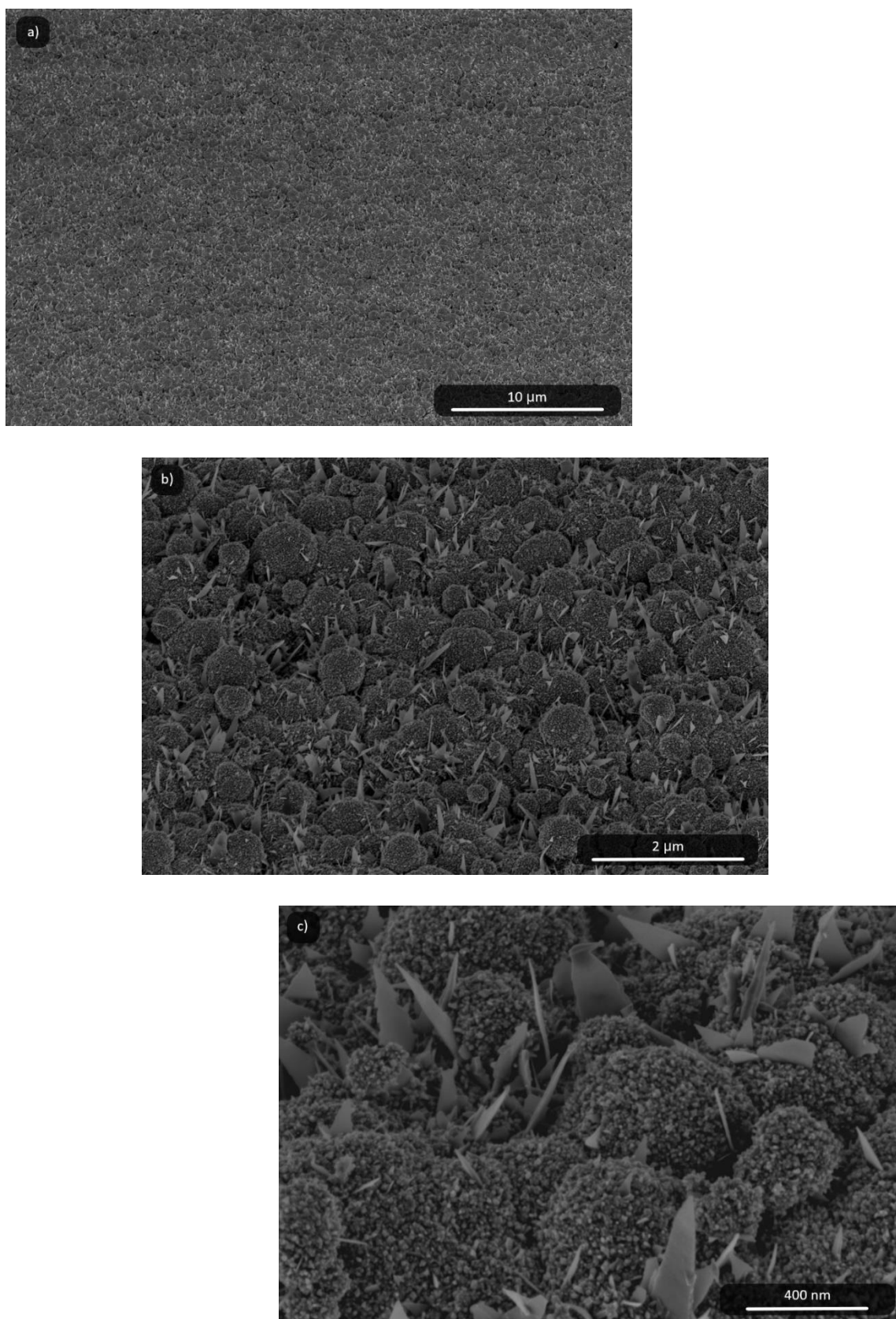


Rys. 41. Mikrofotografie SEM powłok elektroosadzonych przy potencjale  $-600\text{ mV vs. Ag}$ , temp.  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , w czasie  $60\text{ min}$ , z kąpeli: 7 – NiMo<sub>0,02</sub>CA<sub>0,1</sub> (a, b), 11 – NiMo<sub>0,01</sub>CA<sub>0,1</sub>ACh<sub>0,1</sub> (c, d), 12 – NiMo<sub>0,01</sub>CA<sub>0,3</sub>ACh<sub>0,1</sub> (e, f).

W celu lepszego i dokładniejszego zobrazowania morfologii powierzchni w nanoskali, wybrane powłoki poddano analizie z wykorzystaniem wysokorozdzielczego mikroskopu skaningowego (HR-SEM). Analizie poddano powłokę odniesienia 0 – Ni (Rys. 42) oraz powłoki Ni-Mo: 3 – NiMo<sub>0,02</sub> (Rys. 43), 7 – NiMo<sub>0,02</sub>CA<sub>0,1</sub> (Rys. 44). Powłoka niklowa (Rys. 42) charakteryzowała się granularną morfologią przeplataną ostrymi, płytkowymi wydzieleniami o nanometrycznych rozmiarach (ok. 100 nm średnicy i grubością rzędu pojedynczych nanometrów). Powierzchnia powłoki była silnie rozbudowana. Zarówno kuliste, wręcz pęcherzykowate formy, jak i ostro zakończone wydzielenia silnie rozbudowują powierzchnię właściwą powłoki. Otrzymana morfologia jest charakterystyczna dla powłok niklowych otrzymywanych z kąpieli na bazie rozpuszczalników eutektycznych takich jak: ChCl:EG i ChCl:PG [134].

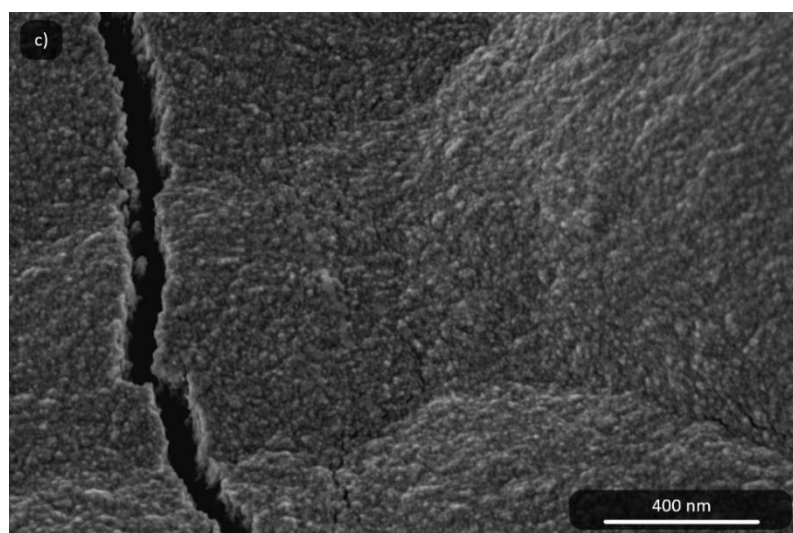
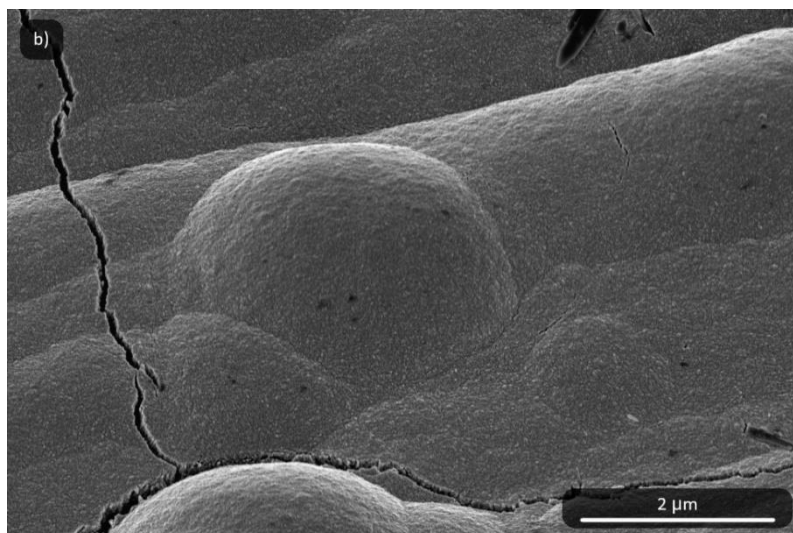
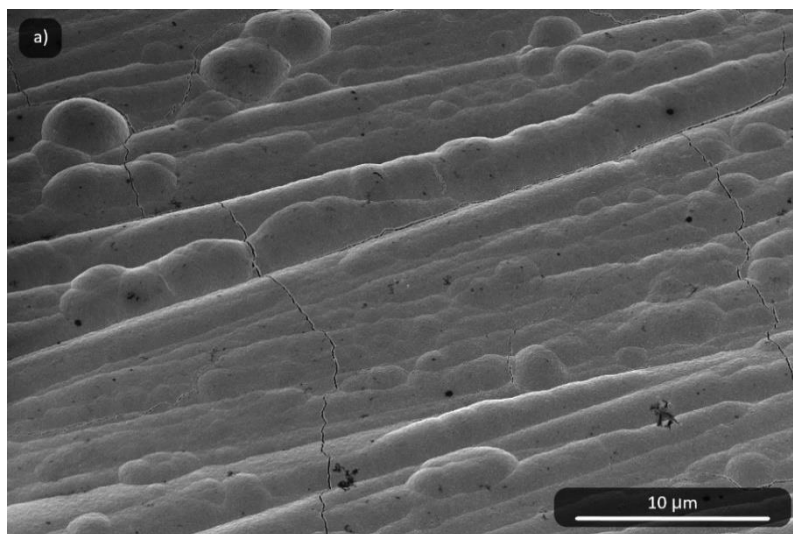
Powłoki stopowe Ni-Mo (Rys. 43, Rys. 44) charakteryzowały się odmienną morfologią od powłoki odniesienia Ni (Rys. 42). Morfologia powłok stopowych Ni-Mo była gładsza, mniej rozbudowana. W przypadku powłoki 3 – NiMo<sub>0,02</sub> (Rys. 43) na powierzchni występowały dość liczne kuliste zgrubienia powłoki oraz widoczne były spękania o średnicy ok. 40 nm. Na największych przybliżeniach (Rys. 43c) powierzchnia ciągła powłoki była chropowata, jest to pozytywne zjawisko zwiększające powierzchnię, na której może zachodzić reakcja. Powłoka 7 – NiMo<sub>0,02</sub>CA<sub>0,1</sub> (Rys. 44) charakteryzowała się gładszą morfologią niż powłoka 3 – NiMo<sub>0,02</sub> (Rys. 43). Na badanej powierzchni (Rys. 44a) występowały mniejsze i mniej liczne kuliste zgrubienia. Za to powłoka była silniej spękana, widoczne spękania miały średnicę 5 – 7-krotnie większą (ok. 200 – 300 nm) niż w przypadku powłoki osadzonej z kąpieli bez dodatku kwasu cytrynowego. W największym przybliżeniu (Rys. 44c) również widoczna była znacząca chropowatość badanej powłoki.

Obecne w powłokach spękania zwiększają powierzchnię, na której zachodzi reakcja wydzielania wodoru. Silne rozbudowanie powierzchni jest również istotnym parametrem w przypadku wykorzystania powłok jako materiałów elektrodowych. W połączeniu z wysoką wewnętrzną aktywnością katalityczną oraz znaczną odpornością w środowisku wydzielania wodoru jest kluczem do otrzymania wysoce efektywnego materiału elektrokatalitycznego.



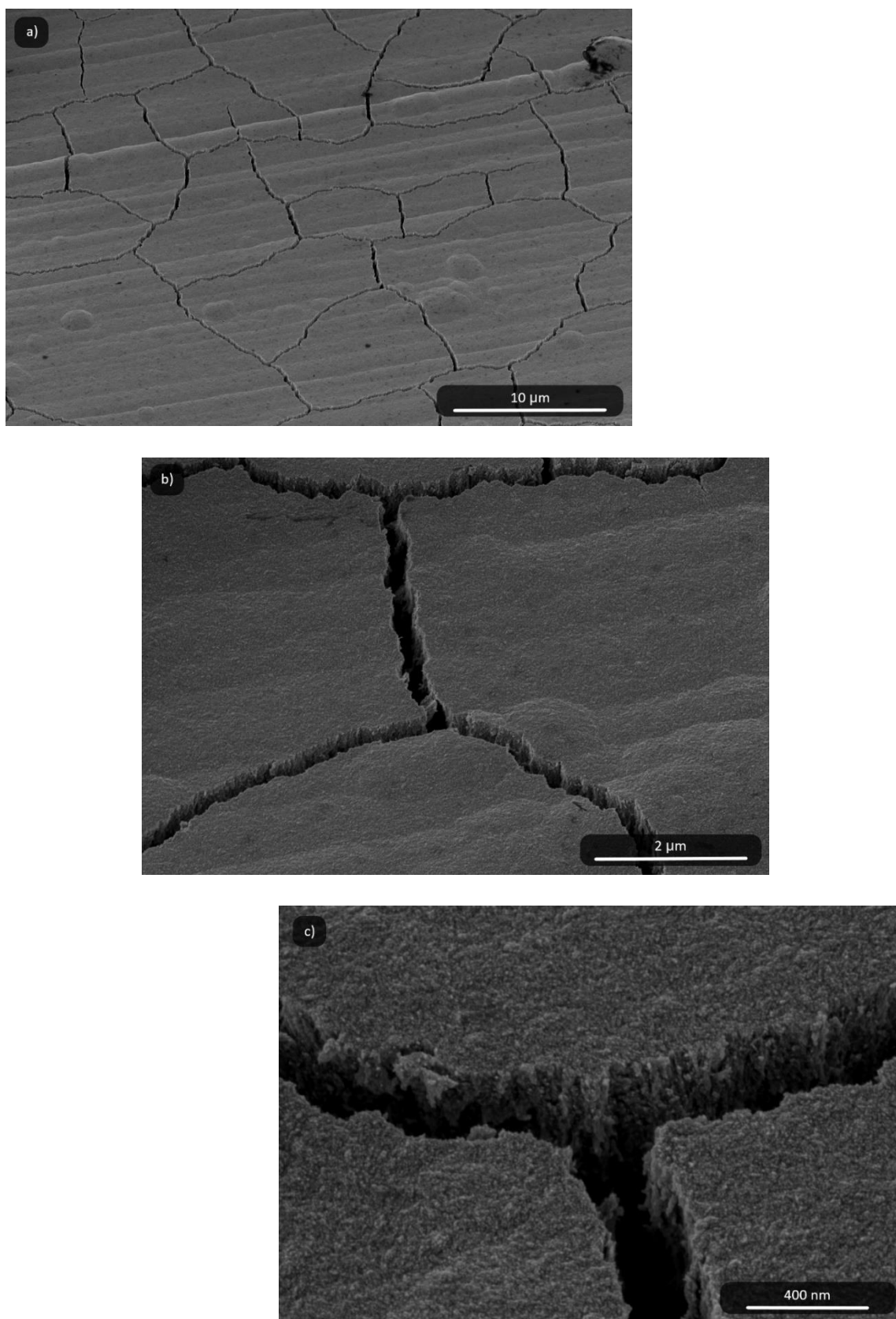
Rys. 42. Mikrofotografie HR-SEM powłoki 0 - Ni elektroosadzonej przy potencjale  $-600$  mV vs. Ag, temp.  $60$  °C, w czasie 1 h.

Wykorzystanie rozpuszczalników eutektycznych do elektroosadzania powłok stopowych Ni-Mo jako materiałów aktywnych elektrokatalitycznie w procesie wydzielenia wodoru z roztworów alkalicznych



Rys. 43. Mikrofotografie HR-SEM powłoki 3 – NiMo<sub>0,02</sub> elektroosadzonej przy potencjale  $-600$  mV vs. Ag, temp.  $60$  °C, w czasie  $1$  h.

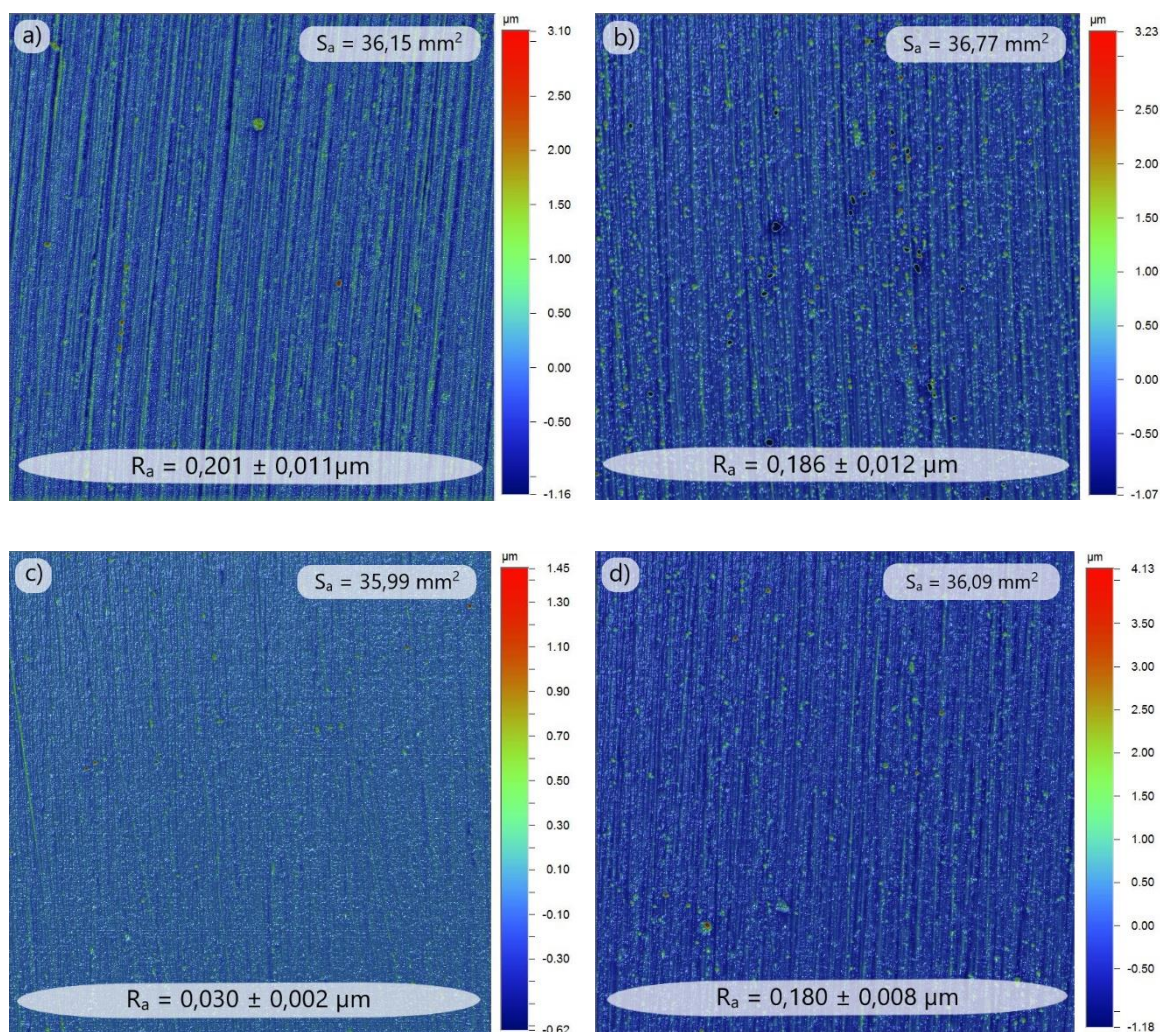
Wykorzystanie rozpuszczalników eutektycznych do elektroosadzania powłok stopowych Ni-Mo jako materiałów aktywnych elektrokatalitycznie w procesie wydzielenia wodoru z roztworów alkalicznych



Rys. 44. Mikrofotografie HR-SEM powłoki 7 – NiMo<sub>0,02CA0,1</sub> elektroosadzonej przy potencjale  $-600$  mV vs. Ag, temp.  $60$  °C, w czasie 1 h.

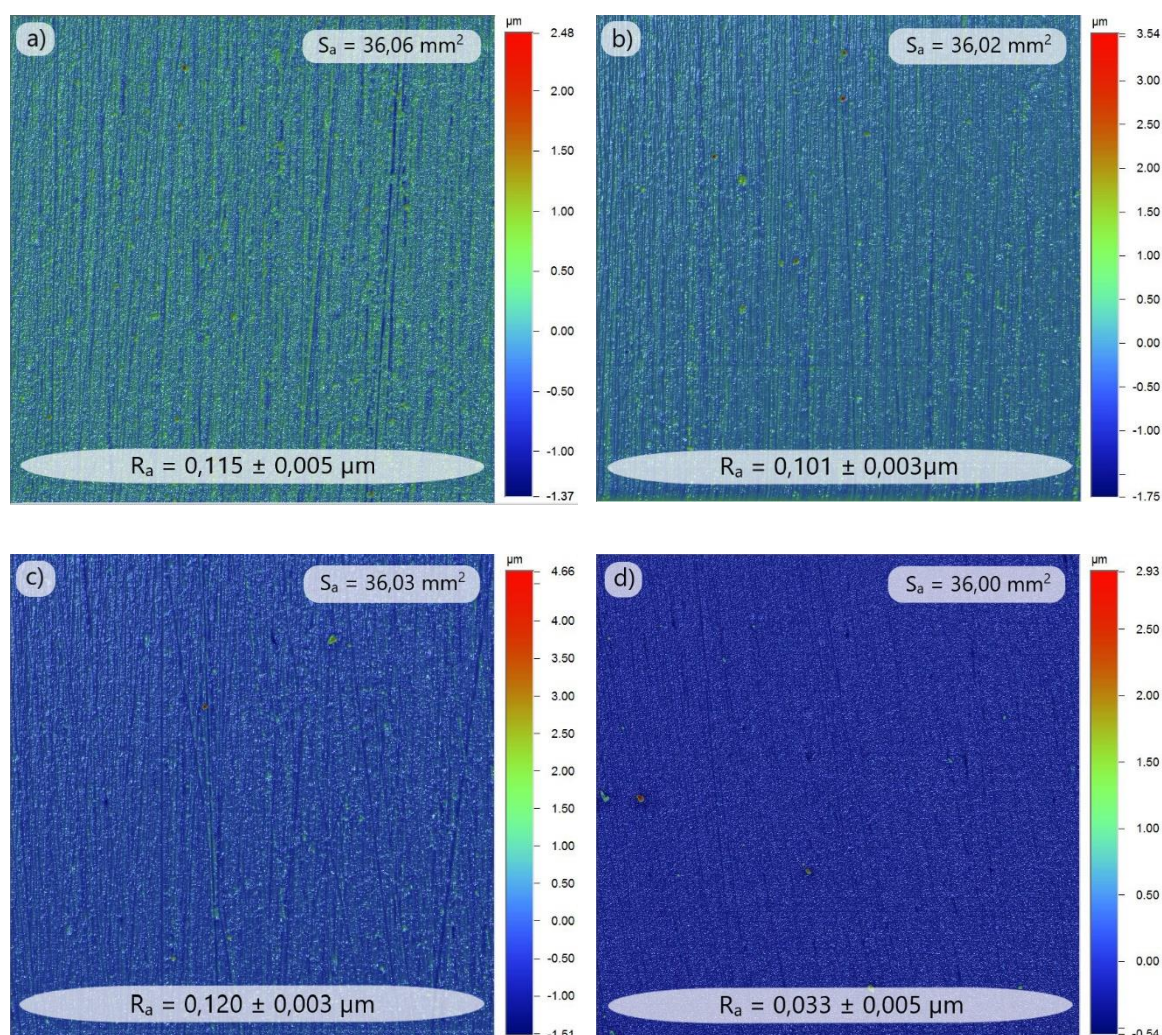


Analizę topograficzną wykonano wykorzystując profilometr stykowy. Na podstawie otrzymanych map 3D wyznaczono współczynnik  $R_a$  jako parametr charakteryzujący liczbowo chropowatość powierzchni.  $R_a$  jest to średnie odchylenie arytmetyczne rzędnych profilu [197]. Zarejestrowane mapy 3D wraz z wartościami parametru  $R_a$  oraz z powierzchnią właściwą ( $S_a$ , ang. *surface area*) przedstawia Rys. 45 i Rys. 46. Podłoże miedziane po szlifowaniu na papierze ściernym #2500 miało współczynnik  $R_a$  równy  $0,117 \pm 0,004 \mu\text{m}$ . Wartość ta odpowiada klasie chropowatości 10 oraz rodzajowi obróbki: docieranie [198]. Wizualnie wszystkie badane powłoki były jednorodne. W przypadku powłoki odniesienia 0 – Ni widoczne są zgrubienia na wznórzach powstałych w trakcie szlifowania (Rys. 45a). Powłoki Ni-Mo (Rys. 45b-d) charakteryzowały się bardziej ziarnistą morfologią, kuliste zgrubienia są losowo rozmieszczone na powierzchni.



Rys. 45. Mapy topograficzne powłok Ni-Mo osadzonych na podłożu miedzianym: 0 – Ni (a), 1 – NiMo0,005 (b), 2 – NiMo0,01 (c), 3 – NiMo0,02 (d).

Powłoki otrzymywane z kąpeli z dodatkiem kwasu cytrynowego, w szczególności 4 – NiMo0,01CA0,1 (Rys. 46a) charakteryzowała się dość granulowaną strukturą, odpowiadało to morfologii zarejestrowanej na SEM (Rys. 39a,b). Natomiast powłoka 7 – NiMo0,02CA0,1 była już mniej ziarnista (Rys. 46b). Powłoka 8 – NiMo0,01ACh0,1 (Rys. 46c) cechowała się mniejszą ziarnistością, ale bardziej widoczne były wgłębienia. Jedną z najbardziej jednorodnych powłok była powłoka 11 – NiMo0,01CA0,1ACh0,1 (Rys. 46d), jednak widoczne były pojedyncze niewielkie zgrubienia.

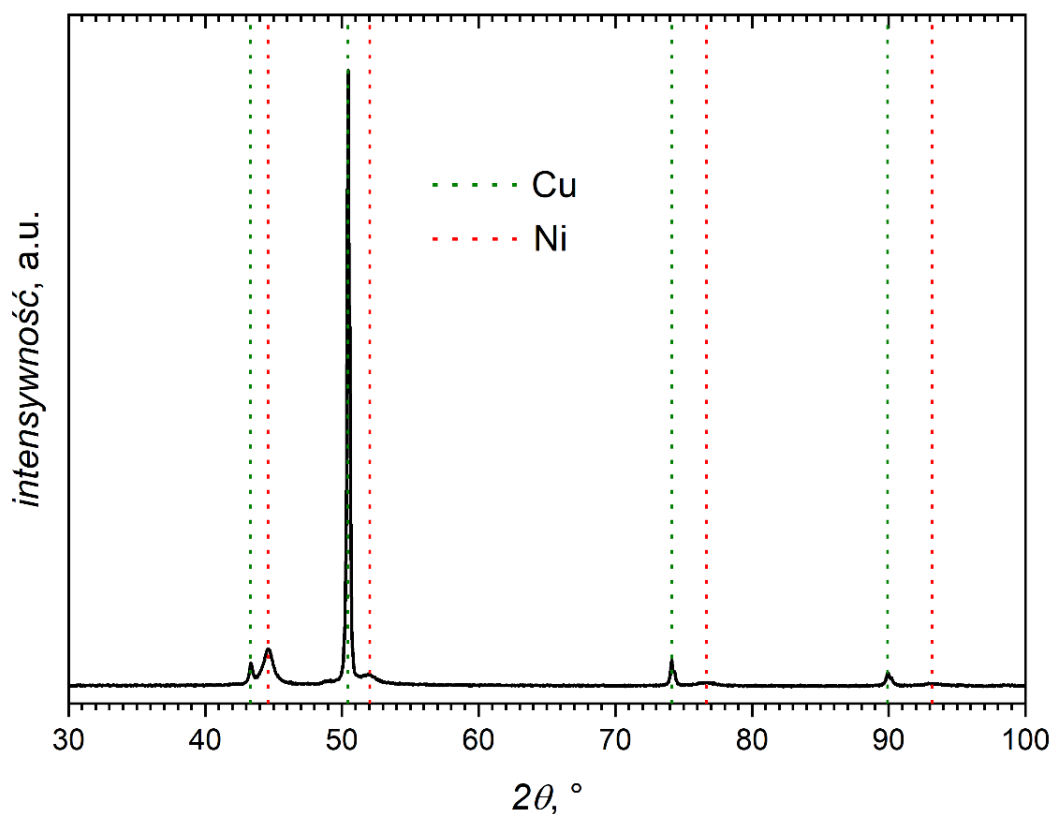


Rys. 46. Mapy topograficzne powłok Ni-Mo osadzonych na podłożu miedzianym: 4 – NiMo0,01CA0,1 (a), 7 – NiMo0,02CA0,1 (b), 8 – NiMo0,01ACh0,1 (c), 11 – NiMo0,01CA0,1ACh0,1 (d).

Wszystkie powłoki były do siebie zbliżone pod względem topografii powierzchni. Niewielki wzrost chropowatości, wyrażonej współczynnikiem  $R_a$  w stosunku do podłoża miedzianego zaobserwowano dla powłok: 0 – Ni (Rys. 45a), 1 – NiMo0,005 (Rys. 45b), 3 – NiMo0,02 (Rys. 45d). Obniżenie parametru  $R_a$  w stosunku do podłoża wystąpiło dla powłok:

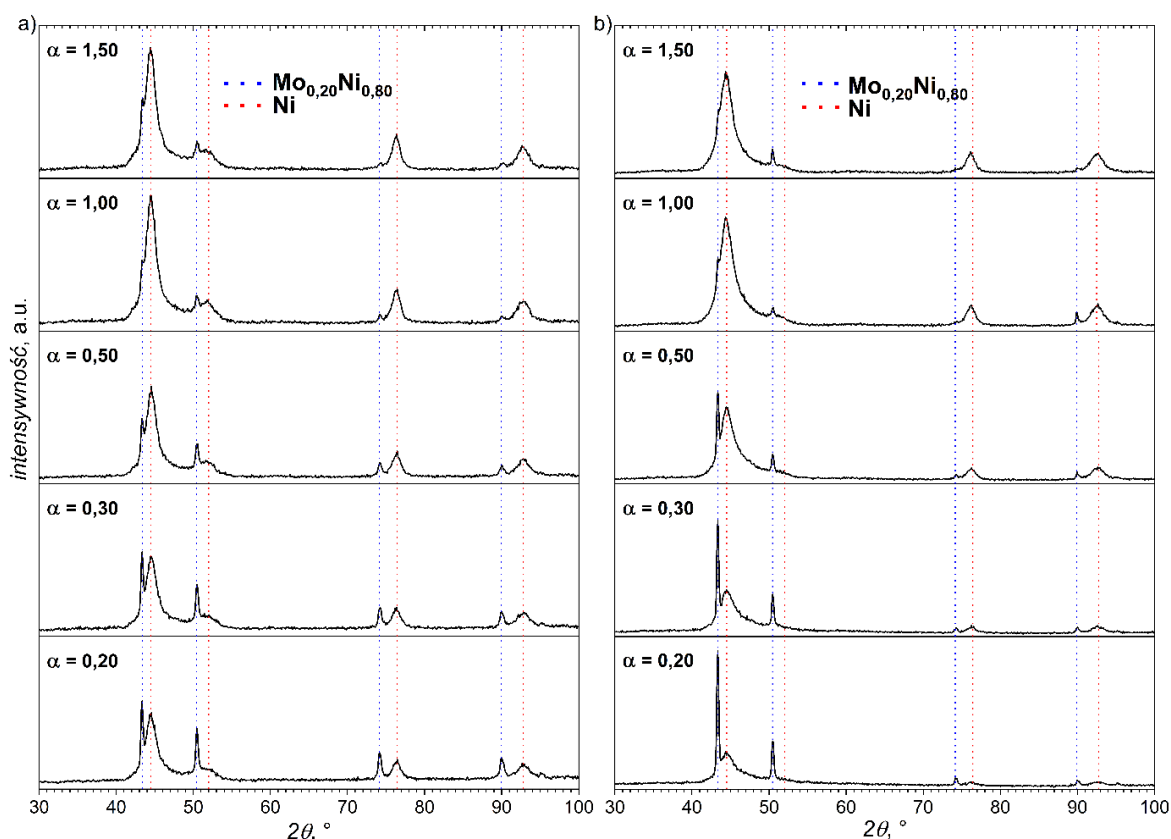
2 – NiMo0,01 (Rys. 45b) oraz 11 – NiMo0,01CA0,1ACh0,1 (Rys. 46d). Niewielkie odchylenia standardowe od mierzonych wartości  $Ra$  świadczą o dość wysokiej jednorodności otrzymywanych powłok. Na podstawie pomiaru 3D na powierzchni  $1 \text{ mm}^2$  wyznaczono również powierzchnię właściwą ( $S_a$ , ang. *surface area*) badanych powłok. Dla podłoża Cu wyniosła ona  $36,02 \text{ mm}^2$ , natomiast dla pozostałych powłok wartość zaznaczono na Rys. 45 oraz Rys. 46. Widoczne jest zmniejszenie  $S_a$  dla powłok o najmniejszej chropowatości 2 – NiMo0,01 (Rys. 45c) i 11 – NiMo0,01CA0,1ACh0,1 (Rys. 46d). Największy wzrost zaobserwowano dla powłok: 1 – NiMo0,005 (Rys. 45b) oraz 0 – Ni (Rys. 45a).

Poznanie składu fazowego powłok umożliwiła technika XRD. Zarejestrowany dyfraktogram dla powłoki niklowej przedstawia Rys. 47. Widoczne były na nim dwa główne piki pochodzące od fazy FCC niklu i odpowiadające płaszczyznom (1 1 1) oraz (2 0 0), odpowiednio przy  $2\theta = 44,45$  i  $51,79^\circ$ . Intensywność zarejestrowanych pików była niewielka. Piki były poszerzone. Mogło to być spowodowane nanokrystaliczną strukturą oraz niewielką grubością powłoki. W związku z tym widoczne były intensywne piki pochodzące od miedzianego podłoża.



Rys. 47. Dyfraktogram powłoki niklowej 0 – Ni.

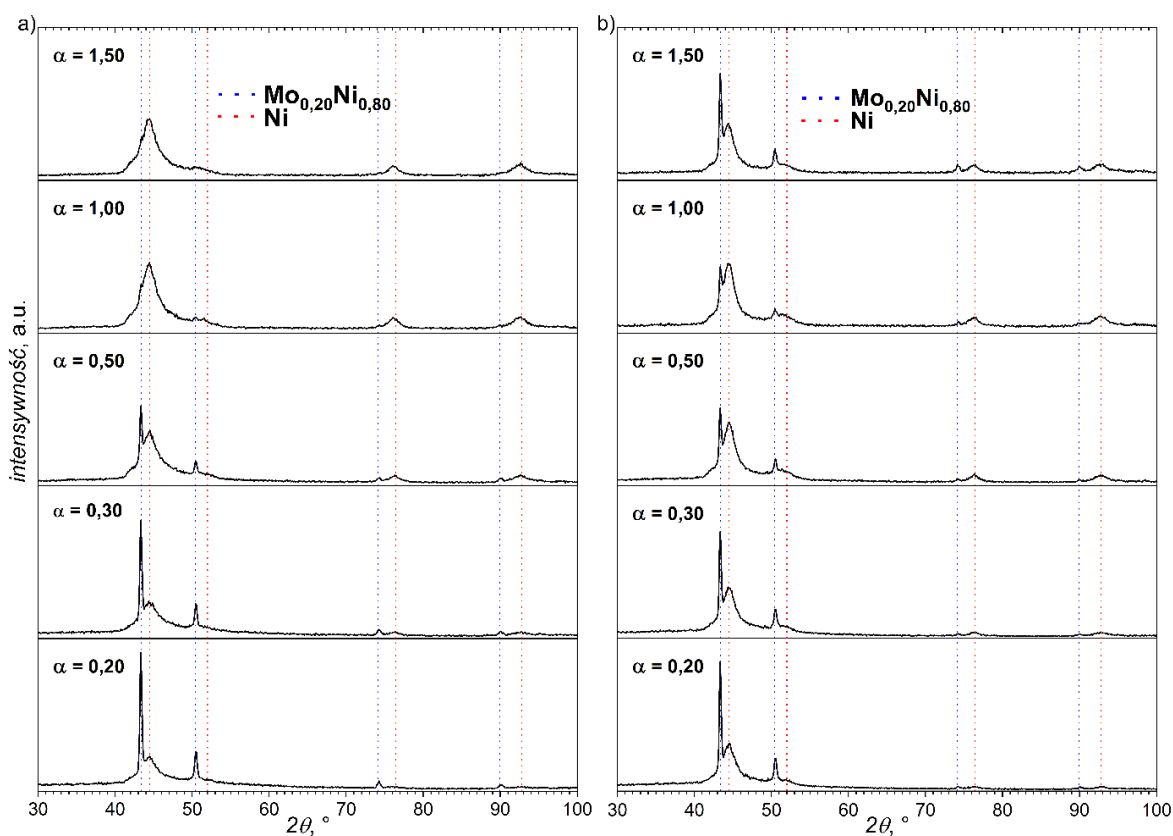
Z racji niewielkiej grubości otrzymywanych powłok zdecydowano wykorzystać do określenia składu fazowego wybranych powłok Ni-Mo technikę GIXD, dedykowaną do analizy cienkich warstw, umożliwiającą określenie składu fazowego na różnych głębokościach materiału, w zależności od zastosowanego kąta padania wiązki. Dyfraktogramy zarejestrowano dla pięciu kątów padania wiązki ( $\alpha = 0,20 / 0,30 / 0,50 / 1,00 / 1,50$ ). Dyfraktogramy powłok Ni-Mo przedstawiono na: Rys. 48 – Rys. 50.



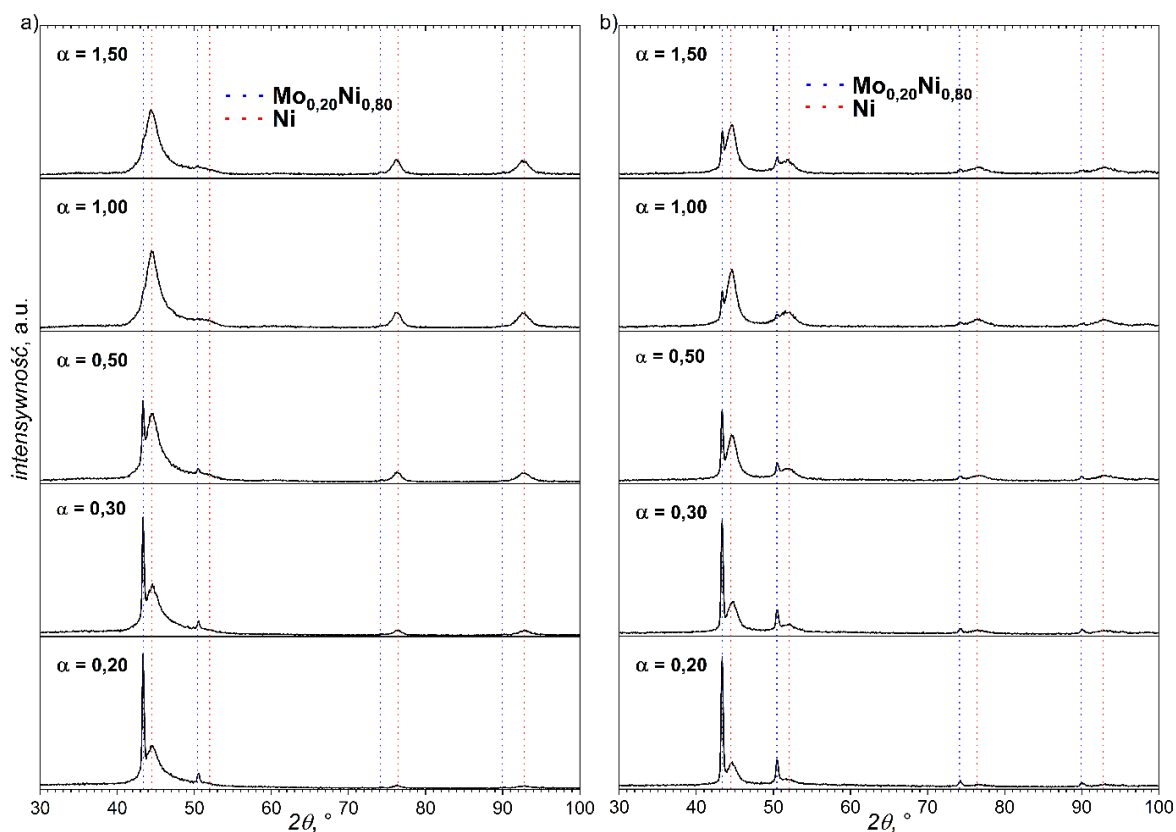
Rys. 48. Dyfraktogramy otrzymane techniką GIXD powłok: 1 –  $\text{NiMo}_{0,005}$  (a) oraz 2 –  $\text{NiMo}_{0,01}$  (b).

Wykorzystanie różnych kątów padania wiązki umożliwiło uzyskanie dyfraktogramów z różnych głębokości powłoki. Sygnał odebrany przy najmniejszym kącie padania wiązki odpowiadał najbardziej zewnętrznej warstwie powłoki. Dla wszystkich badanych powłok określono, że piki występujące na dyfraktogramach pochodzą od Ni oraz od najprawdopodobniej związku międzymetalicznego  $\text{Mo}_{0,20}\text{Ni}_{0,80}$  (piki oznaczono liniami przerywanymi na Rys. 48, Rys. 49, Rys. 50). Jak w przypadku powłoki odniesienia również dla powłok Ni-Mo widoczne były piki charakterystyczne dla fazy FCC Ni, odpowiadające płaszczyznom (1 1 1) oraz (2 0 0). Wszystkie zbadane powłoki charakteryzowały się gradientowością składu fazowego. Zaobserwowano stopniowe zmniejszanie się pików

pochodzących od fazy  $\text{Mo}_{0,20}\text{Ni}_{0,80}$  ( $2\theta = 43,35^\circ / 50,45^\circ / 74,15^\circ / 89,95^\circ$ ) w miarę wraz z rejestrowaniem sygnału z głębszych warstw powłoki (przy większym kącie  $\alpha$ ). Wyjątkiem była powłoka 7 –  $\text{NiMo}_{0,02}\text{CA}_{0,1}$ , gdzie na dyfraktogramie zarejestrowanym przy kącie  $\alpha = 1,50$  widoczne było wzmocnienie pików od  $\text{Mo}_{0,20}\text{Ni}_{0,80}$ , najlepiej widoczne przy  $2\theta = 43,35^\circ$  (Rys. 49b). Najprawdopodobniej wzmocnienie sygnału pochodziło od podłoża miedzianego. Jednak nie można wykluczyć zwiększonej obecności fazy  $\text{Mo}_{0,20}\text{Ni}_{0,80}$  w dolnych warstwach powłoki. Najintensywniejszym pikiem pochodzącym od podłoża miedzianego był pik przy  $50,3^\circ$ , a w zarejestrowanym widmie wskazany pik nie dominował w takim stopniu jak w przypadku powłoki odniesienia. Piki pochodzące od niklu, tak jak w przypadku powłoki odniesienia były poszerzone, może to świadczyć o nanokrystalicznej strukturze niklu.

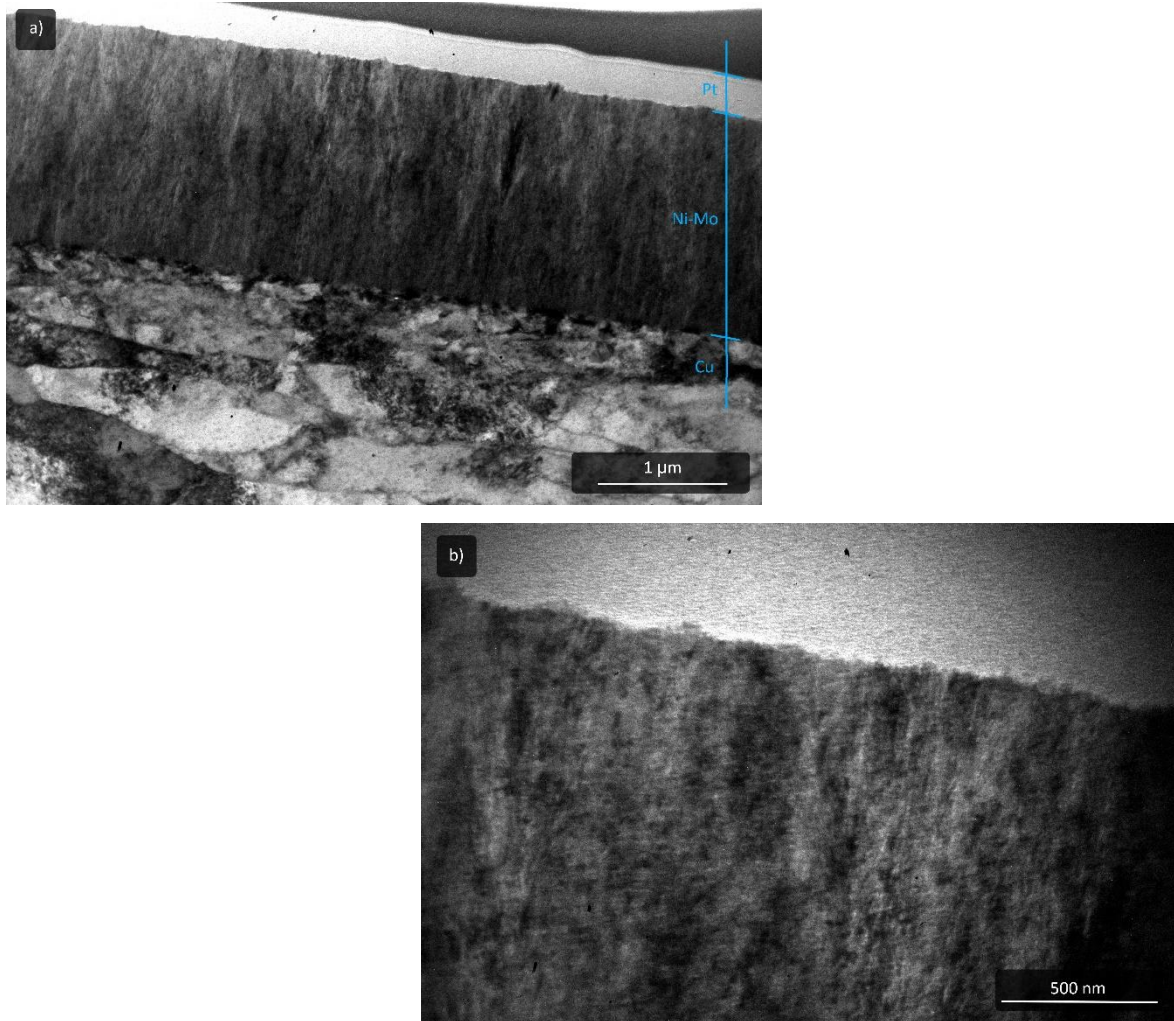


Rys. 49. Dyfraktogramy otrzymane techniką GIXD powłok: 3 –  $\text{NiMo}_{0,02}$  (a) oraz 7 –  $\text{NiMo}_{0,02}\text{CA}_{0,1}$  (b).



Rys. 50. Dyfraktogramy otrzymane techniką GIXD powłok: 8 – NiMo<sub>0,01</sub>ACH<sub>0,1</sub> (a) oraz 11 – NiMo<sub>0,01</sub>CA<sub>0,1</sub>ACH<sub>0,1</sub> (b).

Do analizy TEM wybrano jako reprezentatywną powłokę: 7 – NiMo<sub>0,02</sub>CA<sub>0,1</sub>. Wykazano, że grubość tej powłoki wynosiła ok. 1,6 μm (Rys. 51). Powłoka w całym przekroju była równomierna. Otrzymana powłoka w przekroju charakteryzowała się jednorodną strukturą. Strukturę badanej powłoki można było określić jako nanokrystaliczną, o wrzecionowatych kryształach (Rys. 51b). Niestety ograniczenia aparaturowe uniemożliwiły określenie dokładnej struktury krystalicznej. Podobne powłoki Ni-Mo otrzymane z kąpeli na bazie DES – ChCl:PG + 0,2 mol·dm<sup>-3</sup> NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O + 0,01 mol·dm<sup>-3</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O charakteryzowały się krystalitami wielkości nieprzekraczającej 10 nm. Dyfrakcja SAED wykazała występowanie fazy sześciennej (grupa przestrzenna Fm-3m) [147].



Rys. 51. Mikrofotografie TEM powłoki 7 – NiMo<sub>0,02</sub>CA<sub>0,1</sub> elektroosadzanej przy potencjale  $-0,6$  V, w czasie 60 min.

Wydzielanie wodoru w procesie elektrolizy wodnych roztworów jest reakcją zachodzącą na powierzchni materiału elektrodowego. To właśnie powierzchnia elektrody odpowiada za szybkość reakcji zachodzących na jej powierzchni. W celu poznania w jakim stopniu zmiany zachodzące na powierzchni elektrody wpływały na szybkość reakcji HER podczas trwania kolejnych cykli CV wykonano analizy składu chemicznego powierzchni metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS).

Do analiz wybrano reprezentatywną powłokę 7 – NiMo<sub>0,02</sub>CA<sub>0,1</sub> (Rys. 24a), ponieważ odznaczała się największymi rejestrowanymi gęstościami prądu podczas kolejnych cykli CV. Wykonano serię analiz powierzchni tej powłoki: w stanie „surowym”, czyli bezpośrednio po procesie osadzania oraz po 25. i 100. cyklu polaryzacji. Procentowe

zawartości poszczególnych pierwiastków w stanie „jak otrzymano” (tzn. bez trawienia  $Ar^+$ ) przedstawia Tabela 10.

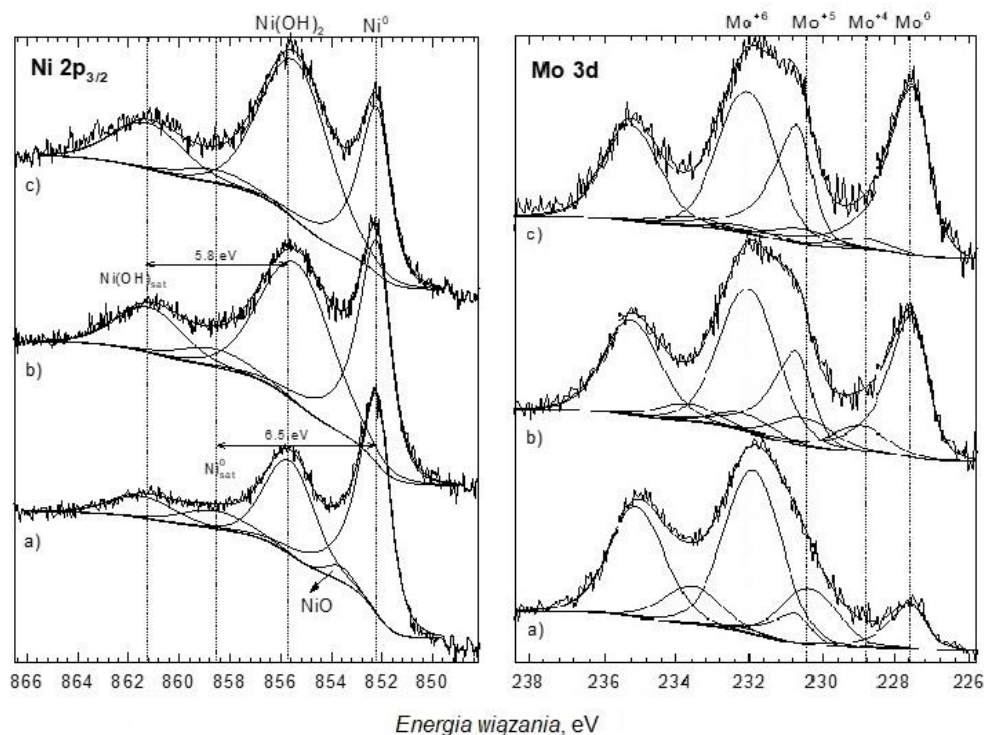
*Tabela 10. Skład powierzchni (%at.) powłoki 7 – NiMo0,02CA0,1 w stanie „surowa” oraz po 25 i 100 cyklach polaryzacji metodą woltamperometrii cyklicznej w 1 mol·dm<sup>-3</sup> roztworze KOH oraz stosunki atomowe Ni:Mo przed i po dwóch trawieniach  $Ar^+$ .*

7 – NiMo0,02CA0,1:	„surowa”	po 25. cyklach CV	po 100. cyklach CV
Ni 2p <sub>3/2</sub>	13,0	23,7	22,5
Mo 3d	5,0	1,9	1,5
C 1s	46,7	28,3	29,5
O 1s	35,4	46,1	46,6
Mo:Ni	0,38	0,08	0,07
Mo:Ni + $Ar^+$	0,17	0,07	0,07
Mo:Ni + 2· $Ar^+$	0,12	0,05	0,05

Powierzchnia wszystkich powłok w stanie „jak otrzymano” pokryta była warstwą zanieczyszczeń powstałą poprzez adsorpcję węgla z powietrza, który powszechnie tworzy wiązania takie jak: C=O, C-O, -C/CH oraz -COOH. Przykładowo dla powłoki w stanie „surowym” zawartość węgla powierzchniowego była na poziomie ok. 50 %at., natomiast już po 1 min łagodnego trawienia  $Ar^+$  zawartość węgla spadła do 20 %at., a po dwóch trawieniach aż do 4 %at. Warstwa zaadsorbowanego węgla jest najczęściej pojawiającym się zanieczyszczeniem w kontakcie z powietrzem i jej grubość nie przekracza 1 nm (obliczono z wykorzystaniem: QUASES-Tougaard Software for Quantitative XPS/AES of Surface Nano-structures, Part1- QUASES-Analyze. Ver. 6.02, [www.quases.com](http://www.quases.com)).

Widma fotoelektronów Ni 2p oraz Mo 3d wraz z dekonwolucjami i zaznaczonymi składowymi przedstawiono na Rys. 52. Cechą charakterystyczną obu obszarów spektralnych jest obecność składowej metalicznej, zarówno  $Mo^0$  jak i  $Ni^0$ .





Rys. 52. Widma XPS  $Ni\ 2p_{3/2}$  oraz  $Mo\ 3d$  dla powłoki 7 –  $NiMo_{0,02}CA_{0,1}$  zarejestrowane dla powłoki „surowej” (a) oraz po 25 (b) i 100 (c) cyklach polaryzacji techniką CV w  $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  roztworze KOH.

Udziały procentowe poszczególnych form pierwiastków wchodzących w skład powłoki, zostały wyznaczone na podstawie dekonwolucji widm  $Ni\ 2p$  oraz  $Mo\ 3d$  i zestawia je Tabela 11. Powłoka 7 –  $NiMo_{0,02}CA_{0,1}$  w stanie surowym charakteryzowała się silnie utlenioną powierzchnią (zawartość tlenu wynosiła 35,4 %at., Tabela 10). Tlen tworzy wiązania zarówno z metalami powłoki – Ni i Mo, jak i z węglem. Powstające na powierzchni elektrody tlenki Ni i Mo są najczęściej tlenkami powierzchniowymi, a ich obecność przypisuje się kontaktowi powierzchni elektrody z powietrzem. Ich obecność na powierzchni elektrody wpływa istotnie na proces przenoszenia elektronów na granicy faz elektroda-roztwór, a tym samym na właściwości elektrokatalityczne materiału [173], [199], [200]. Całkowita ilość Ni na powierzchni wynosiła 13 at.%. Dekonwolucja widma  $Ni\ 2p_{3/2}$  (Rys. 52) ukazała, że Ni występował głównie w trzech formach: metalicznej  $Ni^0$ , oraz utlenionych:  $NiO$  i  $Ni(OH)_2$  z czego forma  $Ni(OH)_2$  przeważa. Zawartość molibdenu na powierzchni wynosiła 5,0 %at., z kolei stosunek Mo:Ni (Tabela 10) na powierzchni wynosił 0,38, a po pierwszym trawieniu jonami  $Ar^+$  stosunek tych pierwiastków zmalał do 0,17, a po drugim do 0,12. Ten trend może świadczyć o wzbogaceniu powierzchni powłoki w molibden, a tym samym albo o jej silnej gradientowości, albo o łatwiejszym utlenianiu się Mo. Dekonwolucja widma  $Mo\ 3d$  pozwoliła oszacować, że molibden

na powierzchni próbki NiMo<sub>0,02</sub>CA<sub>0,1</sub> przeważał na +4 stopniu utlenienia (62,4 %at.) oraz na +6 (21,5 %at.), a zawartość molibdenu metalicznego wynosiła 13,7 %at. (Tabela 11).

Tabela 11. Procentowe udziały poszczególnych form Ni i Mo obecnych na powierzchni badanych powłok obliczone na podstawie dekonwolucji widm Ni 2p i Mo3d.

7 – NiMo <sub>0,02</sub> CA <sub>0,1</sub> :	„surowa”	po 25. cyklach CV	po 100. cyklach CV
Ni <sup>0</sup>	59,1	44,6	33,4
Ni(OH) <sub>2</sub>	38,2	55,4	66,6
NiO	2,7	0,0	0,0
Mo <sup>0</sup>	13,0	38,0	45,2
MoO <sub>2</sub>	1,4	6,7	3,4
Mo <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	22,0	8,8	5,1
MoO <sub>3</sub>	63,4	46,5	46,3

Po kolejnych cyklach CV ilość metalicznego Ni na powierzchni elektrody zmalała (Tabela 11), a wzrosła ilość formy Ni(OH)<sub>2</sub>. Podobny wzrost zaobserwowała A. Laszczyńska i in. [173]. Z literatury wiadomo, że α-Ni(OH)<sub>2</sub> może powstawać przy potencjałach 0,1 V – 0,2 V vs. RHE [173], [201], [202]. Były to potencjały wchodzące w zakres pomiaru CV w tej pracy (Rys. 24a). Można zatem wnioskować, że w trakcie kolejnych cykli polaryzacji powierzchnia niklu może utleniać się do Ni(OH)<sub>2</sub>. Postępujący proces utleniania nie jest jednak odwracalny. W trakcie kolejnych cykli polaryzacji zawartość Ni(OH)<sub>2</sub> wzrosła z ok. 38,2 %at. dla próbki w stanie surowym, przez 55,4 %at. po 25 cyklach do 66,6 %at. po 100 cyklach CV (Tabela 11). Dzięki wykonanym analizom XPS obserwowano w trakcie pomiarów metodą CV zanik formy NiO (z początkowej zawartości 2,7 %). Tlenki niklu cechują się niską aktywnością katalityczną w procesach wytwarzania wodoru. Zgodnie z literaturą zakłada się, że po przyłożeniu do takiej elektrody ujemnego potencjału powoduje się całkowitą lub częściową redukcję wspomnianych tlenków powierzchniowych, a tym samym aktywację katalizatora / elektrody [182]. Z kolei udział procentowy metalicznego Mo w czasie kolejnych cykli polaryzacji wzrósł (Rys. 52). Udział części metalicznej Mo wyraźnie wzrósł po pracy: z 13 %at. do 45,2 %at., czyli ponad 4-krotnie, ale całkowita ilość Mo, mierzona stosunkiem Mo:Ni spadła 5-krotnie (Tabela 10). Ilość bezwzględna Mo<sup>0</sup> pozostała na takim samym poziomie (to Mo z podłoża), natomiast

spadła ilość (bezwzględna) tlenków Mo, bo przeszły najprawdopodobniej do roztworu. Wśród tlenków Mo zarówno po 25 jak i 100 cyklach polaryzacji dominował  $\text{Mo}^{6+}$  (odpowiednio 46,5 %at. i 46,3 %at.). Spadła za to ilość formy  $\text{Mo}^{5+}$  (z 22 %at. dla „surowej” do 8,8 i 5,1 %at. odpowiednio po 25 i 100 cyklach pomiarów CV).

W literaturze odnajdujemy kilka możliwych scenariuszy wysokiej elektroaktywności Ni-Mo w procesach wydzielania wodoru [78], [203]. Jednym z nich jest korzystna energia reakcji na powierzchni stopów  $\text{Ni}_x\text{Mo}_y$  [45], [203], [204]. Kolejnym – rozbudowanie powierzchni aktywnej elektrokatalitycznie przez wypłukiwanie molibdenu [103], [205]. Inna teoria z kolei mówi, że molibden zapobiega dezaktywacji wodorku niklu [206]. Większość scenariuszy skupia się zatem na kluczowej roli niklu w tworzeniu powierzchni aktywnych.

Można przypuszczać, że w przypadku badanej powłoki największy wpływ na zmianę aktywności elektrokatalitycznej może mieć  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . W literaturze  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  znany jest jako dobry promotor dysocjacji wody [92], [207]. Elektrody  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$  mają czterokrotnie wyższą aktywność elektrokatalityczną w roztworach alkalicznych niż elektrody Ni (bez obecności  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) [92], [208]. Inne wyjaśnienie może stanowić teoria funkcjonału gęstości (DFT, ang. *density functional theory*). Weckhuysen i in. zaproponowali poniższą reakcję rozpuszczania Mo w środowisku alkalicznym:



Skutkuje to powstaniem dziury po atomie Mo w uszeregowanej strukturze matrycy Ni. Zakłada się, że szybkość wymywania atomów molibdenu zależy od kilku czynników: rodzaju kationu alkalicznego ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), zastosowanego potencjału katodowego (redukcyjnego) oraz materiału podłoża [209], [210]. Z kolei Rößner i in. badając międzymetaliczne związki Ni-Mo w roztworze KOH odkryli, że molibden jest ługowany ze związku międzymetalicznego, który jest bardziej podatny na tworzenie większej ilości  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  [211].

Literatura donosi również, że właśnie forma  $\text{MoO}_3$  może pozytywnie wpływać na aktywność elektrokatalityczną powłoki [173], [194], [212], [213], [214], [215], [216]. Prezentowany jest również scenariusz, w którym główną rolę odgrywa  $\text{MoO}_2$  będący na powierzchni elektrody [217]. Obecność zarówno  $\text{MoO}_3$  jak i  $\text{MoO}_2$  została potwierdzona w niniejszej rozprawie zarówno po 25 jak i 100 cyklu polaryzacji techniką CV, dlatego nie można wykluczyć wpływu tych form na właściwości elektrokatalityczne wytworzonego materiału.

Wykorzystanie rozpuszczalników eutektycznych do elektroosadzania powłok stopowych Ni-Mo jako materiałów aktywnych elektrokatalitycznie w procesie wydzielania wodoru z roztworów alkalicznych

## Podsumowanie i wnioski

W niniejszej rozprawie doktorskiej zastosowano rozpuszczalnik eutektyczny tzw. *green solvent* do procesu elektroosadzania powłok stopowych Ni-Mo z przeznaczeniem do wykorzystania jako materiał elektrodowy w procesach elektrolizy wodnych roztworów alkalicznych. Wykorzystany rozpuszczalnik złożony był z chlorku choliny i glikolu propylenowego zmieszanych w stosunku molowym 1:2, a kąpiele galwaniczne uzyskano poprzez dodatek  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  oraz  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  do rozpuszczalnika. Część kąpieli zawierała w składzie również kwas cytrynowy i chlorek amonu. Przeprowadzono szereg badań począwszy od samego procesu elektroosadzania, które pozwoliły wytypować optymalne parametry procesu. Zmierzono podstawowe właściwości fizykochemiczne kąpieli, zarejestrowano krzywe voltamperometryczne, obliczono wydajność procesu osadzania. Scharakteryzowano morfologię otrzymanych powłok (SEM), topografię, określono półilościowy skład chemiczny (EDS), potwierdzono teoretycznie wyliczoną grubość powłok (TEM), określono ich strukturę i skład fazowy (XRD) oraz powierzchniowy (XPS). Przeprowadzono badania sprawdzające właściwości elektrokatalityczne otrzymanych materiałów metalicznych w  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztworze KOH. Zarejestrowano krzywe voltamperometryczne, krzywe potencjodynamiczne, krzywe chronopotencjometryczne oraz widma impedancyjne z użyciem techniki EIS. Na tej podstawie określono mechanizm wydzielania wodoru, nadpotencjał reakcji, wyznaczono współczynnik chropowatości oraz określono wewnętrzną aktywność katalityczną powłok. Zbadano również odporność na korozję w środowisku pracy (w  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztworze KOH). Przeprowadzone badania pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- Elektroosadzanie powłok stopowych Ni-Mo z kąpieli wykorzystującej rozpuszczalnik eutektyczny ChCl:PG jest możliwe. Najlepsze jakościowo powłoki otrzymuje się przy dość niskich potencjałach katodowych (ok.  $-0,6 \text{ V vs. Ag}$ ), blisko potencjału zarodkowania powłoki.
- Zawartość molibdenu, oznaczona techniką EDS, na ogół mieściła się w zakresie 2 – 4 %mas. dla powłok otrzymanych bez dodatku kwasu cytrynowego i chlorku amonu w kąpieli.
- Dodatek do kąpieli kwasu cytrynowego hamuje współosadzanie molibdenu z niklem, jednak tylko w pewnym zakresie stężeń zarówno kwasu cytrynowego jak

i molibdenianu(VI) amonu. Powłoka 7 – NiMo<sub>0,02</sub>CA<sub>0,1</sub> charakteryzowała się bowiem zawartością Mo porównywalną z powłokami otrzymanymi bez dodatku kwasu cytrynowego (ponad 3 % mas.).

- Obecność kwasu cytrynowego w kąpeli wpływała na zmniejszenie katodowych gęstości prądu. Przeciwnie działał rozpuszczony w kąpeli chlorek amonu – powodował wzrost rejestrowanych gęstości prądu (na podstawie krzywych CV). Wzrastająca ilość molibdenianu(VI) amonu również zwiększała mierzone gęstości prądu katodowego.
- Wszystkie powłoki charakteryzowały się jednorodną morfologią i podobną topografią, jednak występowały pewne różnice w zależności od składu kąpeli. Powłoki otrzymane z kąpeli zawierających w swoim składzie tylko sole niklu i molibdenu(VI) cechowały się dość jednorodną powierzchnią, z nielicznymi zgrubieniami oraz pęknięciami. Obecność kwasu cytrynowego powodowała, że powstające powłoki były granularne, z kolei dodatek chlorku amonu powodował powstawanie siatki spękań. Chropowatość powierzchni wszystkich powłok, wyrażona parametrem  $Ra$ , mieściła się w zakresie 0,03 – 0,20  $\mu\text{m}$ .
- Otrzymane powłoki Ni-Mo charakteryzowały się obecnością fazy międzykrystalicznej Ni<sub>x</sub>Mo<sub>y</sub> o stechiometrii zbliżonej do 80:20. Wykazano, że ilość wskazanego związku międzymetalicznego malała w głąb powłoki zgodnie z kątem padania wiązki rentgenowskiej zastosowanej w technice GIXD. Można zatem przypuszczać, że w powłokach występuje gradient składu fazowego. Kwestią dyskusyjną pozostaje jego pochodzenie.
- Otrzymane powłoki Ni-Mo charakteryzowały się dobrą odpornością na korozję w 1 mol·dm<sup>-3</sup> roztworze KOH. Gęstości prądu korozji na ogół malały w trakcie 12-godzinnej ekspozycji próbek. Potencjał korozji na ogół ulegał przesunięciu w kierunku wartości dodatnich, co mogło wynikać z wytworzenia warstwy związków utlenionych na powierzchni stopu.
- Największą szybkością reakcji HER, wyrażoną gęstością prądu przy potencjale  $E = -0,58 \text{ V vs. RHE}$  charakteryzowała się powłoka 7 – NiMo<sub>0,02</sub>CA<sub>0,1</sub>. Co więcej podczas długotrwałego narażenia powłoki na zmienny potencjał, właściwości powłoki ulegały poprawie – rosły rejestrowane gęstości prądu. Na podstawie stu cykli CV przy wymienionym potencjale rejestrowane gęstości prądów wzrosły z ok. 125 do ok. 148 mA·cm<sup>-2</sup>. Nieco gorzej wypadły powłoki nr: 1, 2, 3, 8, 11.

- Stwierdzono na podstawie analizy XPS, że powierzchnia reprezentatywnej powłoki 7 – NiMo<sub>0,02</sub>CA<sub>0,1</sub> zbudowana jest głównie z niklu metalicznego (ok. 59 %) oraz z form utlenionych: Ni(OH)<sub>2</sub> (ok. 38 %) i NiO (ok. 3 %). Molibden natomiast występował głównie w formie utlenionej: MoO<sub>3</sub> (ok. 63 %), Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ok. 22 %) i MoO<sub>2</sub> (ok. 1,4 %). Zawartość formy metalicznej wyniosła ok. 13 %. Wykazano, że w trakcie polaryzacji katodowej techniką CV (w 1 mol·dm<sup>-3</sup> roztworze KOH) ilość formy metalicznej niklu maleje (do ok. 33 % po 100 cyklach CV), rośnie natomiast udział formy utlenionej Ni(OH)<sub>2</sub> (do ok. 67 %). Stwierdzono, że możliwe było utlenianie niklu podczas kolejnych cykli polaryzacji. Inaczej wyglądało to w przypadku molibdenu. Obserwowany był wzrost udziału formy metalicznej (do ok. 45 % po 100 cyklach CV), malał natomiast udział form utlenionych. Całkowita ilość Mo podczas kolejnych cykli jednak spadła. Stwierdzono, że mogło to wynikać z przejścia jonów molibdenianowych do roztworu. Powstające „dziury” po atomach Mo mogły zwiększyć powierzchnię aktywną, a tym samym mogły polepszyć właściwości elektrokatalityczne.
- Na podstawie krzywych potencjodynamicznych i wyznaczonych nachyleń krzywych Tafela określono mechanizm wydzielania wodoru na badanych powłokach. Dla wszystkich powłok (za wyjątkiem 4 – NiMo<sub>0,01</sub>CA<sub>0,1</sub>) wskazano, że dominował mechanizm Volmera-Heyrovskiego ( $\beta_c$  mieściło się w zakresie 80 – 110 mV·dec<sup>-1</sup>).
- Najwyższą gęstością prądów wymiany charakteryzowała się powłoka 3 – NiMo<sub>0,02</sub> (767  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), a nieco niższe wartości obliczono dla powłok 2 – NiMo<sub>0,01</sub> (458  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) oraz 7 – NiMo<sub>0,02</sub>CA<sub>0,1</sub> (362  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).
- Najniższym nadpotencjałem wydzielania wodoru ( $\eta_{10}$ ) przy gęstości prądu równej 10 mA·cm<sup>-2</sup> charakteryzowała się powłoka 2 – NiMo<sub>0,01</sub> (77 mV). Niewiele gorzej wypadły powłoki: 3 – NiMo<sub>0,02</sub> (80 mV), 7 – NiMo<sub>0,02</sub>CA<sub>0,1</sub> (86 mV) i 8 – NiMo<sub>0,01</sub>ACh<sub>0,1</sub> (84 mV). Otrzymane wartości były jednymi z niższych otrzymanych dla powłok typu Ni-Mo, osadzonych na niemodyfikowanym podłożu w porównaniu z dostępną literaturą.
- Najwyższą powierzchnią aktywną chemicznie wyrażoną jako współczynnik  $R_f$  charakteryzowała się powłoka 8 – NiMo<sub>0,01</sub>ACh<sub>0,1</sub> (2512), nieco niższą powłoki 3 – NiMo<sub>0,02</sub> (2172), 2 – NiMo<sub>0,01</sub> (2018) oraz 7 – NiMo<sub>0,02</sub>CA<sub>0,1</sub> (1985). Natomiast najwyższą wewnętrzną aktywnością katalityczną, wyrażoną jako  $i_0/R_f$  cechowała się powłoka 4 – NiMo<sub>0,01</sub>CA<sub>0,1</sub> (0,96  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Parametr ten jednak

nie odnosi się do warunków rzeczywistych, dlatego znormalizowano również rzeczywiste gęstości prądów przy wybranych nadpotencjałach do  $R_f$ . Najkorzystniejszymi wartościami ( $i_{300}/R_f$ ) charakteryzowały się powłoki: 2 – NiMo0,01 ( $341 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) oraz 7 – NiMo0,02CA0,1 ( $337 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

- Większość badanych powłok charakteryzował się wysoką stabilnością podczas długotrwałej pracy w warunkach galwanostatycznych.

Wykazano, że otrzymane materiały mogą z powodzeniem zostać użyte jako warstwy aktywne elektrokatalitycznie. Przedstawione w niniejszej pracy badania nie wyczerpują jednak zaprezentowanej tematyki i znajdują się obszary, które wymagają dalszej i dokładniejszej analizy. Pierwszym z takich zagadnień są procesy i reakcje zachodzące w kąpeli niewodnej podczas procesu elektroosadzania. Kolejnymi są rola dodatków do kąpeli, ich funkcja w procesach elektroosadzania oraz interakcje z innymi składnikami kąpeli. Wyjaśnienia wymagałby również wpływ grubości powłok na ich właściwości elektrokatalityczne lub z czego wynika polepszenie właściwości: czy jest to tylko efekt rozbudowania powierzchni czy następują istotne zamiany składu i struktury powłoki.



## Literatura

- [1] H. Ishaq, I. Dincer, i C. Crawford, „A review on hydrogen production and utilization: challenges and opportunities”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 47, nr 62, s. 26238–26264, lip. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.11.149.
- [2] T. Ahmad i D. Zhang, „A critical review of comparative global historical energy consumption and future demand: The story told so far”, *Energy Reports*, t. 6, s. 1973–1991, lis. 2020, doi: 10.1016/j.egyr.2020.07.020.
- [3] International Renewable Energy Agency, „Global hydrogen trade to meet the 1.5°C climate goal”. Dostęp: 2 marzec 2024. [Online]. Dostępne na: <https://www.irena.org/publications/2022/May/Global-hydrogen-trade-Cost>
- [4] A. Ajanovic, M. Sayer, i R. Haas, „The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 47, nr 57, s. 24136–24154, lip. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.02.094.
- [5] International Energy Agency IEA, „Global Hydrogen Review 2023”, 2023. [Online]. Dostępne na: [www.iea.org](http://www.iea.org)
- [6] J. Lui, W.-H. Chen, D. C. W. Tsang, i S. You, „A critical review on the principles, applications, and challenges of waste-to-hydrogen technologies”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, t. 134, s. 110365, grudz. 2020, doi: 10.1016/j.rser.2020.110365.
- [7] S. Krishnan *i in.*, „Present and future cost of alkaline and PEM electrolyser stacks”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 48, nr 83, s. 32313–32330, paź. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.05.031.
- [8] Ministerstwo Klimatu i Środowiska, „Polska Strategia Wodorowa do roku 2030 z perspektywą do roku 2040”, 2021. [Online]. Dostępne na: <http://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU20170000036>.
- [9] S. Atilhan, S. Park, M. M. El-Halwagi, M. Atilhan, M. Moore, i R. B. Nielsen, „Green hydrogen as an alternative fuel for the shipping industry”, *Curr Opin Chem Eng*, t. 31, s. 100668, mar. 2021, doi: 10.1016/j.coche.2020.100668.
- [10] Organisation for Economic Co-operation and Development, „Global Hydrogen Review 2022”, OECD, paź. 2022. doi: 10.1787/a15b8442-en.

- [11] A. M. Oliveira, R. R. Beswick, i Y. Yan, „A green hydrogen economy for a renewable energy society”, *Curr Opin Chem Eng*, t. 33, s. 100701, wrz. 2021, doi: 10.1016/j.coche.2021.100701.
- [12] M. Noussan, P. P. Raimondi, R. Scita, i M. Hafner, „The Role of Green and Blue Hydrogen in the Energy Transition—A Technological and Geopolitical Perspective”, *Sustainability*, t. 13, nr 1, s. 298, grudz. 2020, doi: 10.3390/su13010298.
- [13] P. Nikolaidis i A. Poullikkas, „A comparative overview of hydrogen production processes”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, t. 67, s. 597–611, sty. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.09.044.
- [14] S. Shiva Kumar i H. Lim, „An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production”, *Energy Reports*, t. 8, s. 13793–13813, lis. 2022, doi: 10.1016/j.egyr.2022.10.127.
- [15] H. Song, S. Luo, H. Huang, B. Deng, i J. Ye, „Solar-Driven Hydrogen Production: Recent Advances, Challenges, and Future Perspectives”, *ACS Energy Lett*, t. 7, nr 3, s. 1043–1065, mar. 2022, doi: 10.1021/acsenergylett.1c02591.
- [16] A. Badgett, M. Ruth, B. James, i B. Pivovar, „Methods identifying cost reduction potential for water electrolysis systems”, *Curr Opin Chem Eng*, t. 33, s. 100714, wrz. 2021, doi: 10.1016/j.coche.2021.100714.
- [17] G. Brändle, M. Schönfish, i S. Schulte, „Estimating long-term global supply costs for low-carbon hydrogen”, *Appl Energy*, t. 302, s. 117481, lis. 2021, doi: 10.1016/j.apenergy.2021.117481.
- [18] W. Ostrowski, „Różne kolory wodoru - Instytut Technologii Paliw i Energii”. Dostęp: 10 luty 2024. [Online]. Dostępne na: [www.itpe.pl](http://www.itpe.pl)
- [19] A. Boretti, „Supply of abundant and low-cost total primary energy to a growing world needs nuclear energy and hydrogen energy storage”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 48, nr 5, s. 1649–1650, sty. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.09.210.
- [20] R. R. Beswick, A. M. Oliveira, i Y. Yan, „Does the Green Hydrogen Economy Have a Water Problem?”, *ACS Energy Lett*, t. 6, nr 9, s. 3167–3169, wrz. 2021, doi: 10.1021/acsenergylett.1c01375.

- [21] S. G. Nnabuife, J. Ugbeh-Johnson, N. E. Okeke, i C. Ogbonnaya, „Present and Projected Developments in Hydrogen Production: A Technological Review”, *Carbon Capture Science & Technology*, t. 3, s. 100042, cze. 2022, doi: 10.1016/j.ccst.2022.100042.
- [22] D. G. Caglayan *i in.*, „Technical potential of salt caverns for hydrogen storage in Europe”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 45, nr 11, s. 6793–6805, luty 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.161.
- [23] D. Franzmann *i in.*, „Green hydrogen cost-potentials for global trade”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 48, nr 85, s. 33062–33076, paź. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.05.012.
- [24] A. Boretti, „Green hydrogen is a necessary component of a grid with an increasing non-dispatchable renewable energy supply”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 48, nr 84, s. 32589–32597, paź. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.05.057.
- [25] C. O’Dwyer, J. Dillon, i T. O’Donnell, „Long-Term Hydrogen Storage—A Case Study Exploring Pathways and Investments”, *Energies (Basel)*, t. 15, nr 3, s. 869, sty. 2022, doi: 10.3390/en15030869.
- [26] H. Nami, O. B. Rizvandi, C. Chatzichristodoulou, P. V. Hendriksen, i H. L. Frandsen, „Techno-economic analysis of current and emerging electrolysis technologies for green hydrogen production”, *Energy Convers Manag*, t. 269, s. 116162, paź. 2022, doi: 10.1016/j.enconman.2022.116162.
- [27] L. Sens, Y. Piguel, U. Neuling, S. Timmerberg, K. Wilbrand, i M. Kaltschmitt, „Cost minimized hydrogen from solar and wind – Production and supply in the European catchment area”, *Energy Convers Manag*, t. 265, s. 115742, sie. 2022, doi: 10.1016/j.enconman.2022.115742.
- [28] L. Sens, U. Neuling, K. Wilbrand, i M. Kaltschmitt, „Conditioned hydrogen for a green hydrogen supply for heavy duty-vehicles in 2030 and 2050 – A techno-economic well-to-tank assessment of various supply chains”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 52, s. 1185–1207, sty. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.07.113.
- [29] M.-K. Kazi i F. Eljack, „Practicality of Green H<sub>2</sub> Economy for Industry and Maritime Sector Decarbonization through Multiobjective Optimization and RNN-LSTM Model Analysis”, *Ind Eng Chem Res*, t. 61, nr 18, s. 6173–6189, maj 2022, doi: 10.1021/acs.iecr.2c00757.

- [30] S. ZS. Al Ghafri *i in.*, „Hydrogen liquefaction: a review of the fundamental physics, engineering practice and future opportunities”, *Energy Environ Sci*, t. 15, nr 7, s. 2690–2731, kwi. 2022, doi: 10.1039/D2EE00099G.
- [31] T. Capurso, M. Stefanizzi, M. Torresi, i S. M. Camporeale, „Perspective of the role of hydrogen in the 21st century energy transition”, *Energy Convers Manag*, t. 251, s. 114898, sty. 2022, doi: 10.1016/j.enconman.2021.114898.
- [32] F. Dawood, M. Anda, i G. M. Shafiullah, „Hydrogen production for energy: An overview”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 45, nr 7, s. 3847–3869, luty 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.059.
- [33] H. Blanco *i in.*, „A taxonomy of models for investigating hydrogen energy systems”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, t. 167, s. 112698, paź. 2022, doi: 10.1016/j.rser.2022.112698.
- [34] P. Quaino, F. Juarez, E. Santos, i W. Schmickler, „Volcano plots in hydrogen electrocatalysis – uses and abuses”, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, t. 5, nr 1, s. 846–854, cze. 2014, doi: 10.3762/bjnano.5.96.
- [35] S. Wang, A. Lu, i C.-J. Zhong, „Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts”, *Nano Converge*, t. 8, nr 1, s. 4, grudz. 2021, doi: 10.1186/s40580-021-00254-x.
- [36] S. Khatun, H. Hirani, i P. Roy, „Seawater electrocatalysis: activity and selectivity”, *J Mater Chem A Mater*, t. 9, nr 1, s. 74–86, sty. 2021, doi: 10.1039/D0TA08709B.
- [37] S. Dresch, F. Dionigi, M. Klingenhof, i P. Strasser, „Direct Electrolytic Splitting of Seawater: Opportunities and Challenges”, *ACS Energy Lett*, t. 4, nr 4, s. 933–942, kwi. 2019, doi: 10.1021/acseenergylett.9b00220.
- [38] F. Golgovici *i in.*, „Ni–Mo alloy nanostructures as cathodic materials for hydrogen evolution reaction during seawater electrolysis”, *Chemical Papers*, t. 72, nr 8, s. 1889–1903, sie. 2018, doi: 10.1007/s11696-018-0486-7.
- [39] C. Yue *i in.*, „High phase purity of stable 1T-phase Co-doped WS<sub>2</sub> for full pH hydrogen evolution reaction in water and seawater”, *Fuel*, t. 357, s. 129668, luty 2024, doi: 10.1016/j.fuel.2023.129668.

- [40] N.-A. Nguyen, E. Chuluunbat, T. A. Nguyen, i H.-S. Choi, „High electrocatalytic activity of Rh-WO<sub>3</sub> electrocatalyst for hydrogen evolution reaction under the acidic, alkaline, and alkaline-seawater electrolytes”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 48, nr 84, s. 32686–32698, paź. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.05.067.
- [41] M. Nasser, T. F. Megahed, S. Ookawara, i H. Hassan, „A review of water electrolysis–based systems for hydrogen production using hybrid/solar/wind energy systems”, *Environmental Science and Pollution Research*, t. 29, nr 58, s. 86994–87018, grudz. 2022, doi: 10.1007/s11356-022-23323-y.
- [42] M. Ji i J. Wang, „Review and comparison of various hydrogen production methods based on costs and life cycle impact assessment indicators”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 46, nr 78, s. 38612–38635, lis. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.09.142.
- [43] M. T. de Groot, J. Kraakman, i R. L. Garcia Barros, „Optimal operating parameters for advanced alkaline water electrolysis”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 47, nr 82, s. 34773–34783, wrz. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.08.075.
- [44] D. Pletcher, R. Peat, i J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry - Electrocatalysis*. Southampton Electrochemistry Group, 2001.
- [45] E. Navarro-Flores, Z. Chong, i S. Omanovic, „Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium”, *J Mol Catal A Chem*, t. 226, nr 2, s. 179–197, luty 2005, doi: 10.1016/j.molcata.2004.10.029.
- [46] P. Wang i B. Wang, „Designing Self-Supported Electrocatalysts for Electrochemical Water Splitting: Surface/Interface Engineering toward Enhanced Electrocatalytic Performance”, *ACS Appl Mater Interfaces*, t. 13, nr 50, s. 59593–59617, grudz. 2021, doi: 10.1021/acsami.1c17448.
- [47] S. Trasatti, „Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals”, *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, t. 39, nr 1, s. 163–184, wrz. 1972, doi: 10.1016/S0022-0728(72)80485-6.
- [48] W. Sheng, M. Myint, J. G. Chen, i Y. Yan, „Correlating the hydrogen evolution reaction activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces”, *Energy Environ Sci*, t. 6, nr 5, s. 1509, cze. 2013, doi: 10.1039/c3ee00045a.

- [49] M. Kozejova *i in.*, „Structural dependence of hydrogen evolution reaction on transition metal catalysts sputtered at different temperatures in alkaline media”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 47, nr 63, s. 26987–26999, lip. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.06.036.
- [50] H. Wendt i G. Kreysa, *Electrochemical Engineering*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1999. doi: 10.1007/978-3-662-03851-2.
- [51] S. M. Ibn Shamsah, „Earth-Abundant Electrocatalysts for Water Splitting: Current and Future Directions”, *Catalysts*, t. 11, nr 4, s. 429, mar. 2021, doi: 10.3390/catal11040429.
- [52] Y. Li, X. Wei, L. Chen, i J. Shi, „Electrocatalytic Hydrogen Production Trilogy”, *Angewandte Chemie International Edition*, t. 60, nr 36, s. 19550–19571, wrz. 2021, doi: 10.1002/anie.202009854.
- [53] D. M. Soares, O. Teschke, i I. Torriani, „Hydride Effect on the Kinetics of the Hydrogen Evolution Reaction on Nickel Cathodes in Alkaline Media”, *J Electrochem Soc*, t. 139, nr 1, s. 98–105, sty. 1992, doi: 10.1149/1.2069207.
- [54] C. Bocca, „The influence of surface finishing on the electrocatalytic properties of nickel for the oxygen evolution reaction (OER) in alkaline solution”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 23, nr 4, s. 247–252, kwi. 1998, doi: 10.1016/S0360-3199(97)00049-9.
- [55] D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira, i J. L. Figueiredo, „Hydrogen production by alkaline water electrolysis”, *Quim Nova*, t. 36, nr 8, s. 1176–1193, 2013, doi: 10.1590/S0100-40422013000800017.
- [56] B. Ruqia i S. Choi, „Pt and Pt–Ni(OH)<sub>2</sub> Electrodes for the Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Electrolytes and Their Nanoscaled Electrocatalysts”, *ChemSusChem*, t. 11, nr 16, s. 2643–2653, sie. 2018, doi: 10.1002/cssc.201800781.
- [57] Z. Angeles-Olvera, A. Crespo-Yapur, O. Rodríguez, J. Cholula-Díaz, L. Martínez, i M. Videá, „Nickel-Based Electrocatalysts for Water Electrolysis”, *Energies (Basel)*, t. 15, nr 5, s. 1609, luty 2022, doi: 10.3390/en15051609.
- [58] L. Huo, C. Jin, K. Jiang, Q. Bao, Z. Hu, i J. Chu, „Applications of Nickel-Based Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction”, *Advanced Energy and Sustainability Research*, t. 3, nr 4, kwi. 2022, doi: 10.1002/aesr.202100189.

- [59] R. Bodnarova *i in.*, „Study of synergistic effects and compositional dependence of hydrogen evolution reaction on Mo<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> alloy thin films in alkaline media”, *Molecular Catalysis*, t. 528, s. 112481, sie. 2022, doi: 10.1016/j.mcat.2022.112481.
- [60] Y. Chen *i in.*, „Nickel sulfide-based electrocatalysts for overall water splitting”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 48, nr 72, s. 27992–28017, sie. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.04.023.
- [61] L. Rößner *i in.*, „Durability of Intermetallic Mo-Ni compounds in the hydrogen evolution reaction”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, t. 13, nr 20, s. 23616–23626, maj 2021, doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.1c02169>.
- [62] L. Birry i A. Lasia, „Studies of the Hydrogen Evolution Reaction on Raney Nickel–Molybdenum Electrodes”, *J Appl Electrochem*, t. 34, nr 7, s. 735–749, lip. 2004, doi: 10.1023/B:JACH.0000031161.26544.6a.
- [63] M. Ďurovič, J. Hnát, i K. Bouzek, „Electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in alkaline and neutral media. A comparative review”, *J Power Sources*, t. 493, s. 229708, maj 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.229708.
- [64] A. Laszczyńska, „Electrodeposited alloy electrodes in the Co–W–Mo system as highly efficient catalysts for hydrogen production from alkaline water electrolysis”, *Mater Chem Phys*, t. 314, s. 128876, luty 2024, doi: 10.1016/j.matchemphys.2023.128876.
- [65] K. Mech, P. Zabinski, M. Mucha, i R. Kowalik, „Electrodeposition of Catalytically Active Ni-Mo Alloys / Elektroosadzanie Aktywnych Katalitycznie Stopów Ni-Mo”, *Archives of Metallurgy and Materials*, t. 58, nr 1, s. 227–229, mar. 2013, doi: 10.2478/v10172-012-0178-1.
- [66] J. M. Jakšić, M. V. Vojnović, i N. V. Krstajić, „Kinetic analysis of hydrogen evolution at Ni–Mo alloy electrodes”, *Electrochim Acta*, t. 45, nr 25–26, s. 4151–4158, sie. 2000, doi: 10.1016/S0013-4686(00)00549-1.
- [67] S. Shetty i A. C. Hegde, „A Study on Composition Dependent Electrocatalytic Behaviour of Electrodeposited Ni-Mo Alloy”, *Nano Hybrids and Composites*, t. 17, s. 113–120, sie. 2017, doi: 10.4028/www.scientific.net/NHC.17.113.

- [68] G. Abuin, R. Coppola, i L. Diaz, „Ni-Mo Alloy Electrodeposited over Ni Substrate for HER on Water Electrolysis”, *Electrocatalysis*, t. 10, nr 1, s. 17–28, sty. 2019, doi: 10.1007/s12678-018-0490-2.
- [69] M. Manazoğlu, G. Hapçı, i G. Orhan, „Effect of electrolysis parameters of Ni–Mo alloy on the electrocatalytic activity for hydrogen evolution and their stability in alkali medium”, *J Appl Electrochem*, t. 46, nr 2, s. 191–204, luty 2016, doi: 10.1007/s10800-015-0908-y.
- [70] Q. Han, S. Cui, N. Pu, J. Chen, K. Liu, i X. Wei, „A study on pulse plating amorphous Ni–Mo alloy coating used as HER cathode in alkaline medium”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 35, nr 11, s. 5194–5201, cze. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.03.093.
- [71] R. Šimpraga, L. Bai, i B. E. Conway, „Real area and electrocatalysis factors in hydrogen evolution kinetics at electrodeposited Ni-Mo and Ni-Mo-Cd composites: effect of Cd content and nature of substrate”, *J Appl Electrochem*, t. 25, nr 7, s. 628–641, lip. 1995, doi: 10.1007/BF00241924.
- [72] C. González-Buch, I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J. García-Antón, i V. Pérez-Herranz, „Study of the catalytic activity of 3D macroporous Ni and NiMo cathodes for hydrogen production by alkaline water electrolysis”, *J Appl Electrochem*, t. 46, nr 7, s. 791–803, lip. 2016, doi: 10.1007/s10800-016-0970-0.
- [73] H. Boudjehem, H. Moumeni, A. Nemamcha, S. Pronkin, i J. L. Rehspringer, „Effect of deposition conditions on the properties of Ni–Mo–W coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction”, *J Appl Electrochem*, t. 52, nr 2, s. 217–229, luty 2022, doi: 10.1007/s10800-021-01615-4.
- [74] S. J. Gutić, A. S. Dobrota, M. Leetmaa, N. V. Skorodumova, S. V. Mentus, i I. A. Pašti, „Improved catalysts for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions through the electrochemical formation of nickel-reduced graphene oxide interface”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, t. 19, nr 20, s. 13281–13293, 2017, doi: 10.1039/C7CP01237C.
- [75] S. Shetty, M. M. J. Sadiq, D. K. Bhat, i A. C. Hegde, „Electrodeposition of Ni–Mo–rGO composite electrodes for efficient hydrogen production in an alkaline medium”, *New Journal of Chemistry*, t. 42, nr 6, s. 4661–4669, 2018, doi: 10.1039/C7NJ04552B.



- [76] V. S. Protsenko, L. M. Pavlenko, L. S. Bobrova, S. A. Korniy, i F. I. Danilov, „Electrodeposition of coatings from urea–choline chloride-based plating baths containing Ni(II) and Ce(III) chloride salts and electrocatalytic activity of electrodeposits towards the hydrogen evolution reaction”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, kwi. 2023, doi: 10.1007/s10008-023-05499-6.
- [77] L. Li *i in.*, „Electrodeposition of Ni-P alloy from deep eutectic solvent and its electrocatalytic activity toward hydrogen evolution reaction”, *Can J Chem Eng*, t. 100, nr 11, s. 3381–3394, lis. 2022, doi: 10.1002/cjce.24337.
- [78] J. R. McKone, S. C. Marinescu, B. S. Brunshwig, J. R. Winkler, i H. B. Gray, „Earth-abundant hydrogen evolution electrocatalysts”, *Chem. Sci.*, t. 5, nr 3, s. 865–878, 2014, doi: 10.1039/C3SC51711J.
- [79] A. Laszczyńska i W. Tylus, „Improving the Electrocatalytic Performance for the Hydrogen Evolution Reaction in the Electrodeposited Ni-Based Matrix by Incorporating WS<sub>2</sub> Nanoparticles”, *J Electrochem Soc*, t. 170, nr 7, s. 076502, lip. 2023, doi: 10.1149/1945-7111/ace1a8.
- [80] M. Gong, D.-Y. Wang, C.-C. Chen, B.-J. Hwang, i H. Dai, „A mini review on nickel-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution reaction”, *Nano Res*, t. 9, nr 1, s. 28–46, sty. 2016, doi: 10.1007/s12274-015-0965-x.
- [81] A. Sh. Aliyev *i in.*, „Electrocatalysts for water electrolysis”, *Chemical Problems*, t. 16, nr 3, s. 283–306, 2018, doi: 10.32737/2221-8688-2018-3-283-306.
- [82] T. Shinagawa i K. Takanabe, „Electrolyte Engineering toward Efficient Hydrogen Production Electrocatalysis with Oxygen-Crossover Regulation under Densely Buffered Near-Neutral pH Conditions”, *The Journal of Physical Chemistry C*, t. 120, nr 3, s. 1785–1794, sty. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b12137.
- [83] T. Wang, R. Jin, X. Wu, J. Zheng, X. Li, i K. Ostrikov, „A highly efficient Ni–Mo bimetallic hydrogen evolution catalyst derived from a molybdate incorporated Ni-MOF”, *J Mater Chem A Mater*, t. 6, nr 19, s. 9228–9235, 2018, doi: 10.1039/C8TA01325J.
- [84] Y. Zhang *i in.*, „A hybrid of NiMo-Mo<sub>2</sub>C/C as non-noble metal electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in an acidic solution”, *Electrochim Acta*, t. 222, s. 747–754, grudz. 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.11.031.

- [85] D. T. To, S. H. Park, M. J. Kim, H.-S. Cho, i N. V. Myung, „Hydrogen evolution reaction activities of electrodeposited nanocrystalline Ni–Mo thin films in alkaline baths”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 48, nr 23, s. 8409–8417, mar. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.11.224.
- [86] S. Marini *i in.*, „Advanced alkaline water electrolysis”, *Electrochim Acta*, t. 82, s. 384–391, lis. 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2012.05.011.
- [87] V. Vij *i in.*, „Nickel-Based Electrocatalysts for Energy-Related Applications: Oxygen Reduction, Oxygen Evolution, and Hydrogen Evolution Reactions”, *ACS Catal*, t. 7, nr 10, s. 7196–7225, paź. 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b01800.
- [88] H. E. G. Rommal i P. J. Morgan, „The Role of Absorbed Hydrogen on the Voltage-Time Behavior of Nickel Cathodes in Hydrogen Evolution”, *J Electrochem Soc*, t. 135, nr 2, s. 343–346, luty 1988, doi: 10.1149/1.2095612.
- [89] Y. Zhou *i in.*, „Mechanistic study on nickel-molybdenum based electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction”, *J Catal*, t. 388, s. 122–129, sie. 2020, doi: 10.1016/j.jcat.2020.05.011.
- [90] M. M. Jaksic, „Volcano plots along the periodic table, their causes and consequences on electrocatalysis for hydrogen electrode reactions”, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, t. 3, nr 2, s. 167–182, 2000.
- [91] M. M. Jaksic, „Hypo–hyper-d-electronic interactive nature of interionic synergism in catalysis and electrocatalysis for hydrogen reactions”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 26, nr 6, s. 559–578, cze. 2001, doi: 10.1016/S0360-3199(00)00120-8.
- [92] S. H. Park, D. T. To, i N. V. Myung, „A review of nickel-molybdenum based hydrogen evolution electrocatalysts from theory to experiment”, *Appl Catal A Gen*, t. 651, s. 119013, luty 2023, doi: 10.1016/j.apcata.2022.119013.
- [93] M. Ledendecker, H. Schlott, M. Antonietti, B. Meyer, i M. Shalom, „Experimental and Theoretical Assessment of Ni-Based Binary Compounds for the Hydrogen Evolution Reaction”, *Adv Energy Mater*, t. 7, nr 5, mar. 2017, doi: 10.1002/aenm.201601735.

- [94] J. G. Highfield, E. Claude, i K. Oguro, „Electrocatalytic synergism in Ni/Mo cathodes for hydrogen evolution in acid medium: a new model”, *Electrochim Acta*, t. 44, nr 16, s. 2805–2814, kwi. 1999, doi: 10.1016/S0013-4686(98)00403-4.
- [95] X. Yu, M. Wang, Z. Wang, X. Gong, i Z. Guo, „Time-Dependent Surface Structure Evolution of NiMo Films Electrodeposited Under Super Gravity Field as Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction”, *The Journal of Physical Chemistry C*, t. 121, nr 31, s. 16792–16802, sie. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b03822.
- [96] M. Fang *i in.*, „Hierarchical NiMo-based 3D electrocatalysts for highly-efficient hydrogen evolution in alkaline conditions”, *Nano Energy*, t. 27, s. 247–254, wrz. 2016, doi: 10.1016/j.nanoen.2016.07.005.
- [97] M. M. Jakšić, „Electrocatalysis of hydrogen evolution in the light of the brewer—engel theory for bonding in metals and intermetallic phases”, *Electrochim Acta*, t. 29, nr 11, s. 1539–1550, lis. 1984, doi: 10.1016/0013-4686(84)85007-0.
- [98] C. C. L. McCrory, S. Jung, I. M. Ferrer, S. M. Chatman, J. C. Peters, i T. F. Jaramillo, „Benchmarking Hydrogen Evolving Reaction and Oxygen Evolving Reaction Electrocatalysts for Solar Water Splitting Devices”, *J Am Chem Soc*, t. 137, nr 13, s. 4347–4357, kwi. 2015, doi: 10.1021/ja510442p.
- [99] N. Shaikh, R. Pati, I. Mukhopadhyay, i A. Ray, „Electrodeposited Ni-Mo Surface Alloy @ Ni-Foam for Electrocatalytic Hydrogen Generation in Acidic and Alkaline Media”, *J Electrochem Soc*, t. 169, nr 5, s. 056511, maj 2022, doi: 10.1149/1945-7111/ac6b5b.
- [100] Z. Chang, L. Zhu, J. Zhao, P. Chen, D. Chen, i H. Gao, „NiMo/Cu-nanosheets/Ni-foam composite as a high performance electrocatalyst for hydrogen evolution over a wide pH range”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 46, nr 5, s. 3493–3503, sty. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.11.007.
- [101] X. Hu, X. Tian, Y.-W. Lin, i Z. Wang, „Nickel foam and stainless steel mesh as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, oxygen evolution reaction and overall water splitting in alkaline media”, *RSC Adv*, t. 9, nr 54, s. 31563–31571, 2019, doi: 10.1039/C9RA07258F.

- [102] F. Safizadeh, E. Ghali, i G. Houlachi, „Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions – A Review”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 40, nr 1, s. 256–274, sty. 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.10.109.
- [103] M. Schalenbach *i in.*, „Nickel-molybdenum alloy catalysts for the hydrogen evolution reaction: Activity and stability revised”, *Electrochim Acta*, t. 259, s. 1154–1161, sty. 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2017.11.069.
- [104] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, H. L. Munro, R. K. Rasheed, i V. Tambyrajah, „Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains”, *Chemical Communications*, nr 19, s. 2010–2011, 2001, doi: 10.1039/b106357j.
- [105] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, i V. Tambyrajah, „Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures”, *Chemical Communications*, nr 1, s. 70–71, grudz. 2003, doi: 10.1039/b210714g.
- [106] Á. Santana-Mayor, R. Rodríguez-Ramos, A. V. Herrera-Herrera, B. Socas-Rodríguez, i M. Á. Rodríguez-Delgado, „Deep eutectic solvents. The new generation of green solvents in analytical chemistry”, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, t. 134, s. 116108, sty. 2021, doi: 10.1016/j.trac.2020.116108.
- [107] E. L. Smith, A. P. Abbott, i K. S. Ryder, „Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications”, *Chem Rev*, t. 114, nr 21, s. 11060–11082, lis. 2014, doi: 10.1021/cr300162p.
- [108] A. P. Abbott, „Deep eutectic solvents and their application in electrochemistry”, *Curr Opin Green Sustain Chem*, t. 36, s. 100649, sie. 2022, doi: 10.1016/j.cogsc.2022.100649.
- [109] M. A. R. Martins, S. P. Pinho, i J. A. P. Coutinho, „Insights into the Nature of Eutectic and Deep Eutectic Mixtures”, *J Solution Chem*, t. 48, nr 7, s. 962–982, lip. 2019, doi: 10.1007/s10953-018-0793-1.
- [110] B. B. Hansen *i in.*, „Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications”, *Chem Rev*, t. 121, nr 3, s. 1232–1285, luty 2021, doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00385.

- [111] K. A. Omar i R. Sadeghi, „Physicochemical properties of deep eutectic solvents: A review”, *J Mol Liq*, t. 360, s. 119524, sie. 2022, doi: 10.1016/j.molliq.2022.119524.
- [112] A. P. Abbott, R. C. Harris, i K. S. Ryder, „Application of Hole Theory to Define Ionic Liquids by their Transport Properties”, *J Phys Chem B*, t. 111, nr 18, s. 4910–4913, maj 2007, doi: 10.1021/jp0671998.
- [113] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, i F. Jérôme, „Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications”, *Chem Soc Rev*, t. 41, nr 21, s. 7108, 2012, doi: 10.1039/c2cs35178a.
- [114] A. P. Abbott, S. S. M. Alabdullah, A. Y. M. Al-Murshedi, i K. S. Ryder, „Brønsted acidity in deep eutectic solvents and ionic liquids”, *Faraday Discuss*, t. 206, s. 365–377, 2018, doi: 10.1039/C7FD00153C.
- [115] A. Skulcova, A. Russ, M. Jablonsky, i J. Sima, „The pH behavior of seventeen deep eutectic solvents”, *Bioresources*, t. 13, nr 3, s. 5042–5051, maj 2018, doi: 10.15376/biores.13.3.5042-5051.
- [116] D. J. G. P. van Osch *i in.*, „A Search for Natural Hydrophobic Deep Eutectic Solvents Based on Natural Components”, *ACS Sustain Chem Eng*, t. 7, nr 3, s. 2933–2942, luty 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b03520.
- [117] M. Hayyan *i in.*, „Are deep eutectic solvents benign or toxic?”, *Chemosphere*, t. 90, nr 7, s. 2193–2195, luty 2013, doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.11.004.
- [118] M. Hayyan, M. A. Hashim, M. A. Al-Saadi, A. Hayyan, I. M. AlNashef, i M. E. S. Mirghani, „Assessment of cytotoxicity and toxicity for phosphonium-based deep eutectic solvents”, *Chemosphere*, t. 93, nr 2, s. 455–459, wrz. 2013, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.05.013.
- [119] I. Juneidi, M. Hayyan, i M. A. Hashim, „Evaluation of toxicity and biodegradability for cholinium-based deep eutectic solvents”, *RSC Adv*, t. 5, nr 102, s. 83636–83647, 2015, doi: 10.1039/C5RA12425E.
- [120] B.-Y. Zhao, P. Xu, F.-X. Yang, H. Wu, M.-H. Zong, i W.-Y. Lou, „Biocompatible Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride: Characterization and Application to the Extraction of Rutin from *Sophora japonica*”, *ACS Sustain Chem Eng*, t. 3, nr 11, s. 2746–2755, lis. 2015, doi: 10.1021/acssuschemeng.5b00619.

- [121] R. Bernasconi, G. Panzeri, A. Accogli, F. Liberale, L. Nobili, i L. Magagnin, „Electrodeposition from Deep Eutectic Solvents”, w *Progress and Developments in Ionic Liquids*, nr February, InTech, 2017, s. 235–261. doi: 10.5772/64935.
- [122] L. B. Santos, R. S. Assis, J. A. Barreto, M. A. Bezerra, C. G. Novaes, i V. A. Lemos, „Deep eutectic solvents in liquid-phase microextraction: Contribution to green chemistry”, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, t. 146, s. 116478, sty. 2022, doi: 10.1016/j.trac.2021.116478.
- [123] W. O. Karim, A. P. Abbott, S. Cihangir, i K. S. Ryder, „Electropolishing of nickel and cobalt in deep eutectic solvents”, *Transactions of the IMF*, t. 96, nr 4, s. 200–205, lip. 2018, doi: 10.1080/00202967.2018.1470400.
- [124] A. P. Abbott, G. Frisch, i K. S. Ryder, „Electroplating Using Ionic Liquids”, *Annu Rev Mater Res*, t. 43, nr 1, s. 335–358, lip. 2013, doi: 10.1146/annurev-matsci-071312-121640.
- [125] R. Li, Y. Hou, B. Liu, D. Wang, i J. Liang, „Electrodeposition of homogenous Ni/SiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings from deep eutectic solvent with in-situ synthesized SiO<sub>2</sub> nanoparticles”, *Electrochim Acta*, t. 222, s. 1272–1280, 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.11.101.
- [126] A. Kityk, V. Pavlik, i M. Hnatko, „Exploring deep eutectic solvents for the electrochemical and chemical synthesis of photo- and electrocatalysts for hydrogen evolution”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 48, nr 100, s. 39823–39853, grudz. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.07.158.
- [127] O. S. Hammond *i in.*, „Nanostructure of the deep eutectic solvent/platinum electrode interface as a function of potential and water content”, *Nanoscale Horiz*, t. 4, nr 1, s. 158–168, 2019, doi: 10.1039/C8NH00272J.
- [128] A. Y. M. Al-Murshedi, J. M. Hartley, A. P. Abbott, i K. S. Ryder, „Effect of water on the electrodeposition of copper on nickel in deep eutectic solvents”, *Transactions of the IMF*, t. 97, nr 6, s. 321–329, lis. 2019, doi: 10.1080/00202967.2019.1671062.
- [129] M. Lukaczynska *i in.*, „Influence of water content and applied potential on the electrodeposition of Ni coatings from deep eutectic solvents”, *Electrochim Acta*, t. 319, s. 690–704, paź. 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.06.161.

- [130] A. P. Abbott, J. C. Barron, i K. S. Ryder, „Electrolytic deposition of Zn coatings from ionic liquids based on choline chloride”, *Transactions of the IMF*, t. 87, nr 4, s. 201–207, lip. 2009, doi: 10.1179/174591909X438857.
- [131] H. Yang i R. G. Reddy, „Electrochemical deposition of zinc from zinc oxide in 2:1 urea/choline chloride ionic liquid”, *Electrochim Acta*, t. 147, s. 513–519, lis. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.09.137.
- [132] H. F. Alesary *i in.*, „Influence of additives on the electrodeposition of zinc from a deep eutectic solvent”, *Electrochim Acta*, t. 304, s. 118–130, maj 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.02.090.
- [133] J. Winiarski, B. Cieřlikowska, W. Tylus, P. Kunicki, i B. Szczygieł, „Corrosion of nanocrystalline nickel coatings electrodeposited from choline chloride:ethylene glycol deep eutectic solvent exposed in 0.05 M NaCl solution”, *Appl Surf Sci*, t. 470, nr November 2018, s. 331–339, mar. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.11.155.
- [134] J. Winiarski, A. Niciejewska, W. Tylus, K. Winiarska, K. Pazgan, i B. Szczygieł, „Effect of Annealing on Surface Morphology and Structure of Nickel Coatings Deposited from Deep Eutectic Solvents”, *Coatings*, t. 11, nr 11, s. 1347, lis. 2021, doi: 10.3390/coatings11111347.
- [135] G. Qadr, M. I. Awad, K. Haji, J. A. Jumaa, i H. H. Abdallah, „Nickel electrodeposition from deep eutectic solvents containing copper ions at a high temperature”, *J Mol Liq*, t. 378, s. 121584, maj 2023, doi: 10.1016/j.molliq.2023.121584.
- [136] A. P. Abbott, K. El Ttaib, K. S. Ryder, i E. L. Smith, „Electrodeposition of nickel using eutectic based ionic liquids”, *Transactions of the IMF*, t. 86, nr 4, s. 234–240, lip. 2008, doi: 10.1179/174591908X327581.
- [137] A. P. Abbott *i in.*, „Speciation, physical and electrolytic properties of eutectic mixtures based on CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O and urea”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, t. 16, nr 19, s. 9047, maj 2014, doi: 10.1039/c4cp00057a.
- [138] A. Y. M. Al-Murshedi, A. Al-Yasari, H. F. Alesary, i H. K. Ismail, „Electrochemical fabrication of cobalt films in a choline chloride–ethylene glycol deep eutectic solvent containing water”, *Chemical Papers*, t. 74, nr 2, s. 699–709, luty 2020, doi: 10.1007/s11696-019-01025-z.

- [139] E. Gómez, P. Cojocar, L. Magagnin, i E. Valles, „Electrodeposition of Co, Sm and SmCo from a Deep Eutectic Solvent”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, t. 658, nr 1–2, s. 18–24, lip. 2011, doi: 10.1016/j.jelechem.2011.04.015.
- [140] A. Serrà, P. Sebastián-Pascual, M. Landa-Castro, i E. Gómez, „Electrochemical assessment of high active area of cobalt deposited in deep eutectic solvent”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, t. 896, s. 115177, wrz. 2021, doi: 10.1016/j.jelechem.2021.115177.
- [141] J. G. dos R. da Costa, J. M. Costa, i A. F. de Almeida Neto, „Progress on Electrodeposition of Metals and Alloys Using Ionic Liquids as Electrolytes”, *Metals (Basel)*, t. 12, nr 12, s. 2095, grudz. 2022, doi: 10.3390/met12122095.
- [142] Y. H. You, C. D. Gu, X. L. Wang, i J. P. Tu, „Electrodeposition of Ni–Co alloys from a deep eutectic solvent”, *Surf Coat Technol*, t. 206, nr 17, s. 3632–3638, kwi. 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.03.001.
- [143] A. Florea, L. Anicai, S. Costovici, F. Golgovici, i T. Visan, „Ni and Ni alloy coatings electrodeposited from choline chloride-based ionic liquids—electrochemical synthesis and characterization”, *Surface and Interface Analysis*, t. 42, nr 6–7, s. 1271–1275, cze. 2010, doi: 10.1002/sia.3317.
- [144] T. Yanai *i in.*, „Electroplated Fe–Ni Films Prepared From Deep Eutectic Solvents”, *IEEE Trans Magn*, t. 50, nr 11, s. 1–4, lis. 2014, doi: 10.1109/TMAG.2014.2323572.
- [145] F. I. Danilov, D. A. Bogdanov, O. V. Smyrnova, S. A. Korniy, i V. S. Protsenko, „Electrodeposition of Ni–Fe alloy from a choline chloride-containing ionic liquid”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, t. 26, nr 4, s. 939–957, kwi. 2022, doi: 10.1007/s10008-022-05137-7.
- [146] M. Y. Gao *i in.*, „Facile electrochemical preparation of self-supported porous Ni–Mo alloy microsphere films as efficient bifunctional electrocatalysts for water splitting”, *J Mater Chem A Mater*, t. 5, nr 12, s. 5797–5805, 2017, doi: 10.1039/C6TA10812A.
- [147] A. Niciejewska, A. Ajmal, M. Pawlyta, M. Marczewski, i J. Winiarski, „Electrodeposition of Ni–Mo alloy coatings from choline chloride and propylene glycol deep eutectic solvent plating bath”, *Sci Rep*, t. 12, nr 1, s. 18531, lis. 2022, doi: 10.1038/s41598-022-22007-4.



- [148] V. S. Protsenko, L. S. Bobrova, T. E. Butyrina, A. S. Baskevich, S. A. Korniy, i F. I. Danilov, „Electrodeposited Ni–Mo coatings as electrocatalytic materials for green hydrogen production”, *Heliyon*, t. 9, nr 4, s. e15230, kwi. 2023, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e15230.
- [149] X. He, Z. Hu, R. Guo, Y. Li, i L. Wu, „Honeycomb structured Co–Ni–Mo alloy deposits prepared from ethylene glycol systems and used as highly active and durable electrocatalysts for HER”, *J Alloys Compd*, t. 953, s. 170190, sie. 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.170190.
- [150] Y. Hu, W. Li, L. Li, J. Wu, S. Sheng, i H. Wang, „Electrodeposition of Ni-Mo-P coatings in choline chloride-ethylene glycol deep eutectic electrolyte for high performance electrocatalyst toward hydrogen evolution reaction”, *Appl Catal A Gen*, t. 662, s. 119267, lip. 2023, doi: 10.1016/j.apcata.2023.119267.
- [151] Y. Lu *i in.*, „Electrodeposition of Ni Mo Cu coatings from roasted nickel matte in deep eutectic solvent for hydrogen evolution reaction”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 44, nr 12, s. 5704–5716, mar. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.072.
- [152] R. Li, Q. Chu, i J. Liang, „Electrodeposition and characterization of Ni–SiC composite coatings from deep eutectic solvent”, *RSC Adv*, t. 5, nr 56, s. 44933–44942, 2015, doi: 10.1039/C5RA05918F.
- [153] Y.-H. You, C.-D. Gu, X.-L. Wang, i J.-P. Tu, „Electrochemical Preparation and Characterization of Ni–PTFE Composite Coatings from a Non-Aqueous Solution Without Additives”, *Int J Electrochem Sci*, t. 7, nr 12, s. 12440–12455, grudz. 2012, doi: 10.1016/S1452-3981(23)16557-6.
- [154] V. S. Protsenko, T. E. Butyrina, D. A. Bogdanov, S. A. Korniy, i F. I. Danilov, „Electrochemical Synthesis of Ni/TiO<sub>2</sub> Composite Coatings from Deep Eutectic Solvent and Electrocatalytic Characteristics of Deposits”, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, t. 58, nr 5, s. 440–450, paź. 2022, doi: 10.3103/S106837552205009X.
- [155] V. S. Protsenko, D. A. Bogdanov, S. A. Korniy, A. A. Kityk, A. S. Baskevich, i F. I. Danilov, „Application of a deep eutectic solvent to prepare nanocrystalline Ni and Ni/TiO<sub>2</sub> coatings as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction”, *Int J*

- Hydrogen Energy*, t. 44, nr 45, s. 24604–24616, wrz. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.07.188.
- [156] F. Endres, D. MacFarlane, i A. Abbott, *Electrodeposition from Ionic Liquids*. Wiley, 2017. doi: 10.1002/9783527682706.
- [157] A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies, i R. K. Rasheed, „Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids”, *J Am Chem Soc*, t. 126, nr 29, s. 9142–9147, lip. 2004, doi: 10.1021/ja048266j.
- [158] A. P. Abbott i K. J. McKenzie, „Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, t. 8, nr 37, s. 4265, 2006, doi: 10.1039/b607329h.
- [159] E. S. C. Ferreira, I. V. Voroshylova, N. M. Figueiredo, C. M. Pereira, i M. N. D. S. Cordeiro, „Computational and experimental study of propylene: A choline chloride based deep eutectic solvent”, *J Mol Liq*, t. 298, s. 111978, sty. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111978.
- [160] A. García, E. Rodríguez-Juan, G. Rodríguez-Gutiérrez, J. J. Rios, i J. Fernández-Bolaños, „Extraction of phenolic compounds from virgin olive oil by deep eutectic solvents (DESs)”, *Food Chem*, t. 197, s. 554–561, kwi. 2016, doi: 10.1016/j.foodchem.2015.10.131.
- [161] P. M. V. Fernandes, J. M. Campiña, N. M. Pereira, C. M. Pereira, i F. Silva, „Biodegradable deep-eutectic mixtures as electrolytes for the electrochemical synthesis of conducting polymers”, *J Appl Electrochem*, t. 42, nr 12, s. 997–1003, grudz. 2012, doi: 10.1007/s10800-012-0474-5.
- [162] S. Salomé, N. M. Pereira, E. S. Ferreira, C. M. Pereira, i A. F. Silva, „Tin electrodeposition from choline chloride based solvent: Influence of the hydrogen bond donors”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, t. 703, s. 80–87, sie. 2013, doi: 10.1016/j.jelechem.2013.05.007.
- [163] N. M. Pereira, S. Salomé, C. M. Pereira, i A. Fernando Silva, „Zn–Sn electrodeposition from deep eutectic solvents containing EDTA, HEDTA, and Idranal VII”, *J Appl Electrochem*, t. 42, nr 8, s. 561–571, sie. 2012, doi: 10.1007/s10800-012-0431-3.

- [164] A. Niciejewska, W. Tylus, K. Winiarska, B. Szczygieł, i J. Winiarski, „Possibility of obtaining lanthanum doped nickel coatings from baths based on deep eutectic solvents”, *Ochrona przed Korozją*, t. 1, nr 11, s. 10–15, lis. 2022, doi: 10.15199/40.2022.11.2.
- [165] PN-ISO 4288:2011, „Specyfikacje geometrii wyrobów (GPS). Struktura geometryczna powierzchni. Metoda profilowa. Zasady i procedury oceny struktury geometrycznej powierzchni”.
- [166] L. Lipińska i R. Batijewski, „Zastosowanie metod woltamperometrycznych do kontroli procesów elektroosadzania metali”, [Online]. Dostępne na: <http://rcin.org.pl>
- [167] E. A. Mernissi Cherigui *i in.*, „Comprehensive Study of the Electrodeposition of Nickel Nanostructures from Deep Eutectic Solvents: Self-Limiting Growth by Electrolysis of Residual Water”, *The Journal of Physical Chemistry C*, t. 121, nr 17, s. 9337–9347, maj 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b01104.
- [168] J. Winiarski *i in.*, „Ni/cerium Molybdenum Oxide Hydrate Microflakes Composite Coatings Electrodeposited from Choline Chloride: Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent”, *Materials*, t. 13, nr 4, s. 924, luty 2020, doi: 10.3390/ma13040924.
- [169] R. Srinivasan i G. N. K. Ramesh Bapu, „Effect of additives on electrodeposition of nickel from acetate bath: cyclic voltammetric study”, *Transactions of the IMF*, t. 91, nr 1, s. 52–56, sty. 2013, doi: 10.1179/0020296712Z.00000000062.
- [170] M. T. Pise, S. Srinivas, A. Chatterjee, B. P. Kashyap, R. N. Singh, i S. S. V. Tatiparti, „Influence of surface condition on the current densities rendering nucleation loop during cyclic voltammetry for electrodeposition of Pd thin films”, *Surfaces and Interfaces*, t. 20, s. 100525, wrz. 2020, doi: 10.1016/j.surfin.2020.100525.
- [171] A. Sahari, A. Azizi, G. Schmerber, i A. Dinia, „Nucleation, growth, and morphological properties of electrodeposited nickel films from different baths”, *Surface Review and Letters*, t. 15, nr 06, s. 717–725, grudz. 2008, doi: 10.1142/S0218625X08012165.
- [172] S. Shetty i A. C. Hegde, „Magnetically Induced Electrodeposition of Ni-Mo Alloy for Hydrogen Evolution Reaction”, *Electrocatalysis*, t. 8, nr 3, s. 179–188, maj 2017, doi: 10.1007/s12678-017-0350-5.

- [173] A. Laszczyńska, W. Tylus, i I. Szczygieł, „Electrocatalytic properties for the hydrogen evolution of the electrodeposited Ni–Mo/WC composites”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 46, nr 44, s. 22813–22831, cze. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.04.103.
- [174] S. A. Vilekar, I. Fishtik, i R. Datta, „Kinetics of the Hydrogen Electrode Reaction”, *J Electrochem Soc*, t. 157, nr 7, s. B1040, 2010, doi: 10.1149/1.3385391.
- [175] E. Skúlason *i in.*, „Modeling the Electrochemical Hydrogen Oxidation and Evolution Reactions on the Basis of Density Functional Theory Calculations”, *The Journal of Physical Chemistry C*, t. 114, nr 42, s. 18182–18197, paź. 2010, doi: 10.1021/jp1048887.
- [176] I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J. G. Antón, i V. Pérez-Herranz, „Assessment of the roughness factor effect and the intrinsic catalytic activity for hydrogen evolution reaction on Ni-based electrodeposits”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 36, nr 16, s. 9428–9438, sie. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.05.047.
- [177] M. Metikoš-Huković i A. Jukić, „Correlation of electronic structure and catalytic activity of Zr–Ni amorphous alloys for the hydrogen evolution reaction”, *Electrochim Acta*, t. 45, nr 25–26, s. 4159–4170, sie. 2000, doi: 10.1016/S0013-4686(00)00550-8.
- [178] T. Shinagawa, A. T. Garcia-Esparza, i K. Takanabe, „Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion”, *Sci Rep*, t. 5, nr 1, s. 13801, wrz. 2015, doi: 10.1038/srep13801.
- [179] M. A. Domínguez-Crespo, M. Plata-Torres, A. M. Torres-Huerta, I. A. Ortiz-Rodríguez, C. Ramírez-Rodríguez, i E. M. Arce-Estrada, „Influence of Fe contamination and temperature on mechanically alloyed Co–Ni–Mo electrodes for hydrogen evolution reaction in alkaline water”, *Mater Charact*, t. 56, nr 2, s. 138–146, mar. 2006, doi: 10.1016/j.matchar.2005.10.003.
- [180] C. A. Marozzi i A. C. Chialvo, „Development of electrode morphologies of interest in electrocatalysis”, *Electrochim Acta*, t. 46, nr 6, s. 861–866, sty. 2001, doi: 10.1016/S0013-4686(00)00670-8.
- [181] Y. Shen, P. Wu, C. Wang, W. Yuan, W. Yang, i X. Shang, „Electrodeposition of amorphous Ni–Fe–Mo composite as a binder-free and high-performance electrocatalyst for hydrogen generation from alkaline water electrolysis”, *Int J*

- Hydrogen Energy*, t. 48, nr 85, s. 33130–33138, paź. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.03.327.
- [182] V. Benavente Llorente, L. A. Diaz, G. I. Lacconi, G. C. Abuin, i E. A. Franceschini, „Effect of duty cycle on NiMo alloys prepared by pulsed electrodeposition for hydrogen evolution reaction”, *J Alloys Compd*, t. 897, s. 163161, mar. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.163161.
- [183] S. Elsharkawya, S. Hammad, i I. El-hallaga, „Electrodeposition of Ni nanoparticles from deep eutectic solvent and aqueous solution promoting high stability electrocatalyst for hydrogen and oxygen evolution reactions”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, t. 26, nr 6–7, s. 1501–1517, lip. 2022, doi: 10.1007/s10008-022-05177-z.
- [184] Y. Wang *i in.*, „A 3D Nanoporous Ni–Mo Electrocatalyst with Negligible Overpotential for Alkaline Hydrogen Evolution”, *ChemElectroChem*, t. 1, nr 7, s. 1138–1144, lip. 2014, doi: 10.1002/celec.201402089.
- [185] M. Xia, T. Lei, N. Lv, i N. Li, „Synthesis and electrocatalytic hydrogen evolution performance of Ni–Mo–Cu alloy coating electrode”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 39, nr 10, s. 4794–4802, mar. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.01.091.
- [186] A. N. Mansour, „Characterization of NiO by XPS”, *Surface Science Spectra*, t. 3, nr 3, s. 231–238, lip. 1994, doi: 10.1116/1.1247751.
- [187] G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, i J. H. Sluyters, „The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element”, *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, t. 176, nr 1–2, s. 275–295, wrz. 1984, doi: 10.1016/S0022-0728(84)80324-1.
- [188] L. Chen i A. Lasia, „Study of the Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Nickel-Zinc Alloy Electrodes”, *J Electrochem Soc*, t. 138, nr 11, s. 3321–3328, lis. 1991, doi: 10.1149/1.2085409.
- [189] P. Los, A. Rami, i A. Lasia, „Hydrogen evolution reaction on Ni-Al electrodes”, *J Appl Electrochem*, t. 23, nr 2, s. 135–140, luty 1993, doi: 10.1007/BF00246950.

- [190] C. Hitz i A. Lasia, „Experimental study and modeling of impedance of the her on porous Ni electrodes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, t. 500, nr 1–2, s. 213–222, mar. 2001, doi: 10.1016/S0022-0728(00)00317-X.
- [191] B. Losiewicz, „The structure, morphology and electrochemical impedance study of the hydrogen evolution reaction on the modified nickel electrodes”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 29, nr 2, s. 145–157, luty 2004, doi: 10.1016/S0360-3199(03)00096-X.
- [192] R. K. Shervedani i A. Lasia, „Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Nickel-Zinc-Phosphorous Electrodes”, *J Electrochem Soc*, t. 144, nr 8, s. 2652–2657, sie. 1997, doi: 10.1149/1.1837878.
- [193] M. Manazoğlu, G. Hapçı, i G. Orhan, „Electrochemical Deposition and Characterization of Ni-Mo Alloys as Cathode for Alkaline Water Electrolysis”, *J Mater Eng Perform*, t. 25, nr 1, s. 130–137, sty. 2016, doi: 10.1007/s11665-015-1849-7.
- [194] N. Arya, P. Avasthi, A. Halder, i V. Balakrishnan, „Nickel decorated MoO<sub>3</sub> single crystal microflakes with multi-site functionality for enhanced hydrogen evolution reaction”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 46, nr 2, s. 1945–1954, sty. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.10.030.
- [195] M. Arnaudova, E. Lefterova, i R. Rashkov, „Corrosion behavior of electrodeposited nickel-based coatings with W, Mo, and TiO<sub>x</sub>”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, wrz. 2023, doi: 10.1007/s10008-023-05696-3.
- [196] T. Liu *i in.*, „Mechanism of corrosion and sedimentation of nickel electrodes for alkaline water electrolysis”, *Mater Chem Phys*, t. 303, s. 127806, lip. 2023, doi: 10.1016/j.matchemphys.2023.127806.
- [197] S. Adamczak, *Pomiary geometryczne powierzchni*. 2008.
- [198] PN-EN ISO 21920-1:2022-06, „Specyfikacje geometrii wyrobów (GPS) -- Struktura geometryczna powierzchni: Profil -- Część 1: Oznaczenie struktury geometrycznej powierzchni”.
- [199] Z. Zheng, N. Li, C.-Q. Wang, D.-Y. Li, Y.-M. Zhu, i G. Wu, „Ni–CeO<sub>2</sub> composite cathode material for hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte”, *Int J*

- Hydrogen Energy*, t. 37, nr 19, s. 13921–13932, paź. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.07.102.
- [200] J. Kubisztal, A. Budniok, i A. Lasia, „Study of the hydrogen evolution reaction on nickel-based composite coatings containing molybdenum powder”, *Int J Hydrogen Energy*, t. 32, nr 9, s. 1211–1218, cze. 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.11.020.
- [201] B. Beden i A. Bewick, „The anodic layer on nickel in alkaline solution: an investigation using in situ IR spectroscopy”, *Electrochim Acta*, t. 33, nr 11, s. 1695–1698, lis. 1988, doi: 10.1016/0013-4686(88)80245-7.
- [202] M. Dmochowska i A. Czerwiński, „Behavior of a nickel electrode in the presence of carbon monoxide”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, t. 2, nr 1, s. 16–23, sty. 1998, doi: 10.1007/s100080050059.
- [203] M. P. Soriaga *i in.*, „Electrochemical surface science twenty years later: Expeditions into the electrocatalysis of reactions at the core of artificial photosynthesis”, *Surf Sci*, t. 631, s. 285–294, sty. 2015, doi: 10.1016/j.susc.2014.06.028.
- [204] J. M. Jakšić, M. V. Vojnović, i N. V. Krstajić, „Kinetic analysis of hydrogen evolution at Ni-Mo alloy electrodes”, *Electrochim Acta*, t. 45, nr 25–26, s. 4151–4158, sie. 2000, doi: 10.1016/S0013-4686(00)00549-1.
- [205] A. Kawashima, E. Akiyama, H. Habazaki, i K. Hashimoto, „Characterization of sputter-deposited Ni-Mo and Ni-W alloy electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline solution”, *Materials Science and Engineering: A*, t. 226–228, s. 905–909, cze. 1997, doi: 10.1016/S0921-5093(97)80095-0.
- [206] J. G. Highfield, E. Claude, i K. Oguro, „Electrocatalytic synergism in Ni/Mo cathodes for hydrogen evolution in acid medium: A new model”, *Electrochim Acta*, t. 44, nr 16, s. 2805–2814, kwi. 1999, doi: 10.1016/S0013-4686(98)00403-4.
- [207] X. Yu *i in.*, „Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Media: Alpha- or Beta-Nickel Hydroxide on the Surface of Platinum?”, *ACS Energy Lett*, t. 3, nr 1, s. 237–244, sty. 2018, doi: 10.1021/acsenergylett.7b01103.
- [208] N. Danilovic *i in.*, „Enhancing the Alkaline Hydrogen Evolution Reaction Activity through the Bifunctionality of Ni(OH)<sub>2</sub> /Metal Catalysts”, *Angewandte Chemie*, t. 124, nr 50, s. 12663–12666, grudz. 2012, doi: 10.1002/ange.201204842.

- [209] J. H. J. Wijten *i in.*, „Electrolyte Effects on the Stability of Ni–Mo Cathodes for the Hydrogen Evolution Reaction”, *ChemSusChem*, t. 12, nr 15, s. 3491–3500, sie. 2019, doi: 10.1002/cssc.201900617.
- [210] J. H. J. Wijten, L. D. B. Mandemaker, T. C. van Eeden, J. E. Dubbeld, i B. M. Weckhuysen, „In Situ Study on Ni–Mo Stability in a Water-Splitting Device: Effect of Catalyst Substrate and Electric Potential”, *ChemSusChem*, t. 13, nr 12, s. 3172–3179, cze. 2020, doi: 10.1002/cssc.202000678.
- [211] L. Rößner, H. Schwarz, I. Veremchuk, R. Zerdoumi, T. Seyller, i M. Armbrüster, „Challenging the Durability of Intermetallic Mo–Ni Compounds in the Hydrogen Evolution Reaction”, *ACS Appl Mater Interfaces*, t. 13, nr 20, s. 23616–23626, maj 2021, doi: 10.1021/acsami.1c02169.
- [212] Z. Luo *i in.*, „Mesoporous MoO<sub>3-x</sub> Material as an Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reactions”, *Adv Energy Mater*, t. 6, nr 16, sie. 2016, doi: 10.1002/aenm.201600528.
- [213] H. Sinaim, D. J. Ham, J. S. Lee, A. Phuruangrat, S. Thongtem, i T. Thongtem, „Free-polymer controlling morphology of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanobelts by a facile hydrothermal synthesis, their electrochemistry for hydrogen evolution reactions and optical properties”, *J Alloys Compd*, t. 516, s. 172–178, mar. 2012, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.12.024.
- [214] R. S. Datta *i in.*, „Highly active two dimensional  $\alpha$ -MoO<sub>3-x</sub> for the electrocatalytic hydrogen evolution reaction”, *J Mater Chem A Mater*, t. 5, nr 46, s. 24223–24231, 2017, doi: 10.1039/C7TA07705J.
- [215] Y. Zhu *i in.*, „Nanostructured MoO<sub>3</sub> for Efficient Energy and Environmental Catalysis”, *Molecules*, t. 25, nr 1, s. 18, grudz. 2019, doi: 10.3390/molecules25010018.
- [216] M. Zhang, R. Li, D. Hu, X. Huang, Y. Liu, i K. Yan, „Porous molybdenum trioxide as a bifunctional electrocatalyst for oxygen and hydrogen evolution”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, t. 836, s. 102–106, mar. 2019, doi: 10.1016/j.jelechem.2019.01.065.



- [217] J. A. Bau *i in.*, „Role of Oxidized Mo Species on the Active Surface of Ni–Mo Electrocatalysts for Hydrogen Evolution under Alkaline Conditions”, *ACS Catal*, t. 10, nr 21, s. 12858–12866, lis. 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c02743.

## Spis symboli i oznaczeń

AC	– prąd zmienny
ACh	– chlorek amonu (ang. <i>ammonium chloride</i> )
AEC	– elektrolizer alkaliczny (ang. <i>alkaline electrolysis cell</i> )
AEM	– elektrolizer z membraną wymiany anionów (ang. <i>anion exchange membrane</i> )
$A_{\text{geometric}}$	– powierzchnia geometryczna, $\text{cm}^2$
$A_{\text{real}}$	– powierzchnia właściwa wyznaczona na podstawie EIS, $\text{cm}^2$
BET	– pole powierzchni Brunauera-Emmetta-Tellera
CA	– kwas cytrynowy (ang. <i>citric acid</i> )
CCUS	– technologie wychwytu, utylizacji i składowania dwutlenku węgla, (ang. <i>carbon capture, utilization and storage</i> )
$C_{\text{dl}}$	– pojemność warstwy podwójnej, $F$
ChCl	– chlorek choliny
ChCl:EG	– rozpuszczalnik eutektyczny złożony z chlorku choliny i glikolu etylenowego
ChCl:PG	– rozpuszczalnik eutektyczny złożony z chlorku choliny i glikolu propylenowego
ChCl:U	– rozpuszczalnik eutektyczny złożony z chlorku choliny i mocznika
CPE	– element stałofazowy
CV	– woltamperometria cykliczna (ang. <i>cyclic voltammetry</i> )
CVD	– chemiczne osadzanie z fazy gazowej (ang. <i>chemical vapour deposition</i> )
DES	– rozpuszczalnik (głęboko) eutektyczny (ang. <i>deep eutectic solvent</i> )
E	– potencjał, $V$
$E_{\text{corr}}$	– potencjał korozji, $mV$

ECSA	– powierzchnia aktywna elektrochemicznie (ang. <i>electrochemically active surface area</i> )
EDS	– metoda spektroskopii dyspersji energii (ang. <i>energy dispersive spectroscopy</i> )
EIS	– elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (ang. <i>electrochemical impedance spectroscopy</i> )
Eoc	– potencjał obwodu otwartego
FABMS	– spektroskopia masowa z wykorzystaniem bombardowania szybkimi atomami (ang. <i>fast atom bombardment mass spectrometry</i> )
FCC	– układ krystalograficzny regularny (sześcienny) ściennie centrowany
GIXD	– dyfrakcja z zastosowaniem stałego kąta padania (ang. <i>grazing incidence X-ray diffraction</i> )
HER	– reakcja wydzielania wodoru (ang. <i>hydrogen evolution reaction</i> )
$i$	– gęstość prądu, $mA \cdot cm^{-2}$
$i/R_f$	– wewnętrzna aktywność katalityczna, $\mu A \cdot cm^{-2}$
$i_0$	– gęstość prądu wymiany, $\mu A \cdot cm^{-2}$
$i_{100}/R_f$	– gęstość prądu przy nadpotencjale 100 mV znormalizowana do współczynnika chropowatości, $\mu A \cdot cm^{-2}$
$i_{200}/R_f$	– gęstość prądu przy nadpotencjale 200 mV znormalizowana do współczynnika chropowatości, $\mu A \cdot cm^{-2}$
$i_{300}/R_f$	– gęstość prądu przy nadpotencjale 300 mV znormalizowana do współczynnika chropowatości, $\mu A \cdot cm^{-2}$
$I_{corr}$	– gęstość prądu korozji, $\mu A \cdot cm^{-2}$
LPR	– metoda pomiaru oporu polaryzacji (ang. <i>linear polarization resistance</i> )
LSV	– woltamperometria liniowa (ang. <i>linear sweep voltammetry</i> )
OZE	– odnawialne źródła energii
PEM	– elektrolizer z polimerową membraną wymiany protonów, (ang. <i>proton exchange membrane</i> )

PG	– glikol propylenowy
PVD	– fizyczne osadzanie z fazy gazowej (ang. <i>physical vapour deposition</i> )
Ra	– średnie odchylenie rzędnych profilu chropowatości, $\mu\text{m}$
R <sub>ct</sub>	– rezystancja przenoszenia ładunku, $\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$
RDE	– wirująca elektroda dyskowa (ang. <i>rotating disk electrode</i> )
R <sub>f</sub>	– współczynnik chropowatości
RHE	– odwracalna elektroda wodorowa (ang. <i>reversible hydrogen electrode</i> )
R <sub>p</sub>	– opór polaryzacji, $k\Omega\cdot\text{cm}^2$
R <sub>s</sub>	– rezystancja elektrolitu, $\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$
S <sub>a</sub>	– powierzchnia właściwa wyznaczona z pomiaru topografii powierzchni (ang. <i>surface area</i> ), $\text{mm}^2$
SAED	– dyfrakcja elektronów (ang. <i>selected area (electron) diffraction</i> )
SE	– elektrony wtórne (ang. <i>secondary electron</i> )
SEM	– skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. <i>scanning electron microscope</i> )
SOEC	– elektrolizer stałotlenkowy (ang. <i>solid oxide electrolyzers</i> )
TEM	– transmisyjny mikroskop elektronowy (ang. <i>transmission electron microscope</i> )
TOF	– częstotliwość cykli katalitycznych (ang. <i>turnover frequency</i> )
XPS	– rentgenowska spektrometria fotoelektronów (ang. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> )
XRD	– dyfrakcja rentgenowska (ang. <i>X-ray diffraction</i> )
Z	– impedancja, $\Omega\cdot\text{cm}^2$
$\alpha$	– kąt padania wiązki rentgenowskiej
$\beta_c$	– nachylenie krzywej Tafela, $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$
$\eta_{10}$	– nadpotencjał przy gęstości prądu $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , $\text{mV}$
$\theta$	– kąt Bragga

## Spis rysunków

Rys. 1. Wszystkie kolory wodoru [18]? .....	13
Rys. 2. Prognoza wzrostu produkcji wodoru zielonego i niebieskiego do roku 2030 [10].	14
Rys. 3. Schematyczne przedstawienie gospodarki wodorowej [23]. .....	15
Rys. 4. Gospodarka wodorowa Polski – plany rozwoju [8]. .....	17
Rys. 5. Schemat elektrolizy wody. ....	17
Rys. 6. Schematyczne przedstawienie mechanizmu wydzielania wodoru w środowisku kwaśnym (a) oraz alkalicznym (b) (M – elektroda metalowa).....	18
Rys. 7. Schematyczne przedstawienie zasad pracy elektrolizerów: AEC (a), AEM (b), PEM (c), SOEC (d) [14]. .....	19
Rys. 8. Krzywe wulkaniczne – zależności gęstości prądu wymiany ( $i_0$ ) od energii wiązania atomu wodoru do powierzchni elektrody ( $E_{M-Hads}$ , $\Delta E_H$ ) dla reakcji wydzielania wodoru w środowisku kwasowym [47] (a) oraz zasadowym [48] (b). .....	21
Rys. 9. Nadpotencjał (V), w reakcji wydzielania wodoru (HER) oraz tlenu (OER), wybranych materiałów elektrodowych w środowisku kwaśnym oraz zasadowym po dwóch godzinach kondycjonowania próbki przy gęstości prądu $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ [98]. ...	24
Rys. 10. Wydane publikacje zawierające wyrażenia: hydrogen evolution reaction (a), hydrogen evolution reaction + Ni-Mo (b), deep eutectic solvent (c), na podstawie web of science. ....	29
Rys. 11. Schematyczne przedstawienie układów do elektroosadzania powłok stopowych Ni-Mo w kąpielach na bazie DES: WE – elektroda pracująca, CE – elektroda pomocnicza, RE – elektroda odniesienia, RDE – wirująca elektroda dyskowa.....	36
Rys. 12. Zależność gęstości prądu (i) od czasu elektroosadzania (t): wpływ dodatku $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (a), wpływ dodatku $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $\text{NH}_4\text{Cl}$ (b), wpływ zmiany stężenia $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i dodatku $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (c). ....	37
Rys. 13. Krzywe woltamperometryczne (CV) zarejestrowane w badanym rozpuszczalniku eutektycznym (ChCl:PG) z dodatkiem molibdenianu(VI) amonu (Mo), chlorku niklu(II) (Ni), kwasu cytrynowego (CA) oraz chlorku amonu (ACh). ....	48
Rys. 14. Krzywe woltamperometryczne (CV) zarejestrowane w kąpielach na bazie rozpuszczalnika eutektycznym (ChCl:PG) z dodatkiem molibdenianu (VI) amonu (Mo), chlorku niklu (II) (Ni), kwasu cytrynowego (CA) oraz chlorku amonu (ACh). .....	51

- Rys. 15. Mikrofotografie SEM powłok elektroosadzonych z kąpeli 2 – NiMo0,01, w czasie 15 min, przy różnych potencjałach:  $-0,4$  V vs. Ag (a),  $-0,6$  V vs. Ag (b),  $-0,8$  V vs. Ag (c),  $-1,0$  V vs. Ag (d),  $-1,2$  V vs. Ag (e) oraz krzywa woltamperometryczna (f)..... 54
- Rys. 16. Mikrofotografie SEM powłok elektroosadzonych z kąpeli 3 – NiMo0,02, w czasie 15 min, przy różnych potencjałach:  $-0,6$  V vs. Ag (a),  $-0,8$  V vs. Ag (b),  $-1,0$  V vs. Ag (c),  $-1,2$  V vs. Ag (d) oraz krzywa woltamperometryczna (e). ..... 55
- Rys. 17. Mikrofotografie SEM powłok elektroosadzonych z kąpeli 6 – NiMo0,01CA0,3, w czasie 15 min, przy różnych potencjałach:  $-0,6$  V vs. Ag (a),  $-0,8$  V vs. Ag (b),  $-1,0$  V vs. Ag (c),  $-1,2$  V vs. Ag (d) oraz krzywa woltamperometryczna (e)..... 56
- Rys. 18. Mikrofotografie SEM powłok elektroosadzonych z kąpeli 10 – NiMo0,01ACh0,3, w czasie 15 min, przy różnych potencjałach:  $-0,6$  V vs. Ag (a),  $-0,8$  V vs. Ag (b),  $-1,0$  V vs. Ag (c),  $-1,2$  V vs. Ag (d) oraz krzywa woltamperometryczna (e)..... 57
- Rys. 19. Mikrofotografie SEM powłok elektroosadzonych z kąpeli 12 – NiMo0,01CA0,3ACh0,1, w czasie 15 min, przy różnych potencjałach:  $-0,6$  V vs. Ag (a),  $-0,8$  V vs. Ag (b),  $-1,0$  V vs. Ag (c),  $-1,2$  V vs. Ag (d) oraz krzywa woltamperometryczna (e)..... 58
- Rys. 20. Krzywe woltamperometryczne zarejestrowane w  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztworze KOH na powłoce elektroosadzonej z kąpeli: 0 – Ni (a) oraz podłoża Cu (b). ..... 59
- Rys. 21. Krzywe woltamperometryczne zarejestrowane w  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztworze KOH na powłokach elektroosadzonych z kąpeli: 1 – NiMo0,005 (a), 2 – NiMo0,01 (b), 3 – NiMo0,02 (c). ..... 60
- Rys. 22. Krzywe woltamperometryczne zarejestrowane w  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztworze KOH na powłokach elektroosadzonych z kąpeli: 4 – NiMo0,01CA0,1 (a), 5 – NiMo0,01CA0,2 (b), 6 – NiMo0,01CA0,3 (c)..... 61
- Rys. 23. Krzywe woltamperometryczne zarejestrowane w  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztworze KOH na powłokach elektroosadzonych z kąpeli: 8 – NiMo0,01ACh0,1 (a), 9 – NiMo0,01ACh0,2 (b), 10 – NiMo0,01ACh0,3 (c)..... 62
- Rys. 24. Krzywe woltamperometryczne zarejestrowane w  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztworze KOH na powłokach elektroosadzonych z kąpeli: 7 – NiMo0,02CA0,1 (a), 11 – NiMo0,01CA0,1ACh0,1 (b), 12 – NiMo0,01CA0,3ACh0,1 (c). ..... 63

- Rys. 25. Gęstości prądu katodowego zarejestrowane przy potencjale  $-0,58$  V vs. RHE dla wybranych numerów cykli z pomiarów metodą woltamperometrii cyklicznej. .... 63
- Rys. 26. Krzywe polaryzacji katodowej zarejestrowane w  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  roztworze KOH dla powłok: 0 – Ni, 1 – NiMo0,005, 3 – NiMo0,02. .... 66
- Rys. 27. Krzywe polaryzacji katodowej zarejestrowane w  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  roztworze KOH dla powłok: 2 – NiMo0,01, 4 – NiMo0,01CA0,1, 8 – NiMo0,01ACh0,1, 11 – NiMo0,01CA0,1ACh0,1. .... 66
- Rys. 28. Krzywe polaryzacji katodowej zarejestrowane w  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  roztworze KOH dla powłok: 0 – Ni, 4 – NiMo0,01CA0,1, 7 – NiMo0,02CA0,1. .... 67
- Rys. 29. Obwód zastępczy z jedną stałą czasową (1TC). .... 72
- Rys. 30. Wykresy Nyquist'a zarejestrowane przy różnych nadpotencjałach katodowych dla badanych powłok Ni-Mo oraz Ni. Linie ciągłe przedstawiają dopasowania uzyskane z wykorzystaniem modelu z Rys. 29. .... 73
- Rys. 31. Wykresy przedstawiające współczynnik chropowatości –  $R_f$  (a), współczynniki wewnętrznej aktywności katalityczne: w stanie równowagowym –  $i_0/R_f$  (b), oraz przy nadpotencjałach  $100 \text{ mV} - i_{100}/R_f$  (c),  $200 \text{ mV} - i_{200}/R_f$  (d),  $300 \text{ mV} - i_{300}/R_f$  (e). .... 77
- Rys. 32. Krzywe potencjodynamiczne znormalizowane do współczynnika chropowatości. .... 78
- Rys. 33. Krzywe woltamperometryczne zarejestrowane w  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  roztworze KOH na powłokach elektroosadzonych na RDE z kąpeli 7 – NiMo0,02CA0,1, przy potencjale  $-0,6$  V vs. Ag w czasie: 15 min (a), 1 h (b), 2 h (c), 4 h (d). .... 80
- Rys. 34. Krzywe woltamperometryczne zarejestrowane w  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  roztworze KOH na powłokach elektroosadzonych na RDE z kąpeli 7 – NiMo0,02CA0,1, przy potencjale  $-0,6$  V vs. Ag w czasie 60 min, osadzanych wielokrotnie z tej samej kąpeli o objętości 50 ml: 1. osadzanie (a), 2. osadzanie (b), 3. osadzanie (c), 5. osadzanie (d). .... 81
- Rys. 35. Gęstości prądu katodowego zarejestrowane przy potencjale  $-0,65$  V vs. RHE dla wybranych numerów cykli z pomiarów metodą woltamperometrii cyklicznej dla powłok elektroosadzonych w różnym czasie oraz wielokrotnie z tej samej objętości kąpeli 7 – NiMo0,02CA0,1 przy potencjale osadzania  $-600$  mV vs. Ag. .... 82
- Rys. 36. Krzywe chronopotencjometryczne zarejestrowane w  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  roztworze KOH, w czasie 48 h, przy stałej gęstości prądu  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  dla wybranych powłok Ni-Mo oraz powłoki odniesienia Ni. .... 83

- Rys. 37. Potencjał korozyjny ( $E_{\text{corr}}$ , a), gęstość prądu korozji ( $I_{\text{corr}}$ , b) oraz rezystancja polaryzacji ( $R_p$ , c) zarejestrowane podczas 12-godzinnej ekspozycji powłok Ni-Mo oraz powłoki odniesienia Ni w  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztworze KOH. .... 85
- Rys. 38. Mikrofotografie SEM powłok elektroosadzonych przy potencjale  $-600 \text{ mV vs. Ag}$ , temp.  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , w czasie 60 min, z kąpeli: 1 – NiMo<sub>0,005</sub> (a, b), 2 – NiMo<sub>0,01</sub> (c, d), 3 – NiMo<sub>0,02</sub> (e, f). .... 89
- Rys. 39. Mikrofotografie SEM powłok elektroosadzonych przy potencjale  $-600 \text{ mV vs. Ag}$ , temp.  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , w czasie 60 min, z kąpeli: 4 – NiMo<sub>0,01CA0,1</sub> (a, b), 5 – NiMo<sub>0,01CA0,2</sub> (c, d), 6 – NiMo<sub>0,01CA0,3</sub> (e, f). .... 90
- Rys. 40. Mikrofotografie SEM powłok elektroosadzonych przy potencjale  $-600 \text{ mV vs. Ag}$ , temp.  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , w czasie 60 min, z kąpeli: 8 – NiMo<sub>0,01ACh0,1</sub> (a, b), 9 – NiMo<sub>0,01ACh0,2</sub> (c, d), 10 – NiMo<sub>0,01ACh0,3</sub> (e, f). .... 91
- Rys. 41. Mikrofotografie SEM powłok elektroosadzonych przy potencjale  $-600 \text{ mV vs. Ag}$ , temp.  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , w czasie 60 min, z kąpeli: 7 – NiMo<sub>0,02CA0,1</sub> (a, b), 11 – NiMo<sub>0,01CA0,1ACh0,1</sub> (c, d), 12 – NiMo<sub>0,01CA0,3ACh0,1</sub> (e, f). .... 92
- Rys. 42. Mikrofotografie HR-SEM powłoki 0 - Ni elektroosadzonej przy potencjale  $-600 \text{ mV vs. Ag}$ , temp.  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , w czasie 1 h. .... 94
- Rys. 43. Mikrofotografie HR-SEM powłoki 3 – NiMo<sub>0,02</sub> elektroosadzonej przy potencjale  $-600 \text{ mV vs. Ag}$ , temp.  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , w czasie 1 h. .... 95
- Rys. 44. Mikrofotografie HR-SEM powłoki 7 – NiMo<sub>0,02CA0,1</sub> elektroosadzonej przy potencjale  $-600 \text{ mV vs. Ag}$ , temp.  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , w czasie 1 h. .... 96
- Rys. 45. Mapy topograficzne powłok Ni-Mo osadzonych na podłożu miedzianym: 0 – Ni (a), 1 – NiMo<sub>0,005</sub> (b), 2 – NiMo<sub>0,01</sub> (c), 3 – NiMo<sub>0,02</sub> (d). .... 97
- Rys. 46. Mapy topograficzne powłok Ni-Mo osadzonych na podłożu miedzianym: 4 – NiMo<sub>0,01CA0,1</sub> (a), 7 – NiMo<sub>0,02CA0,1</sub> (b), 8 – NiMo<sub>0,01ACh0,1</sub> (c), 11 – NiMo<sub>0,01CA0,1ACh0,1</sub> (d). .... 98
- Rys. 47. Dyfraktogram powłoki niklowej 0 – Ni. .... 99
- Rys. 48. Dyfraktogramy otrzymane techniką GIXD powłok: 1 – NiMo<sub>0,005</sub> (a) oraz 2 – NiMo<sub>0,01</sub> (b). .... 100
- Rys. 49. Dyfraktogramy otrzymane techniką GIXD powłok: 3 – NiMo<sub>0,02</sub> (a) oraz 7 – NiMo<sub>0,02CA0,1</sub> (b). .... 101
- Rys. 50. Dyfraktogramy otrzymane techniką GIXD powłok: 8 – NiMo<sub>0,01ACh0,1</sub> (a) oraz 11 – NiMo<sub>0,01CA0,1ACh0,1</sub> (b). .... 102



- Rys. 51. Mikrofotografie TEM powłoki 7 – NiMo<sub>0,02</sub>CA<sub>0,1</sub> elektroosadzonej przy potencjale  $-0,6$  V, w czasie 60 min..... 103
- Rys. 52. Widma XPS Ni 2p<sub>3/2</sub> oraz Mo 3d dla powłoki 7 – NiMo<sub>0,02</sub>CA<sub>0,1</sub> zarejestrowane dla powłoki „surowej” (a) oraz po 25 (b) i 100 (c) cyklach polaryzacji techniką CV w 1 mol·dm<sup>-3</sup> roztworze KOH. .... 105

## Spis tabel

Tabela 1. Podział rozpuszczalników eutektycznych, ze względu na donora i akceptora [107], [108], [121], [122]. .....	26
Tabela 2. Skład chemiczny kąpeli galwanicznych wykorzystanych do elektroosadzania powłok stopowych Ni-Mo oraz niklowej powłoki odniesienia. ....	33
Tabela 3. Właściwości fizyczne kąpeli wykorzystanych do elektroosadzania powłok stopowych Ni-Mo oraz niklowej powłoki odniesienia. ....	34
Tabela 4. Wydajność (%) oraz szybkość elektroosadzania ( $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ ) dla wybranych próbek otrzymanych przy potencjale katodowym $-600\text{ mV vs. Ag}$ , 60 min, $60\text{ }^\circ\text{C}$ . ....	38
Tabela 5. Wydajność (%) oraz szybkość elektroosadzania ( $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ ) dla powłok osadzanych z kąpeli 7 – NiMo0,02CA0,1 w miarę wzrostu czasu oraz powłok osadzanych wielokrotnie z tej samej kąpeli o objętości 50 ml. ....	39
Tabela 6. Nachylenie Tafela ( $\beta_c$ ), gęstość prądu wymiany ( $i_0$ ) oraz nadpotencjał przy gęstości prądu $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ( $\eta_{10}$ ) wyznaczone z krzywych polaryzacyjnych przedstawionych na Rys. 26, Rys. 27, Rys. 28. ....	68
Tabela 7. Porównanie otrzymanych wyników z danymi literaturowymi.....	69
Tabela 8. Parametry elektrochemiczne obliczone na podstawie widm EIS.....	74
Tabela 9. Wyniki analizy EDS powłok elektroosadzonych z kąpeli 0 – 12, przy potencjale katodowym 600 mV, w czasie 1 h, w temperaturze $60\text{ }^\circ\text{C}$ . ....	87
Tabela 10. Skład powierzchni (%at.) powłoki 7 – NiMo0,02CA0,1 w stanie „surowa” oraz po 25 i 100 cyklach polaryzacji metodą woltamperometrii cyklicznej w $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztworze KOH oraz stosunki atomowe Ni:Mo przed i po dwóch trawieniach $\text{Ar}^+$ . 104	
Tabela 11. Procentowe udziały poszczególnych form Ni i Mo obecnych na powierzchni badanych powłok obliczone na podstawie dekonwolucji widm Ni 2p i Mo3d. ....	106

Publikacje

Zagraniczne

- **Anna M. Niciejewska**, Aleeza Ajmal, Mirosława Pawlyta\*, Marek Marczewski, Juliusz Winiarski: *Electrodeposition of Ni–Mo alloy coatings from choline chloride and propylene glycol deep eutectic solvent plating bath* / Anna Niciejewska [i in.]. Scientific Reports. 2022, vol. 12, art. 18531, s. 1-15, 13 rys., 2 tab., bibliogr. 34 poz. ISSN: 2045-2322; 2045-2322
- Juliusz Winiarski, **Anna M. Niciejewska**, Monika Górnik, Jakub Jakubowski\*, Włodzimierz Tylus, Bogdan Szczygieł: *Titanium anodizing in a choline dihydrogenecitrate salt–oxalic acid deep eutectic solvent: a step towards green chemistry in surface finishing of titanium and its alloys* / Juliusz Winiarski [i in.]. RSC Advances. 2021, vol. 11, nr 34, s. 21104-21115, 14 rys., 4 tab., bibliogr. 34 poz. ISSN: 2046-2069
- Juliusz Winiarski, **Anna M. Niciejewska**, Włodzimierz Tylus, Katarzyna K. Winiarska, Karolina Pazgan, Bogdan Szczygieł: *Effect of annealing on surface morphology and structure of nickel coatings deposited from deep eutectic solvents* / Juliusz Winiarski [i in.]. Coatings. 2021, vol. 11, nr 11, art. 1347, s. 1-18, 10 rys., 4 tab., bibliogr. 23 poz. ISSN: 2079-6412 Topic: Multiple Application for Novel and Advanced Materials.
- Juliusz Winiarski, **Anna M. Niciejewska**, Jacek Ryl\*, Kazimierz Darowicki\*, Sylwia B. Baśladyńska, Katarzyna K. Winiarska, Bogdan Szczygieł: *Ni/cerium molybdenum oxide hydrate microflakes composite coatings electrodeposited from choline chloride: ethylene glycol deep eutectic solvent* / Juliusz Winiarski [i in.]. Materials. 2020, vol. 13, nr 4, art. 924, s. 1-17, 11 rys., 5 tab., bibliogr. 55 poz. ISSN: 1996-1944

Krajowe

- Mateusz A. Kołodziej, **Anna M. Niciejewska**, Juliusz Winiarski: *Influence of bath type for zinc plating and passivation with trivalent chromium compounds on the corrosion resistance and appearance of coatings obtained*. Ochrona przed Korozją. 2023, vol. 66, nr 5, s. 132-138. ISSN: 0473-7733; 2449-9501

- **Anna M. Niciejewska**, Włodzimierz Tylus, Marek Marczewski, Katarzyna K. Winiarska\*, Bogdan Szczygieł, Juliusz Winiarski: *Possibility of obtaining lanthanum doped nickel coatings from baths based on deep eutectic solvents =* *Możliwość otrzymania niklowych powłok z dodatkiem lantanu z kąpeli na bazie rozpuszczalników eutektycznych* / Anna Niciejewska [i in.]. *Ochrona przed Korozją*. 2022, vol. 65, nr 11, s. 344-349, 8 rys., bibliogr. 17 poz. ISSN: 0473-7733; 2449-9501

#### Wystąpienia konferencyjne

- **Anna Niciejewska**, Agnieszka Laszczyńska, Izabela Matuła, Grzegorz Dercz, Juliusz Winiarski, *Otrzymywanie i właściwości powłok stopowych Ni-Mo otrzymywanych z kąpeli na bazie DES*, XXIX Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna ANTYKOROZJA, 12-14.05.2023 r., Ustroń
- Natalia Basty, **Anna Niciejewska**, Juliusz Winiarski, *Wydzielanie elektrochemiczne powłok stopowych Co-Mo z cieczy DES*, XXIX Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna ANTYKOROZJA, 12-14.05.2023 r., Ustroń
- Mateusz Kołodziej, **Anna Niciejewska**, Juliusz Winiarski, *Badania wpływu czasu zanurzenia na morfologię powierzchni i odporność korozyjną powłok chromianowych Cr(III) wytworzonych na stali ocynkowanej galwanicznie*, XXIX Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna ANTYKOROZJA, 12-14.05.2023 r., Ustroń
- **Anna Niciejewska**, Juliusz Winiarski, *Electrodeposition of nanocrystalline Ni-Mo alloy coatings in a bath based on a choline chloride: propylene glycol deep eutectic solvent*, 7th European Congress on Advanced Nanotechnology and Nanomaterials, 14-15.10.2022 r., Rzym, Włochy
- **Anna Niciejewska**, Włodzimierz Tylus, Katarzyna Winiarska, Karolina Pazgan, Bogdan Szczygieł, Juliusz Winiarski, *Wpływ temperatury wygrzewania na wybrane właściwości powłok niklowych wydzielanych z analogów cieczy jonowych*, XXVIII Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna ANTYKOROZJA, 25-27.04.2022 r., Ustroń
- **Anna Niciejewska**, Włodzimierz Tylus, Marek Marczewski, Katarzyna Winiarska, Bogdan Szczygieł, Juliusz Winiarski, *Możliwość wydzielenia powłok niklowych domieszkowanych lantanem z kąpeli na bazie rozpuszczalnika głęboko eutektycznego*, XXVIII Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna ANTYKOROZJA, 25-27.04.2022 r., Ustroń

- Mateusz Kołodziej, **Anna Niciejewska**, Juliusz Winiarski, *Dobór technologii cynkowania galwanicznego stali i rodzaju pasywacji trójwartościowej oraz ich wpływ na morfologię powierzchni układu powłok*, XXVIII Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna ANTYKOROZJA, 25-27.04.2022 r., Ustroń
- **Anna Niciejewska**, Aleeza Ajmal, Marek Marczewski, Juliusz Winiarski, *Elektroosadzanie powłok stopowych Ni-Mo z kąpieli na bazie „zielonych rozpuszczalników” DES*, 45 Międzynarodowe Seminarium Naukowo Techniczne „Chemistry for Agriculture”, 24.11.2021, Karpacz
- Anna Mazur-Nowacka, **Anna Niciejewska**, Marek Marczewski, Juliusz Winiarski, *Anodowanie stopu tytanu Ti-6Al-4V w cieczach DES jako tzw. zielonych rozpuszczalnikach*, 45 Międzynarodowe Seminarium Naukowo Techniczne „Chemistry for Agriculture”, 24.11.2021, Karpacz.