



POLITECHNIKA RZESZOWSKA
im. Ignacego Łukasiewicza
WYDZIAŁ CHEMICZNY
Katedra Chemii Nieorganicznej
i Analitycznej



PRACA DOKTORSKA

***NANOSTRUKTURY STOPÓW KOBALTU
OSADZANE METODAMI
ELEKTROCHEMICZNYMI JAKO POWŁOKI
ELEKTROD WYDZIELANIA WODORU***

mgr inż. Aleksandra Domańska

Promotor:

dr hab. inż. Piotr Skitał, prof. PRz

Rzeszów, 2026

Szczególne wyrazy wdzięczności kieruję do mojego Promotora, którym jest

*dr hab. inż. Piotr Skitał, prof. PRz
za wsparcie merytoryczne, poświęcony czas
i udostępnienie swojej wiedzy oraz doświadczenia.*

Podziękowania kieruję również do:

*dr inż. Małgorzaty Wierzbińskiej, dr. hab. inż. Rafała Oliwy, prof. PRz
oraz mgr. inż. Patryka Rąba za wykonanie zdjęć mikroskopowych.*

*Serdecznie dziękuję Pracownikom i Doktorantom Wydziału Chemicznego
za miłą współpracę i Waszą życzliwość.*

Pracę dedykuję:

*Mojemu Narzeczonemu Kamilowi,
cieszę się, że przechodziliśmy przez ten proces razem. Dzięki Twojej obecności,
wspieraniu i zrozumieniu trudne chwile mogliśmy dzielić na dwoje, a sukcesy
przeżywać podwójnie.*

*Moim Rodzicom i Bratu; Monice, Markowi i Antoniemu,
Za stwarzanie warunków do rozwoju, wsparcie oraz wiarę w moje możliwości.*

Spis treści

Spis treści.....	7
1. Streszczenie w języku polskim.....	9
2. Streszczenie w języku angielskim	11
3. Cel i zakres pracy.....	13
4. Publikacje zgłaszane do oceny	15
5. Część literaturowa	17
5.1. Znaczenie wodoru.....	17
5.2. Wodór z surowców węglowych.....	18
5.3. Otrzymywanie wodoru w procesie elektrolizy	19
5.3.1. Termodynamika rozpadu cząsteczki wody.....	20
5.3.2. Kataliza wydzielania wodoru.....	22
5.3.3. Membrany jonowymienne w elektrolizie	24
5.4. Proces elektroosadzania	28
5.4.1. Elektroosadzanie nanostruktur.....	30
5.4.2. Powłoki stopowe Co-Ni.....	32
6. Omówienie zakresu badawczego przedstawionego w publikacjach zgłaszanych do oceny	35
6.1. Struktura powiązań między publikacjami wchodzącymi w skład cyklu	35
6.2. Modelowanie procesów elektrodowych wydzielania wodoru.....	37
6.3. Wydzielanie wodoru na elektrodach metali przejściowych w środowisku kwasowym i alkalicznym.....	41
6.4. Dodatek benzenosulfonianu sodu (SBS) w procesie elektroosadzania	44
6.5. Wydajność wydzielania wodoru w zaprojektowanym elektrolizerze.....	48
7. Wnioski.....	55
8. Bibliografia	57
9. Wykaz pozostałych osiągnięć.....	73
10. Oświadczenia współautorów publikacji przedkładanych do oceny.....	77
11. Kopie publikacji przedkładanych do oceny.....	81
11.1. Electrolytic deposition of zinc-nickel alloy coatings with organic addition	81

11.2. Modeling of the Simultaneous Hydrogen Evolution and Cobalt Electrodeposition	86
11.3. Elektrolityczne powłoki metaliczne i stopowe jako katalizatory wydzielania wodoru	95
11.4. Mathematical modeling of the hydrogen evolution process on nickel, cobalt, and Co-Ni alloy coatings in acidic and alkaline environments	110
11.5. Electrodeposition of Alloy Nanostructures (Co-Ni) in the Presence of Sodium Benzene Sulfonate (SBS) and Their Application in Alkaline Hydrogen Evolution	118
11.6. Application of anion exchange membranes Fumasep FAA-3-PK-130 and PiperION as components of a laboratory electrolyzer for electrochemical hydrogen evolution	131

1. Streszczenie w języku polskim

Przedłożona rozprawa doktorska poświęcona jest badaniom nad elektrochemicznym wytwarzaniem oraz oceną właściwości powłok metalicznych i stopowych Co-Ni. Uwzględniono praktyczne zastosowanie tych materiałów jako katody w procesie elektrolitycznego wydzielania wodoru. Metoda ta uznawana jest za ekologiczną technikę produkcji wodoru, jednakże niesie ze sobą wiele wyzwań, głównie ekonomicznych. Zastąpienie elektrod z metali szlachetnych pozwala na ograniczenie kosztów ekologicznego pozyskiwania tego gazu. Głównym celem pracy było określenie zależności pomiędzy warunkami elektroosadzania, strukturą i składem otrzymanych powłok a oceną ich wydajności w warunkach pracy elektrolizera.

Pierwszy etap badań obejmował analizę procesów elektrodowych z wykorzystaniem opisu teoretycznego i modelowania matematycznego. Opracowano model jednoczesnego osadzania kobaltu i wydzielania wodoru. Istotną część pracy stanowiły badania eksperymentalne nad elektrochemicznym wytwarzaniem powłok Co, Ni, Co-Ni oraz ich charakterystyką elektrochemiczną i strukturalną. Przeanalizowano wpływ parametrów osadzania na adhezję powłok do podłoża chromoniklowego, ich skład chemiczny oraz aktywność elektrokatalityczną w procesie wydzielania wodoru. Badania prowadzono w środowisku kwasowym i alkalicznym, co umożliwiło odniesienie uzyskanych wyników do odmiennych mechanizmów reakcji wodorowej. Wykazano, że powłoki metaliczne i stopowe Co-Ni charakteryzują się wyższą wydajnością prądową w porównaniu z niepowlekaną stalą chromoniklową, przy czym w środowisku alkalicznym szczególnie korzystne właściwości wykazują powłoki stopowe. Następnie, na podstawie danych doświadczalnych, przeprowadzono analizę kinetyki wydzielania wodoru na podstawie modelu matematycznego. W sposób ilościowy wyznaczono wpływ rodzaju materiału elektrodowego oraz grubości powłoki na przebieg procesu. Uzyskane wyniki pozwoliły na określenie mechanizmów reakcji oraz parametrów kinetycznych charakteryzujących badane układy.

Kolejną część pracy stanowiły badania nad wpływem dodatku organicznego w postaci benzenosulfonianu sodu na proces elektroosadzania oraz właściwości otrzymanych powłok. Wykazano, że obecność dodatku sprzyja formowaniu drobnoziarnistej struktury, poprawia adhezję powłok do podłoża, zmniejsza chropowatość powierzchni oraz zwiększa odporność korozyjną. Jednocześnie

stwierdzono, że dodatek istotnie wpływa na potencjał osadzania, kinetykę przenoszenia elektronów oraz stabilność materiału katalitycznego podczas wydzielania wodoru.

Ostatni etap badań obejmował testy aplikacyjne opracowanych powłok Co-Ni w laboratoryjnym elektrolizerze alkalicznym, również z zastosowaniem membran anionowymiennych. Przeprowadzono analizę wpływu elementu membranowego na opór układu, napięcie pracy elektrolizera oraz efektywność separacji gazów. Porównano właściwości klasycznych oraz nowoczesnych membran anionowymiennych, wykazując, że membrany oparte na nośnikach piperazynowych charakteryzują się niższą rezystancją jonową, lepszą selektywnością transportu anionów oraz wysoką trwałością chemiczną, co przekłada się na poprawę wydajności procesu wydzielania wodoru.

Uzyskane wyniki potwierdzają, że kompleksowe podejście łączące opis mechanizmów procesów elektrodowych, syntezę i modyfikację powłok oraz ich ocenę aplikacyjną umożliwia świadome projektowanie materiałów elektrodowych o podwyższonej aktywności i trwałości. Praca wnosi istotny wkład w rozwój materiałów elektrodowych dla technologii wodorowych oraz elektrolizerów alkalicznych.

2. Streszczenie w języku angielskim

The submitted doctoral dissertation is devoted to research on the electrochemical fabrication and evaluation of the properties of metallic and CoNi alloy coatings. The practical application of these materials as cathodes in the electrolytic hydrogen evolution process was considered. This method is considered an environmentally friendly technique for hydrogen production; however, it is associated with several challenges, primarily economic. Replacing precious-metal electrodes reduces the cost of the environmentally friendly production of this gas. The main objective of the dissertation was to determine the relationships among electrodeposition conditions, the structure and composition of the resulting coatings, and their performance under electrolyser operating conditions.

The first stage of the research involved analysing electrode processes using theoretical descriptions and mathematical modeling. A model describing the simultaneous deposition of cobalt and hydrogen evolution was developed. An essential part of the study consisted of experimental investigations into the electrochemical fabrication of Co, Ni, and Co-Ni coatings, along with their electrochemical and structural characterization. The influence of deposition parameters on coating adhesion to chromium-nickel steel substrates, chemical composition, and electrocatalytic activity toward the hydrogen evolution reaction was analyzed. The experiments were conducted in both acidic and alkaline environments, enabling the obtained results to be related to different hydrogen evolution mechanisms. It has been demonstrated that metallic and Co-Ni alloy coatings have higher current efficiency compared to uncoated chromium-nickel steel, with alloy coatings exhibiting particularly favourable properties in alkaline environments. Subsequently, based on experimental data, the kinetics of hydrogen evolution were analyzed using a mathematical model. The influence of electrode material type and coating thickness on the process was quantitatively determined. The obtained results enabled the identification of reaction mechanisms and kinetic parameters characterising the investigated systems.

Another part of the dissertation involved research into the effect of an organic additive, sodium benzenesulfonate, on the electrodeposition process and the properties of the coatings obtained. It was shown that the additive promotes the formation of a fine-grained structure, improves coating adhesion to the substrate, reduces surface

roughness, and enhances corrosion resistance. At the same time, it was found that the additive significantly affects the deposition potential, electron transfer kinetics, and the stability of the catalytic material during hydrogen evolution.

The final step of the research involved application testing of the developed Co-Ni coatings in a laboratory alkaline electrolyzer, also using anion exchange membranes. An analysis was conducted of the impact of the membrane element on the resistance of the system, the operating voltage of the electrolyzer, and the efficiency of gas separation. The properties of classic and modern anion exchange membranes were compared, showing that membranes based on piperazine carriers exhibit lower ionic resistance, greater anion transport selectivity, and higher chemical durability, resulting in improved hydrogen separation efficiency.

The obtained results confirm that a comprehensive approach combining the description of electrode process mechanisms, synthesis and modification of coatings, and their application-oriented evaluation enables the rational design of electrode materials with enhanced activity and durability. The dissertation makes a significant contribution to the development of electrode materials for hydrogen technologies and alkaline electrolyzers.

3. Cel i zakres pracy

Celem pracy było zaprojektowanie wydajnych powłok stopowych na bazie kobaltu, pełniących funkcję katalizatorów elektrolitycznego procesu wydzielania wodoru oraz opracowanie modeli matematycznych badanych procesów elektrodowych i wyznaczenie ich parametrów kinetycznych.

Zakres działań badawczych obejmował:

1. Przegląd literatury naukowej na temat procesów wydzielania wodoru, elektrolitycznego osadzania metali oraz modelowania procesów elektrodowych.
2. Wykonanie modelowania procesu jednoczesnego osadzania kobaltu i wydzielania wodoru metodą cyklicznej voltamperometrii.
3. Opracowanie jakościowego i ilościowego składu elektrolitu do osadzania powłok metalicznych na bazie kobaltu.
4. Elektroosadzanie nanostruktur stopów kobaltu, badania za pomocą odpowiednich technik mikroskopowych.
5. Wyznaczenie wydajności wydzielania wodoru na otrzymanych powłokach w skali laboratoryjnej.
6. Zbadanie trwałości powłok w warunkach elektrolizy.
7. Wprowadzenie do układu elektrolizera membran jonowymiennych.
8. Redakcja pracy doktorskiej.

4. Publikacje zgłaszane do oceny

Publikacja I: Aleksandra J. Domańska, Piotr M. Skitał, *Electrolytic deposition of zinc-nickel alloy coatings with organic addition*, *Ochrona Przed Korozją*, **2021**, 64, s. 358–362. DOI: 10.15199/40.2021.11.1.

Punkty MEiN	40
IF (2024)	0,4
IF (5-letni)	0,2
Udział	50%

Publikacja II: Piotr M. Skitał, Aleksandra J. Domańska, *Modeling of the Simultaneous Hydrogen Evolution and Cobalt Electrodeposition*, *ChemPhysChem*, **2022**, 23, e2022001. DOI: 10.1002/cphc.202200148.

Punkty MEiN	100
IF (2024)	2,2
IF (5-letni)	2,5
Udział	50%

Publikacja III (rozdział w monografii): Aleksandra J. Domańska, Piotr M. Skitał, *Elektrolityczne powłoki metaliczne i stopowe jako katalizatory wydzielania wodoru. Inżynieria materiałów i procesów – badania, modyfikacje i zastosowania*, *Wydawnictwo Naukowe TYGIEL*, **2023**, s. 62–76. ISBN 978-83-67881-16-6.

Punkty MEiN	20
IF (2024)	–
IF (5-letni)	–
Udział	50%

Publikacja IV: Aleksandra J. Domańska, Piotr M. Skitał, *Mathematical modeling of the hydrogen evolution process on nickel, cobalt, and Co-Ni alloy coatings in acidic and alkaline environments*. Chemical and Process Engineering: New Frontiers, **2025**, 46(1), e82. DOI: 10.24425/cpe.2025.153667.

Punkty MEiN	100
IF (2024)	0,7
IF (5-letni)	0,7
Udział	50%

Publikacja V: Aleksandra J. Domańska, Piotr M. Skitał, *Electrodeposition of Alloy Nanostructures (Co-Ni) in the Presence of Sodium Benzene Sulfonate (SBS) and Their Application in Alkaline Hydrogen Evolution*. Molecules, **2025**, 30(8), 1771. DOI: 10.3390/molecules30081771.

Punkty MEiN	140
IF (2024)	4,6
IF (5-letni)	5,0
Udział	60%

Publikacja VI: Aleksandra J. Domańska, Piotr M. Skitał, *Application of anion exchange membranes Fumasep FAA-3-PK-130 and PiperION as components of a laboratory electrolyzer for electrochemical hydrogen evolution*. Advances in Science and Technology Research Journal, **2026**, 20(1), s. 152–161. DOI: 10.12913/22998624/210473.

Punkty MEiN	100
IF (2024)	1,3
IF (5-letni)	1,1
Udział	50%

5. Część literaturowa

5.1. Znaczenie wodoru

W ostatnich latach znacznie wzrosło zainteresowanie wodorem, a reakcja wydzielania wodoru (HER – *Hydrogen Evolution Reaction*) jest jedną z najczęściej badanych reakcji elektrochemicznych [1]. Przyczyną tego zjawiska jest poszukiwanie alternatywnych i ekologicznych źródeł energii [2]. Wodór, ze względu na wysoką gęstość energetyczną, może być wykorzystywany jako nośnik energii. Jej wartość, w zależności od przyjętej definicji, wynosi ok. 120 MJ/kg H₂ dla dolnej wartości opałowej (LHV – *Lower Heating Value*) [3,4] lub ok. 143 MJ/kg H₂ dla górnej wartości opałowej (HHV – *Higher Heating Value*) [5,6]. Ponadto charakteryzuje się szerokim zakresem palności i niską temperaturą zapłonu. Cząsteczkowa forma wodoru w atmosferze ziemskiej stanowi jedynie 0,019%, stąd potrzeba produkowania tego gazu z substancji, które go zawierają, np. z wody [7]. W zależności od wykorzystanego surowca, źródła energii oraz wpływu produkcji na środowisko wodorowi przypisuje się różne kolory. Zgodnie z klasyfikacją zaproponowaną przez Międzynarodową Agencję Energii Odnawialnej (IRENA – *International Renewable Energy Agency*) wyróżnia się wodór szary, niebieski i zielony [8]. Dwa pierwsze są produktami paliw kopalnych, jednak w przypadku wodoru niebieskiego stosowane są dodatkowe etapy takie jak wychwytywanie, utylizacja i składowanie węglowego produktu ubocznego (CCUS – *Carbon Capture, Utilization, and Storage*) [9]. Zielony wodór wytwarzany jest w procesie elektrolizy, gdzie zapotrzebowanie energetyczne pochodzi z odnawialnych źródeł energii (OZE) [10]. W literaturze popularno-naukowej lub w materiałach komercyjnych używane są inne kolory przypisane wodorowi, jak np. wodór czarny i brązowy, które są produkowane odpowiednio z węgla kamiennego oraz brunatnego. Jednakże wszystkie klasyfikacje jednoznacznie przyporządkowują kolor zielony wodorowi produkowanemu w sposób bezemisyjny (elektroliza i OZE).

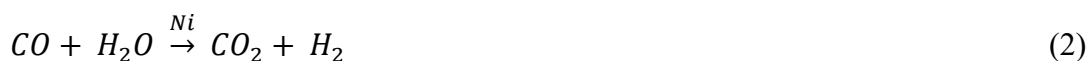
Na podstawie raportów opublikowanych przez Międzynarodową Agencję Energetyczną (IEA – *International Energy Agency*) światowa produkcja wodoru nadal opiera się na wykorzystywaniu paliw kopalnych. Produkcja niskoemisyjnego wodoru w ciągu ostatnich lat utrzymuje się poniżej 1 Mt H₂ na rok, co stanowi mniej niż 1% światowej produkcji. Większość tej produkcji opiera się na wykorzystywaniu paliw kopalnych z zastosowaniem CCUS. Wodór elektrolizacyjny stanowi nadal bardzo małą

część, poniżej 0,1 Mt H₂ w 2023 roku, a produkowany jest głównie w Chinach, Europie i USA, które łącznie odpowiadają za około 75% światowej produkcji wodoru elektrolitycznego. Państwem, które wykorzystuje wodór na największą skalę są zdecydowanie Chiny, które w 2023 roku zużyły prawie jedną trzecią wyprodukowanego wodoru. Europa natomiast to jedynie 8% [11].

Wykorzystywanie wodoru koncentruje się na tradycyjnych zastosowaniach w przemyśle i rafinacji [12]. Wodór to najważniejszy surowiec w syntezie amoniaku, produkcji metanolu oraz wielu węglowodorów syntetycznych. Wodór powszechnie stosowany jest w przemyśle spożywczym do utwardzania tłuszczu. Przemysł metalurgiczny wykorzystuje wodór do redukcji metali, np. żelaza. Często wykorzystywany jest do dokładnego oczyszczania składników w produktach kosmetycznych i farmaceutycznych. Rafinerie wykorzystują wodór, aby zwiększyć konwersję ropy naftowej. To przykład wykorzystania wodoru na olbrzymią skalę. Gdańska rafineria Grupy LOTOS zużywa ok. 13,5 tony czystego wodoru na godzinę. Planowane zwiększenie produkcji wodoru ma nastąpić dzięki poszerzeniu jego dotychczasowego zastosowania o energetykę i transport [13].

5.2. Wodór z surowców węglowych

Produkcja wodoru polegała na wprowadzeniu pary na rozżarzony koks lub zgazowaniu węgla kamiennego zgodnie z reakcją (1). Następnie poprzez połączenie tlenku węgla(II) z wodą w skutek tzw. reakcji *shift* katalizowanej niklem otrzymywano tlenek węgla(IV) oraz ponownie wodór (2) [14].



Obecnie najczęściej stosowaną metodą produkcji jest reforming parowy metanu (SMR – *Steam Methane Reforming*) [15], która w pierwszym etapie polega na wysokotemperaturowej reakcji pary wodnej z metanem zgodnie z reakcją (3), produktem jest gaz syntezowy, czyli mieszanina CO i H₂. Następnie w niskotemperaturowej reakcji CO z gazu syntezowego z wodą uzyskujemy CO₂ oraz ponownie H₂, jak w reakcji (2). Metoda ta jest stosunkowo tania, niestety również emituje znaczne ilości CO₂.



Reforming parowy wymaga nie tylko znacznego nakładu energetycznego w formie dostarczanego ciepła, ale również systemu wychwytywania i magazynowania CO₂ co sprawia, że koszty tak produkowanego wodoru znacznie rosną. Konkurencyjne wtedy stają się inne metody, jak np. elektroliza.

Gaz ziemny możemy wykorzystać również w reakcji pirolizy (4) prowadzącej do wytworzenia wodoru i węgla. Metoda ta znana jest od lat, była natomiast wykorzystywana do produkcji czystego węgla.

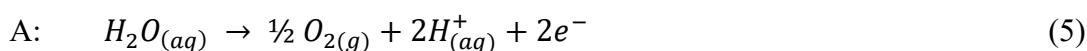


Zaletą tego procesu jest brak emisji tlenku węgla(IV). Niestety w perspektywie pozyskiwania wodoru na większą skalę należałoby znaleźć zastosowanie dla wyprodukowanego węgla [16].

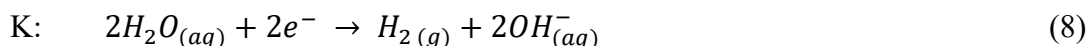
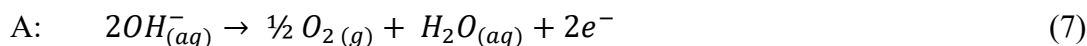
5.3. Otrzymywanie wodoru w procesie elektrolizy

Elektroliza jest metodą, która pozwala na bezemisyjną produkcję wodoru. Polega na elektrochemicznym rozszczepieniu cząsteczki wody poprzez udział zewnętrznego źródła prądu. Na powierzchni katody zachodzi HER natomiast na anodzie przebiega reakcja wydzielania tlenu (OER – *Oxygen Evolution Reaction*) [17]. Rozkład wody występuje w środowisku kwasowym, obojętnym jak i zasadowym. Reakcja przebiega najefektywniej w mocnych elektrolitach, takich jak H₂SO₄ i KOH lub NaOH ze względu na wysokie przewodnictwo jonów H⁺ oraz OH⁻. Woda więc pełni funkcję surowca, natomiast elektrolity zapewniają mobilność elektronów w trakcie procesu [18].

W zależności od stosowanego elektrolitu poszczególne reakcje katodowe i anodowe zachodzą w inny sposób. W środowisku kwasowym na powierzchni anody (A) poprzez utlenianie cząsteczki wody (5) powstaje gazowy tlen oraz jony H⁺, które zaadsorbowane na powierzchni katody (K) ulegają redukcji (6).



W środowisku alkalicznym, jony OH^- dyfundują w stronę anody tracąc elektrony (7), natomiast na powierzchni katody zachodzi redukcja cząsteczki wody (8) [19,20].



5.3.1. Termodynamika rozpadu cząsteczki wody

Rozpad jednego mola wody w stanie ciekłym można przedstawić za pomocą reakcji (9), otrzymujemy w ten sposób jeden mol gazowego wodoru i pół mola gazowego tlenu.



Uwzględniając warunki standardowe (25 °C, 1 atm) oraz wartości entalpii h_0 dla poszczególnych składników, zamieszczonych w Tabeli 1, otrzymujemy wyrażenie na całkowitą zmianę entalpii reakcji Δh_0 :

$$\Delta h_0 = h_{0,\text{H}_2} + \frac{1}{2} h_{0,\text{O}_2} - h_{0,\text{H}_2\text{O}} = 285,84 \text{ kJ/mol} \quad (10)$$

Tabela 1. Wartości liczbowe odpowiednio dla entalpii, entalpii swobodnej Gibbsa oraz entropii składników [21].

Składnik	h_0 [kJ/mol]	g_0 [kJ/mol]	s_0 [kJ/mol K]
H_2 (g)	0	0	0,13058
O_2 (g)	0	0	0,20502
H_2O (aq)	-285,84	-237,15	0,06994

Jest to całkowita energia niezbędna do rozpadu 1 mola wody, która uwzględnia zapotrzebowanie energetyczne oraz cieplne, co można zapisać również jako:

$$\Delta h_0 = \Delta g_0 + T\Delta s_0 \quad (11)$$

Zmianę entalpii swobodnej Gibbsa Δg_0 , która charakteryzuje zapotrzebowanie energetyczne, można obliczyć analogicznie jak Δh_0 :

$$\Delta g_0 = g_{0,\text{H}_2} + \frac{1}{2} g_{0,\text{O}_2} - g_{0,\text{H}_2\text{O}} = 237,20 \text{ kJ/mol} \quad (12)$$

Przekształcając równanie (11) i uwzględniając wartości obliczone na podstawie równań (10) oraz (12) otrzymujemy zapotrzebowanie w formie ciepła:

$$T\Delta s_0 = \Delta h_0 - \Delta g_0 = 48,64 \text{ kJ/mol} \quad (13)$$

Wartość ta definiowana jest iloczynem temperatury T [K] i zmianą entropii Δs_0 . Pozostając nadal przy warunkach standardowych możemy obliczyć Δs_0 za pomocą równania (14) lub (15) i danych z Tabeli 1:

$$\Delta s_0 = \frac{48,64}{298,15} \cong 0,16314 \quad (14)$$

$$\Delta s_0 = s_{0, \text{H}_2} + \frac{1}{2} s_{0, \text{O}_2} - s_{0, \text{H}_2\text{O}} = 0,16315 \text{ kJ/mol K} \quad (15)$$

Zauważyć można, że zastosowanie wyższej temperatury wpływa na obniżenie udziału entropii, wówczas proces wykazuje większą efektywność.

Całkowite zapotrzebowanie energetyczne czyli Δh_0 można w prosty sposób przeliczyć na napięcie standardowe U_0 (równanie 16), natomiast Δg_0 na potencjał standardowy E_0 , czyli minimalną wartość potencjału, którą układ musi pokonać aby nastąpił rozpad wody (równanie 17):

$$U_0 = \frac{\Delta g_0}{zF} = 1,481 \text{ V} \quad (16)$$

$$E_0 = \frac{\Delta h_0}{zF} = 1,229 \text{ V} \quad (17)$$

gdzie:

z – liczba elektronów biorących udział w reakcji [-],

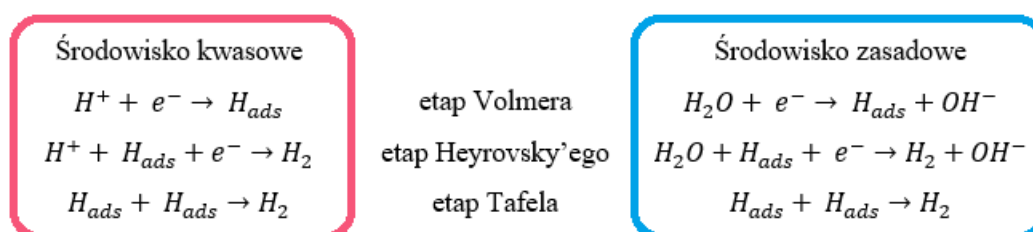
F – stała Faraday’a 96 485 [C/mol].

Niestety, powolna kinetyka i duże bariery energetyczne zarówno reakcji wydzielania wodoru jak i tlenu sprawiają, że elektroliza wody wymaga znacznie większych napięć wejściowych niż teoretyczne napięcie termodynamiczne. Dlatego zawsze potrzebne są elektrokatalizatory, które pozwalają na przyspieszenie kinetyki i zmniejszenie napięcia wejściowego [19]. Różnica między potencjałem rzeczywistym (obserwowanym eksperymentalnie) a potencjałem wyznaczonym termodynamicznie w reakcji elektrochemicznej określana jest jako nadpotencjał η . Jest jednym z ważniejszych parametrów oceny elektrokatalizatorów HER. W reakcjach elektrochemicznych nadpotencjał może powstawać w wyniku dyfuzji nośników

ładunku, aktywacji reakcji i rezystancji szeregowej. Jako punkt odniesienia dla oceny wydajności katalizatorów przyjmuje się nadpotencjał przy gęstości prądu równej 10 mA/cm^2 [22].

5.3.2. Kataliza wydzielania wodoru

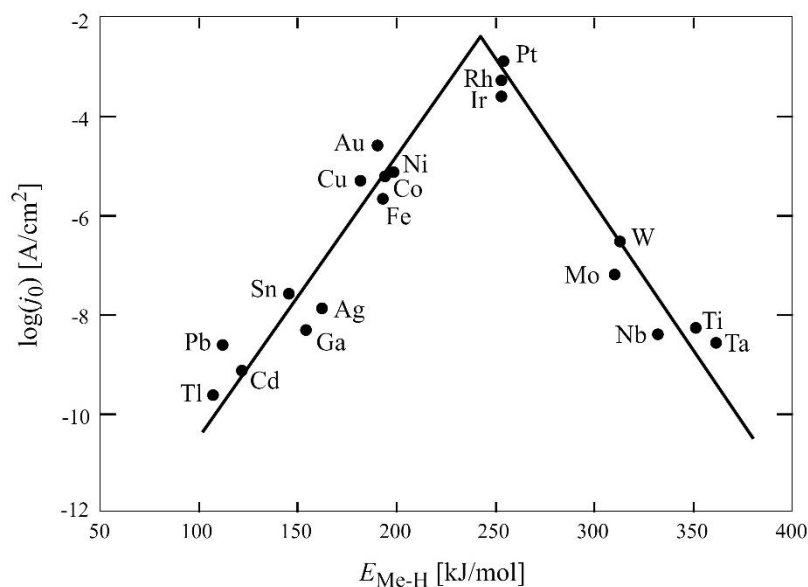
Mechanizm wydzielania wodoru składa się z trzech etapów, które różnią się w zależności od rodzaju stosowanego elektrolitu. Poszczególne etapy w środowisku kwasowym i alkalicznym przedstawiono na Rys. 1. Pierwszy etap jest kluczowy i polega na zaadsorbowaniu wodoru na powierzchni elektrody (katalizatora) zwanym również miejscem aktywnym [20]. Kolejne etapy to reakcje tworzenia wodoru cząsteczkowego na drodze elektrochemicznej (reakcja Heyrovsky'ego) i chemicznej (reakcja Tafela), które zachodzą równolegle [23]. Etap Volmera jest wymagany do pokonania znacznej bariery energetycznej, aby rozszcześcić wiązanie H-OH w celu dysocjacji cząsteczki H_2O [24].



Rysunek. 1. Mechanizm wydzielania wodoru w środowisku kwasowym i alkalicznym.

Wydzielanie wodoru może zachodzić z różną wydajnością w zależności od stosowanego materiału elektrody [25]. Aktywność katalizatora HER w znacznej mierze zależy od siły wiązania między metalem a wodorem (Me-H). Francuski uczyony Paul Sabatier w 1913 roku zaproponował koncepcję opisującą idealny katalizator. Zasada Sabatiera głosi, że *idealny katalizator musi wiązać się z substratem przy średniej sile, która nie jest ani za słaba, ani za silna*. Koncepcja ta zakłada, że katalizator i substrat nie będą ze sobą oddziaływać jeśli wiązanie między nimi jest zbyt słabe, jednocześnie za silne wiązanie uniemożliwia desorpcję produktu blokując dalsze reakcje [26]. Zależność pomiędzy gęstością prądu HER a siłą wiązania czystych metali i wodoru (Me-H) można wyrazić za pomocą tzw. *wykresu wulkanicznego* przedstawionego na Rys. 2 [27]. Warto zauważyć, że elektrokatalizatory na bazie Pt, Ir i Rh są wysoce aktywne dla HER, niestety ze względu na wysoki koszt i słabą stabilność elektrokatalizatory z metali szlachetnych są nieefektywne na skalę

przemysłową [28]. Kolejnymi, po wcześniej wspomnianych metalach, pod względem właściwości katalitycznych są metale przejściowe. Ich dostępność i mniejsze koszty w porównaniu do metali szlachetnych sprawiły, że są obecnie najczęściej badanymi materiałami elektrod w procesie elektrolizy [29].

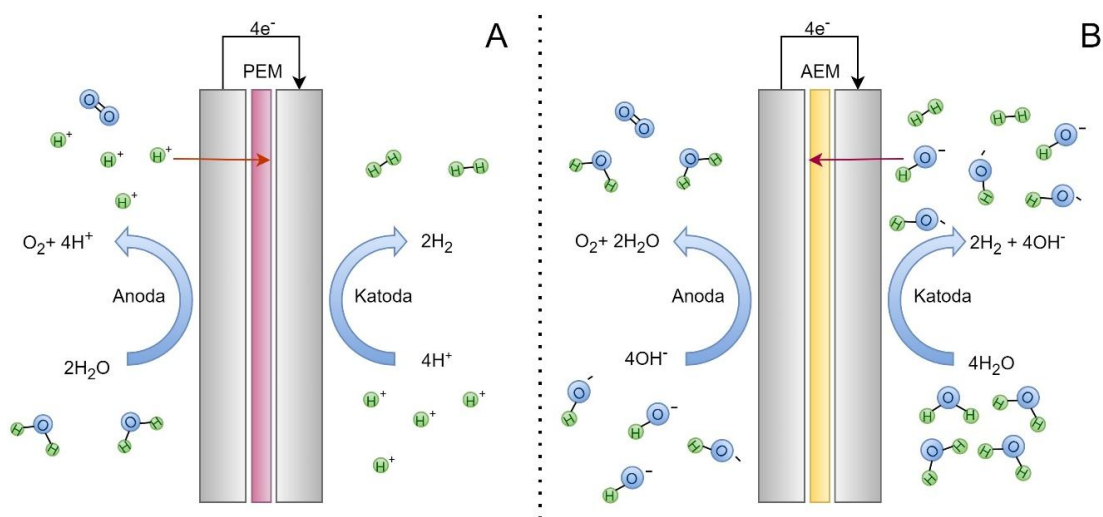


Rysunek 2. Wykres wulkaniczny zależności gęstości prądu HER i siły wiązania Me-H.

Właściwości chemiczne takie jak: zdolność do wymiany elektronów z innymi indywiduami, możliwość występowania w różnych stopniach utlenienia oraz łatwe przejścia między nimi, sprawiają, że metale przejściowe Co i Ni są wydajnymi katalizatorami. Wykazują właściwości elektrokatalityczne zarówno dla reakcji wydzielania wodoru jak i tlenu [30]. Dymerska i in. [31] wykazali, że cząstki Ni i Co jako dodatki zwiększają wydajność elektrokatalizatora, zapewniając dużą liczbę miejsc aktywnych. W literaturze można znaleźć również informację [32], że katalizatory na bazie niklu i kobaltu wykazują obiecującą wydajność w środowisku alkalicznym i są silnymi kandydatami do zastąpienia platyny. Aktywność tych metali można zwiększyć przez połączenie ich w formie stopu [33]. Stopy kobaltowo-niklowe wykazują synergię wysokiej adsorpcji wodoru charakterystycznej dla Co oraz niskiego nadpotencjału wydzielania wodoru dla Ni [34]. Kobalt oraz nikiel poprawiają właściwości materiałów stosowanych w celach magazynowania wodoru [35-37], co razem z transportem tego gazu stanowi wyzwanie dla gospodarki.

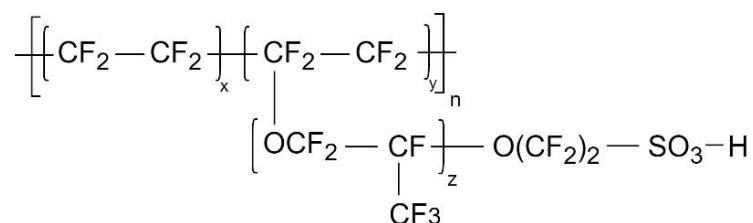
5.3.3. Membrany jonowymienne w elektrolizie

Najważniejszym elementem w budowie elektrolizera jest układ elektrod, czyli katoda i anoda, na powierzchni których zachodzi odpowiednio wydzielanie wodoru i tlenu [38]. Uzyskanie ultra czystego wodoru w procesie elektrolizy jest możliwe dzięki zastosowaniu separatorów pomiędzy elektrodami, co uniemożliwia mieszanie się produktów gazowych [39]. Te elementy to membrany jonowymienne (IEM – *ion exchange membrane*), składające się ze szkieletu polimerowego i grup funkcyjnych, które określają właściwości transportu jonów [40]. Dzięki zastosowaniu tych elementów możliwe jest zbliżenie katody i anody co zwiększa wydajność procesu. Wyróżnić można elektrolizer z zastosowaniem PEM (*proton exchange membran*) czyli membrany, która umożliwia penetrację i przepuszczenie jedynie protonów [41], a dokładniej jonów H^+ oraz AEM (*anion exchange membran*), która przepuszcza jedynie aniony [42], w przypadku rozkładu cząsteczki wody są to jony OH^- . Ze względu na różnicę w działaniu membran, proces elektrolizy charakteryzuje się innym mechanizmem [43]. Jak pokazano na Rys. 3, reakcje katodowe i anodowe w przypadku stosowania PEM są charakterystyczne dla środowiska kwasowego, natomiast AEM dla środowiska alkalicznego.



Rysunek 3. Mechanizm wydzielania wodoru w przypadku stosowania membrany
A – protonowymiennej oraz B – anionowymiennej.

Instalacje elektrolizy oparte na PEM działają przy wyższych prądach, ogólnie wykazując większą wydajność procesu wydzielania wodoru [44]. W przypadku stosowania PEM, które wykazują silnie kwasowy charakter, najbardziej odpowiednie jako materiały elektrod są metale szlachetne, takie jak: iryd, platyna, pallad [45,46]. Ograniczona dostępność i wysoki koszt stosowania metali szlachetnych ogranicza zastosowanie tej techniki na większą skalę [47]. Najbardziej znanym materiałem wykorzystywanym w elektrolizie PEM jest membrana kwasu perfluorosulfonowego Nafion firmy DuPont [48]. Ke i in. [49] przypisują Nafionowi dobrą stabilność chemiczną i termiczną, wysoką przewodność protonową (0,083 S/cm w 23 °C i wilgotności względnej $RH = 50\%$), która może ulec poprawie wraz ze wzrostem temperatury oraz dobre właściwości mechaniczne. W porównaniu z innymi membranami sulfonowymi nieperfluorowanymi, membrana Nafion charakteryzuje się stosunkowo długim cyklem życia. Nafion ma pewne zachęcające właściwości, takie jak dobra stabilność chemiczna i zwiększone przewodnictwo protonów. W pracy Vinothkannan i in. [50] wskazują, że te właściwości mogą wynikać ze struktury materiału, która jest połączeniem hydrofobowego szkieletu politetrafluoroetylenowego (PTFE) i hydrofilowych perfluorowanych łańcuchów bocznych zakończonych grupami $-SO_3H$, co przedstawia Rys. 4 [51].

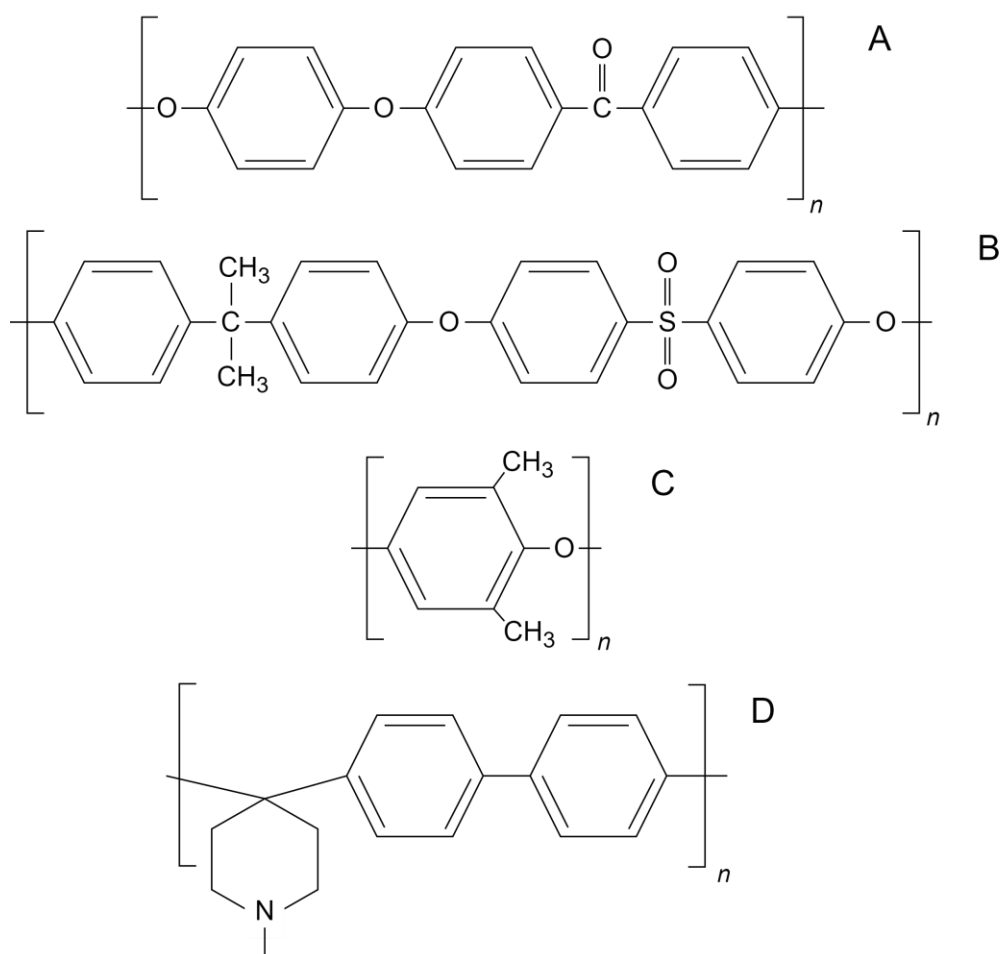


Rysunek 4. Struktura chemiczna Nafionu.

Elektroliza AEM jest obecnie postrzegana jako najbardziej obiecująca technologia elektrolizerów niskotemperaturowych [52]. Katoda oraz anoda działają w warunkach alkalicznych, co pozwala na użycie nieszlachetnych katalizatorów. Dlatego tańsze materiały takie jak stal oraz katalizatory metali przejściowych np. Co, Ni, Fe mogą być używane do produkcji wodoru przy niższych kosztach [53]. Jak wskazują autorzy pracy [54] zastąpienie katalizatorów metali szlachetnych obniża koszty o około 36%, natomiast Yan i in. [55] wskazują na 45%. Oprócz oszczędności kosztów w odniesieniu do katalizatorów, AEM jako produkty dostępne na rynku są

tańsze niż PEM. Z ekonomicznych przyczyn to właśnie elektroliza z zastosowaniem AEM jest szeroko badana i udoskonalana w celu wprowadzenia jej na skalę przemysłową [56]. Z tego powodu, że membrany wpływają na wydajność procesu muszą wykazywać takie właściwości jak: wysokie przewodnictwo jonów OH^- oraz stabilność wymiarowa i chemiczna w środowisku alkalicznym. Należy mieć na uwadze, że wysokie przewodnictwo jonowe wiąże się z nadmiernym wchłanianiem wody co skutkuje wyższym współczynnikiem pęcznienia ($\text{SR} - \text{swelling ratio}$). Takie zjawisko może zagrażać integralności strukturalnej polimeru, w następstwie membrana będzie wykazywać słabą stabilność wymiarową. Dlatego istotną kwestią jest zrównoważenie przewodnictwa jonowego [57,58].

Membrany anionowymienne zawierają grupy o ładunkach dodatnich, które znajdują się na szkieletie makrocząsteczkowym lub na łańcuchach bocznych. Taka budowa umożliwia grupom hydroksylowym dyfundować z katody w stronę anody, jednocześnie zapobiegając przenikaniu wodoru. Najczęściej stosowane grupy kationowe w AEM to grupy amoniowe, które dzięki możliwości modyfikacji ich struktury chemicznej umożliwiają optymalizację właściwości transportowych oraz stabilności chemicznej membrany. Głównym problemem związanym z grupami amoniowymi jest ich niska odporność chemiczna w środowisku alkalicznym [59]. Polimery, które tworzą szkielet w AEM to: polieteroeteroketon (PEEK), poli(aryloeterosulfon) (PAES) oraz poli(tlenek fenylenu) (PPO), których struktury zostały przedstawione na Rys. 5 [60-62].



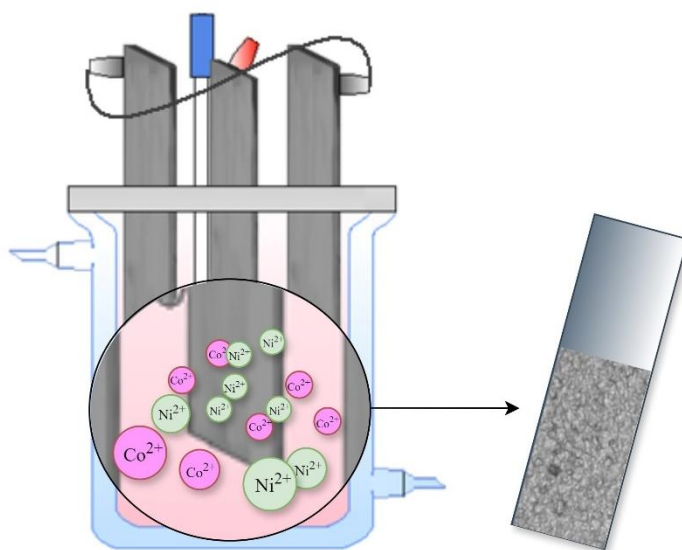
Rysunek 5. Struktury polimerów tworzących AEM: A – PEEK, B – PAES, C – PPO oraz D – PAP.

Giovanelli i in. [63] charakteryzują FAA-3-PK-130 jako najnowocześniejszy produkt spośród dostępnych membran anionowymiennych. Szkielet jonomeru FAA-3 to PPO, natomiast PEEK stanowi wzmocnienie polimeru nośnego, co poprawia właściwości mechaniczne oraz ogranicza pęcznienie podczas adsorpcji wody. Niestety w przypadku tej membrany degradacja w środowisku alkalicznym występuje nie tylko w miejscu grup anionowych [64], ale również aromatycznych grup eterowych w szkielecie. Silnie nukleofilowy jon wodorotlenkowy atakuje elektrododatni węgiel szkieletu polimeru oraz grupy przewodzące powodując rozszczepienie [65]. Degradacja szkieletów polimeru, prowadząca do rozerwania łańcucha, skutkuje zwiększoną kruchością membrany [66-68]. W celu zapobiegania degradacji materiału należy stosować polimery, które nie zawierają grup eterowych. Przykładem takiego polimeru jest PAP (Rys. 5D), który występuje w membranie PiperION [69]. Jest zbudowany z poliarylenowego łańcucha głównego oraz włączonych grup

piperidyniowych odpowiedzialnych za przewodnictwo jonowe [70]. Jak wskazuje Wang i in. [71] organiczny kation piperidyniowy, jest uważany za przewodnik anionów odporny na działanie środowiska alkalicznego.

5.4. Proces elektroosadzania

Zasady Zielonej Chemii promują projektowanie procesów chemicznych w sposób zrównoważony, z naciskiem na ograniczanie odpadów, efektywność energetyczną, stosowanie łagodnych warunków reakcji takich jak niskie temperatury oraz bezpieczne rozpuszczalniki. Elektrochemia jako technologia pozwala znacząco ograniczyć emisję odpadów i zużycie zasobów. Dzięki odpowiedniemu projektowaniu i kontroli, elektroosadzanie może stanowić doskonały przykład zastosowania Zielonej Chemii w praktyce [72]. Elektrochemiczny proces osadzania, uznany jako ekonomiczna i wszechstronna metoda, stosowany jest od dekad w celu wytwarzania powłok ochronnych i dekoracyjnych [73]. Rys. 6 w sposób schematyczny przedstawia trójelektrodowy układ termostatowanego elektrolizera. Przewodzący materiał katody zapewnia przepływ elektronów, co jest niezbędne do redukcji jonów. W celu równomiernego pokrycia powierzchni katody z dwóch stron stosowane są dwie anody, połączone ze sobą. Trzecia z nich to elektroda odniesienia, która umożliwia precyzyjne odniesienie potencjału względem katody, co pozwala na lepszą kontrolę procesu osadzania.



Rysunek 6. Układ elektrolizera w procesie elektroosadzania powłok metalicznych.

Na skutek różnicy potencjałów między elektrodami na drodze dyfuzji zachodzi transport jonów z masy wodnego elektrolitu w kierunku powierzchni elektrody [74]. Jony przekraczają podwójną warstwę elektryczną, zwaną również zewnętrzną płaszczyzną Helmholtza (OHP – *Outer Helmholtz Plane*), zachodzi wtedy reakcja przeniesienia ładunku. Jony adsorbują się na elektrodzie, następnie przemieszczają się po powierzchni w kierunku defektów strukturalnych. W tych miejscach zachodzi nukleacja, czyli tworzenie stabilnych klastrów atomów. Proces kończy się wzrostem osadu o określonej strukturze i morfologii [75].

Procedura osadzania jest uniwersalna i uznawana za nieskomplikowaną, jednakże należy mieć na uwadze, że na efekt finalny, czyli właściwości uzyskanej powłoki wpływ ma wiele czynników [76]. Jakość powłoki uzależniona jest między innymi od następujących parametrów:

- Gęstość prądu – optymalna wartość umożliwia uzyskanie jednolitych powłok o wysokiej odporności korozyjnej i zwartej strukturze, natomiast zbyt wysokie lub niskie wartości mogą skutkować powstawaniem defektów w strukturze, słabym wiązaniem z podłożem i zmniejszoną wydajnością [77-79].
- Skład elektrolitu – rodzaj i stężenie jonów metali determinują ostateczny skład stopu, strukturę ziarna i morfologię powierzchni, dostosowanie proporcji jonów metali kontroluje ich współosadzanie [80]. Dodatki jak np. środki powierzchniowo czynne lub nanocząstki, mogą zwiększyć jednorodność i dostosować właściwości funkcjonalne powłoki [81].
- Materiał katody (podłoża) – kompatybilność podłoża z osadzonym materiałem oddziałuje na przyczepność i długoterminową stabilność [82], wpływając na wielkość ziaren, skład fazowy i chropowatość powierzchni może warunkować końcowe właściwości warstwy osadzanej galwanicznie, takie jak wydajność katalityczna [83,84].
- Czas – dłuższe prowadzenie procesu elektroosadzania pozwala na osadzenie większej ilości materiału [85], natomiast nadmierny czas może powodować powstanie niepożądanych faz wtórnych oraz obniżenie wydajności powłoki [86].
- Temperatura – wyższa temperatura reakcji elektrochemicznych może zapewnić znaczący wzrost szybkości transportu masy i przenoszenia ładunku, w przypadku elektroosadzania promuje tworzenie materiału krystalicznego zamiast amorficznego [87]. Jednak zwiększenie temperatury w układzie

elektrochemicznym wiąże się z dostarczeniem energii co zwiększa koszty procesu elektroosadzania.

Elektrochemicznemu osadzaniu powłok metalicznych zawsze towarzyszy reakcja wydzielania wodoru, która obniża wydajność procesu, sprzyja jej, np. podwyższona temperatura [88]. Redukcja wodoru konkuruje z osadzaniem metalu poprzez przekierowanie elektronów do tworzenia wodoru zamiast redukcji jonów metali [89]. Generuje gazowy wodór i jony wodorotlenkowe, które zmieniając pH przy powierzchni elektrody mogą powodować tworzenie wodorotlenków metali [90]. Ponadto pęcherzyki gazu blokują powierzchnię katody co wpływa na morfologię i wydajność elektrochemiczną powstałej powłoki. Jiang i in. w swej pracy [91] opisują zastosowanie powstałych w trakcie elektroosadzania pęcherzyków gazu jako szablony wytwarzania struktur porowatych.

5.4.1. Elektroosadzanie nanostruktur

W ostatnich latach zaobserwować można bardzo dynamiczny rozwój nanotechnologii. Materiały o rozmiarze ziaren poniżej 100 nm klasyfikowane są jako nanostrukturalne. Nanostruktura dotyczy wewnętrznej budowy materiału w nano skali, obejmuje: wielkość ziaren, krystalografię, występowanie i rozmieszczenie defektów oraz granic międzypowierzchniowych. Wysoka koncentracja granic międzyfazowych i powierzchni aktywnych czyni nanomateriały tak interesującymi w kontekście inżynierii materiałowej. Dzięki znacząco odmiennym właściwościom w porównaniu do materiałów konwencjonalnych, nanomateriały znalazły zastosowanie w takich obszarach jak: inżynieria powierzchni (nanopowłoki), biomedycyna, optoelektronika oraz kataliza [92]. Charakteryzują się większym stosunkiem powierzchni do objętości oraz większą liczbą miejsc aktywnych elektrochemicznie. Ponadto elektroda o strukturze nanometrycznej może wykazywać szybszy transport ładunków, przyspieszając kinetykę reakcji elektrochemicznych [93]. Stąd wniosek, że nanostrukturyzacja elektrod umożliwia zwiększenie wydajności magazynowania energii oraz elektrochemicznej konwersji czystej energii, takiej jak reakcja wydzielania wodoru [94].

Chemiczna synteza nanocząstek zazwyczaj opiera się na metodach koloidalnych. Wymagają one zastosowania matryc lub środków powierzchniowo czynnych, które mogą wpływać na obniżenie wydajności katalitycznej poprzez

zanieczyszczenie powierzchni. Rozpylanie to metoda fizyczna, która umożliwia wytwarzanie cienkich wielometalicznych warstw nanocząstek przy wysokim nakładzie energetycznym [95]. Elektroosadzanie jest prostą techniką osadzania warstw metali, nie wytwarza szkodliwych produktów ubocznych, nie wymaga dużych nakładów energii i surowców przez co jest opłacalne. Nukleacja i wzrost nanokryształów, mogą być łatwo kontrolowane za pomocą takich parametrów jak: potencjał, gęstość prądu, temperatura, stężenia składników elektrolitu, pH oraz mieszania [96]. Kale i in. [97] w swej pracy wspominają o procesie elektroosadzania jako możliwości kontrolowanego i wielopłaszczyznowego wzrostu kryształów nanostruktur o zróżnicowanym składzie. Istnieją dwie ogólne metody wytwarzania nanopowłok metalicznych bądź stopowych. Pierwszą z nich jest elektroosadzanie prądem stałym, często w obecności dodatków w kąpeli, mających na celu rozdrobnienie ziarna. Drugim sposobem jest elektroosadzanie impulsowe. W przeciwieństwie do elektroosadzania stałoprądowego, gdzie przez cały proces przykładany jest stały prąd, w metodzie impulsowej prąd jest zmieniany między różnymi wartościami w funkcji czasu [98]. Technika elektroosadzania w literaturze naukowej wskazywana jest jako obiecująca alternatywa syntezy elektrokatalizatorów HER w skali nano [99].

Kluczowym czynnikiem determinującym właściwości nanopowłoki jest gęstość granic ziaren, która znacznie wzrasta wraz ze zmniejszeniem rozmiaru (średnicy) ziaren. Nanostruktura w powłokach ochronnych znacząco wpływa na zwiększenie twardości co nazywane jest efektem Halla-Petcha. Zależność ta definiuje zasadę przewidującą wzrost wytrzymałości materiału w wyniku rozdrobnienia ziarna [100,101]. Jednakże w przypadku ziaren o średnicach mniejszych niż 15-25 nm zwykle występuje odwrotna zależność Halla-Petcha [102]. Poprawę odporności na tarcie i zużycie oraz możliwość modyfikowania zwilżalności odnotowano w przypadku wbudowania nanocząstek, co znajduje zastosowanie w biomedycynie [103] i mikroelektronice [104]. Autorzy publikacji [105] zaznaczają, że powłoki nanostrukturalne wykazują lepsze właściwości antykorozyjne. W przemyśle spożywczym nanopowłoki są stosowane w sektorze opakowań do żywności ze względu na właściwości antibakteryjne [106].

Istnieje kilka metod charakteryzacji nanostruktur w powłokach:

- Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM – *Transmission Electron Microscopy*) wraz z jej bardziej zaawansowaną techniką o wysokiej

rozdzielczości (HRTEM – *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*) wykorzystując wiązkę elektronów bada morfologię bardzo cienkich próbek [107].

- Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM – *Scanning Electron Microscopy*) z systemem EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) pozwala na uzyskanie obrazu struktury oraz ilościową analizę składu chemicznego próbki [108].
- Dyfrakcja rentgenowska (XRD – *X-ray Diffraction*) umożliwia określenie fazy krystalicznej [109].
- Mikroskopia sił atomowych (AFM – *Atomic Force Microscope*) generuje obraz 3D powierzchni materiału w celu oceny chropowatości, topografii oraz twardości [110].

5.4.2. Powłoki stopowe Co-Ni

Elektroosadzanie stopów jest aktywnie wykorzystywane do znajdowania nowych rozwiązań w dziedzinie elektrokatalizatorów. [74]. Stopy metali można osadzać galwanicznie poprzez wspólną redukcję jonów metali, co nazywane jest współosadzaniem. Współosadzanie kobaltu i niklu ma charakter anomalny. Oznacza to, że metal mniej szlachetny osadza się preferencyjnie w stosunku do bardziej szlachetnego. Stąd większa zawartość kobaltu w osadzonym materiale. Według badań opisanych w pracy [111] zastosowanie sacharyny i laurylosiarczanu sodu w formie dodatku w elektrolicie sprzyja osadzeniu stopu o podwyższonej zawartości niklu.

Barati Darband i in. [112] osadzili nanostożki niklu z dodatkiem kobaltu i/lub żelaza. Zastosowali kąpiele chlorkowe, gdzie stężenie jonów niklu było prawie ośmiokrotnie wyższe niż pozostałych metali. Elektroosadzanie prowadzono na podłożu miedzianym w podwyższonej temperaturze (60 °C) stosując przez 10 minut gęstość prądu równą 20 mA/cm², następnie 50 mA/cm² przez jedną minutę.

W pracy [113] autorzy za pomocą elektroosadzania impulsowego osadzili nanopowłoki Ni-Co stosując zakres gęstości prądu od 3 do 9 A/cm². Najlepsze właściwości mechaniczne i tribologiczne uzyskano przy najniższej ze stosowanych wartości gęstości prądu. Powłoki te wykazały o 30-70% lepsze właściwości tribologiczne. Synergiczny efekt mniejszych ziaren, większej chropowatości i wysokiej nanotwardości (4,36 GPa) wpłyną na ulepszenie powierzchni i możliwość

wykorzystania jej w zastosowaniach przemysłowych, gdzie odporność na zużycie ma istotne znaczenie.

Już w 2005 roku Qiao i in. [114] prowadzili badania nad osadzaniem stopu kobaltowo-niklowego z wymuszonym przepływem elektrolitu. Badali wpływ takich parametrów jak: stężenie jonów metali w elektrolicie, temperatura i gęstość prądu na skład powłoki oraz rozmiar ziaren. Z ich badań wynika, że wzrost stężenia jonów Co^{2+} w roztworze elektrolitu skutkuje obniżeniem wielkości ziarna w powłoce. Wzrost zawartości kobaltu powoduje powstaniem mieszaniny dwóch faz w mikrostrukturze, tj. sześcienniej centrowanej (fcc – *face-centered cubic*) oraz heksagonalnej gęsto upakowanej (hcp – *hexagonal close-packed*), co skutkuje dalszym rozdrobnieniem osadzonego materiału. Zarejestrowali również niewielki spadek zawartości Co w powłoce przy wyższych wartościach gęstości prądu i temperatury.

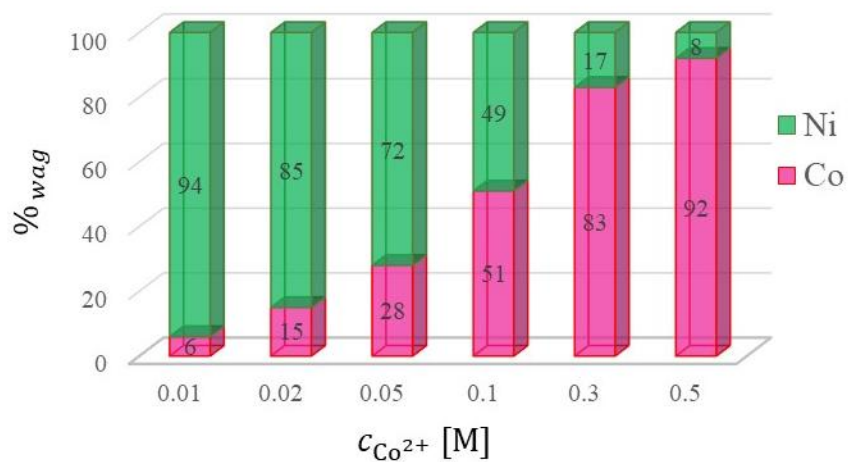
Badania opisane w pracy Tiana i in. [115] polegały na zbadaniu wpływu zmiany wartości pH na współosadzanie kobaltu i niklu. Stwierdzono, że zmiana pH od 2,0 do 5,4 skutkuje odpowiednio:

- zmniejszeniem chropowatości powłok od 266,96 nm do 92,93 nm,
- wzrostem zawartości Co z 9,4% do 19,6%,
- wzrostem wydajności prądowej z 52,1% do 81,2%.

Jednocześnie wywnioskowali, że powłoki mają tendencję do bycia bardziej zwartymi wraz ze wzrostem wartości pH ze względu na osłabienie wydzielania wodoru. Niższe pH to wyższe stężenie jonów H^+ , które sprzyja wydzielaniu wodoru na powierzchni katody, wtedy prąd zużywany jest na reakcję uboczną, co prowadzi do niższej wydajności prądowej procesu elektroosadzania.

Hong i in. [116] prowadzili współosadzanie z roztworów o stałym stężeniu Ni równym 0,5 M, natomiast różnym stężeniu Co. Warunkowało to stosunek metali w stopie, co przedstawia rysunek 7. Jak można zauważyć jednakowe stężenie jonów w elektrolicie skutkuje zawartością ponad 90% kobaltu w powłoce. W celu uzyskania stopu niklu i kobaltu w stosunku 1:1 w powłoce, w opisanych warunkach należy zastosować 0,5 i 0,1 M odpowiednio jonów Ni^{2+} i Co^{2+} . Zbadano również aktywność katalityczną HER elektrochemicznie osadzanych stopów, których wydajność jest znacznie lepsza w porównaniu z czystym Ni lub Co. Autorzy wskazują, że katalizator stopowy $\text{Co}_{51}\text{Ni}_{49}$ wykazał najwyższą aktywność ($-0,047 \text{ mA/cm}^2$). Analiza pozostałych wyników pozwala na wniosek, że powłoka zawierająca znaczną ilość

kobaltu ($\text{Co}_{83}\text{Ni}_{17}$) charakteryzuje się zbliżoną wartością aktywności ($-0,045 \text{ mA/cm}^2$).



Rysunek 7. Stosunek zawartości metali w stopie Ni-Co w zależności od stężenia jonów Co^{2+} w elektrolicie. Na podstawie danych [116].

6. Omówienie zakresu badawczego przedstawionego w publikacjach zgłaszanych do oceny

6.1. Struktura powiązań między publikacjami wchodzącymi w skład cyklu

Cykl publikacji, który składa się na niniejszą rozprawę doktorską, obejmuje badania poświęcone elektroosadzaniu nanostruktur stopów kobaltu oraz ocenie właściwości tych materiałów wykorzystanych jako powierzchnie elektrod w procesie elektrolitycznego wydzielenia wodoru. Rozpoczynając od modelowania mechanizmów elektrodowych, poprzez określenie charakterystyki otrzymanych powłok, a następnie zastosowanie tych materiałów w warunkach elektrolizy alkalicznej. Każda z przedstawionych publikacji dostarcza wyników, które następnie stanowiły podstawę kolejnych etapów badań. Zestawienie artykułów i rozdziału monografii tworzy logiczną i wzajemnie uzupełniającą się całość.

W celu wskazania wzajemnych powiązań oraz podkreślenia zależności między publikacjami, przygotowano graficzny schemat (Rys. 8) przedstawiający strukturę cyklu oraz główne zależności między etapami badań. Ponadto podkreśla ich wzajemne uzupełnienie w ramach wspólnego celu badawczego. Powiązania między artykułami zostały zaprezentowane za pomocą kolorowych, półprzezroczystych obszarów. Każdy z nich obejmuje publikacje, które tworzą wspólny obszar tematyczno-badawczy.

Całość badań otwiera blok (obszar różowy) poświęcony modelowaniu procesów elektrodowych, który łączy modelowanie: jednoczesnego wydzielenia wodoru i osadzania kobaltu (*publikacja II*) oraz wydzielenia wodoru na powłokach Co, Ni i Co-Ni (*publikacja IV*). Opracowane modele oraz wyznaczenie parametrów kinetycznych pozwoliły na określenie katalitycznego wpływu tych materiałów w procesie wydzielenia wodoru w środowisku kwasowym jak i zasadowym.

Metodologia elektroosadzania powłok stanowiących materiał doświadczalny wykorzystany w *publikacji IV*, opisana została w rozdziale monografii (oznaczona jako *publikacja III*). Etap ten obejmował zarówno otrzymywanie powłok jak i analizę ich właściwości elektrochemicznych, w tym charakterystykę krzywych katodowych. Elementy te tworzą fioletowy obszar, który wskazuje na wzajemne przenikanie się części eksperymentalnej i teoretycznej. Wyniki te umożliwiły wyselekcjonowanie najlepszych wariantów powierzchni w danym środowisku.



Rysunek 8. Schemat powiązań między publikacjami wchodzącymi w skład cyklu.

Kolejna część cyklu bada wpływ dodatku organicznego na właściwości powłok stopowych. Badania opisane w *publikacji I* były prowadzone równolegle z modelowaniem procesu elektrodowego opisanego w *publikacji II*. Ten etap (obszar zielony) przedstawia wpływ dodatku SBS na proces osadzania powłok stopowych Zn-Ni (*publikacja I*) oraz Co-Ni (*publikacja V*), ich mikrostrukturę, właściwości fizykochemiczne i stabilność. Zestawienie wyników z obu publikacji pozwoliło na określenie uniwersalności działania wybranego dodatku organicznego oraz jego wpływu na jakość powłok stopowych.

Ostatnia część schematu (obszar niebieski) obejmuje praktyczne zastosowanie powłok stopowych jako katody wydzielania wodoru w elektrolizerze laboratoryjnym. W *publikacji V* oceniono wydajność wydzielania wodoru na nanostrukturach Co-Ni w warunkach elektrolizy alkalicznej, natomiast w *publikacji VI* dokonano oceny pracy zestawu wyposażonego w membrany anionowymienne (AEM). Analiza dwóch typów membran umożliwiła określenie ich wpływu na pracę elektrolizera oraz efektywność układu powłoka-membrana, co stanowi istotny element w kierunku projektowania przyszłych, zintegrowanych układów elektrolizerów przemysłowych.

Cały schemat przedstawia spójny, wieloetapowy charakter realizowanych badań: od modelowania procesów osadzania i wydzielania wodoru, poprzez eksperymentalne wytwarzanie oraz modyfikację powłok stopowych, aż po ich aplikację w rzeczywistym układzie elektrolizy. Graficzne zestawienie podkreśla zarówno logiczną strukturę badań, jak i ich komplementarny charakter prowadzący do pełnego zrozumienia właściwości oraz możliwości zastosowania stopowych powłok kobaltu jako elektrod do wydzielania wodoru.

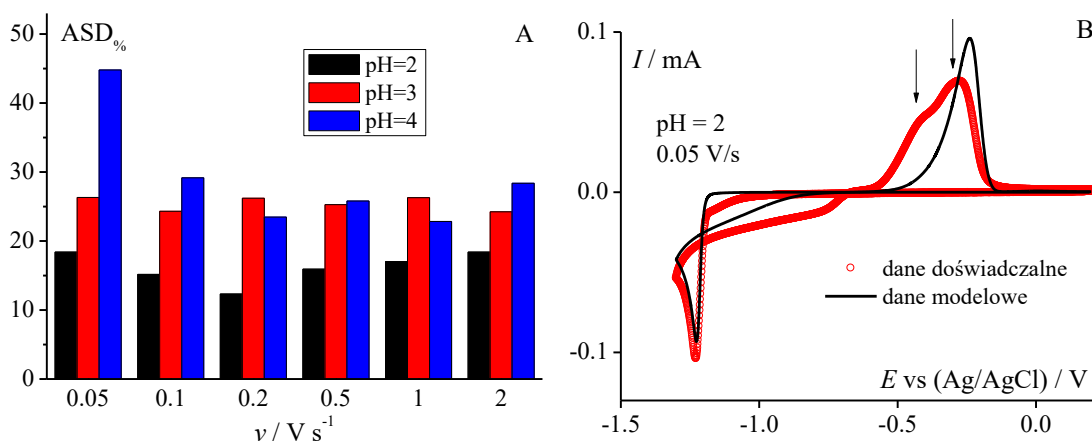
6.2. Modelowanie procesów elektrodowych wydzielania wodoru

Modelowanie matematyczne reakcji elektrochemicznych jest powszechnie znane i stosowane od dekad [117]. Budowa modeli matematycznych wymaga stworzenia równań, które opisują znane prawa i zależności. Parametry modelu muszą jak najlepiej odwzorowywać rzeczywistość jednocześnie nie przekraczając fizycznych ograniczeń. Podejście deterministyczne polega na opisanie układu za pomocą jedynie równań różniczkowych, z pominięciem czynnika losowego, charakterystycznego dla podejścia stochastycznego [118]. Program autorstwa prof. Krzysztofa Kaczmarskiego *ESTYM_PDE*, na podstawie cząstkowych równań różniczkowych (PDE), rozwiązuje i szacuje parametry jednowymiarowej wymiany masy i ciepła połączonych z reakcjami chemicznymi. Bard i in. [119] dokładnie opisali dyfuzyjne PDE oparte na drugim prawie Fick'a wraz z warunkami brzegowymi określającymi zależność stężenia w czasie. Opublikowane dotychczas modele procesów elektrochemicznych opisują przede wszystkim reakcje pojedynczych składników. Bardziej złożone układy wymagają zastosowania a następnie rozwiązania większej liczby różniczkowych równań cząstkowych.

W *publikacji II* opisano sposób wyznaczenia parametrów jednocześnie zachodzących procesów elektrodowych, osadzania kobaltu i wydzielania wodoru. Aby zbadać złożony mechanizm redukcji kobaltu i wodoru zastosowano dwupłatowy model matematyczny. Zarówno osadzanie kobaltu, jak i wydzielanie wodoru mogą odbywać się na czystej elektrodzie lub na wcześniej osadzonej warstwie kobaltu. Model matematyczny procesu uwzględniał katalityczny wpływ kobaltu na wydzielanie wodoru poprzez powiązanie (kondycjonowanie) szybkości wydzielania wodoru jako funkcji stopnia pokrycia elektrody kobaltem. Oznacza to założenie dostępności dwóch typów powierzchni do zachodzenia procesów elektrodowych, których proporcje zmieniają się wraz ze wzrostem powłoki Co. Opracowany model posłużył do estymacji wartości parametrów na podstawie zarejestrowanych krzywych woltamperometrii cyklicznej (CV) procesu elektroredukcji jonów Co^{2+} przy różnych stężeniach jonów wodorowych (pH = 2, 3, 4). Parametry kinetyczne charakteryzujące kobalt określono na podstawie danych eksperymentalnych zarejestrowanych przy pH równym 4, natomiast dla wodoru przy pH równym 2.

Złożony proces wymagał wprowadzenia a zarazem wyznaczenia wartości wielu parametrów. Stałe szybkości reakcji k zostały rozdzielone na poszczególne indywidua, elektrony (pierwszy i drugi) oraz różne powierzchnie (czysta elektroda, osadzona warstwa kobaltu), co skutkowało występowaniem ośmiu różnych stałych k . Założenie, że współczynniki przejścia α dla danego składnika i elektronu są równe na obu powierzchniach, pozwoliło na estymację czterech wartości współczynników α . Obliczenia prowadzono do momentu uzyskania odpowiedniego dopasowania krzywej modelu do danych eksperymentalnych, wyznaczonego za pomocą wartości przybliżonego odchylenia standardowego (ASD%). Wartość tą wykorzystano również do sprawdzenia wrażliwości modelu na zmiany poszczególnych parametrów. Już na etapie wyznaczenia odchylenia standardowego poszczególnych wartości zauważono, że stałe k charakteryzujące drugi elektron na pierwszej warstwie (czystej elektrodzie) mają marginalne znaczenie w opisie procesu. Znaczący wpływ zauważono poprzez zwiększenie i zmniejszenie o 0,1 wartości współczynników α , tak mała zmiana skutkowała znaczącą różnicą w odpowiedzi układu modelowego w każdym badanym przypadku pH. Kolejną zależność zauważono porównując parametry charakteryzujące kobalt przy różnych wartościach pH. Zauważono, że zmiana tych parametrów wpływa na układ, nawet w przypadku gdy stężenie jonów kobaltu jest znacznie niższe od stężenia jonów wodorowych (pH = 2). Potwierdza to słuszność założenia modelowego

jakim jest efekt katalityczny kobaltu na wydzielanie wodoru. Stopień niedopasowania układu modelowego do doświadczalnego w zależności od badanego pH oraz szybkości skanowania został przedstawiony na Rys. 9A. Najlepsze dopasowanie parametrów uzyskano w przypadku pH równego 2, co potwierdzają niższe wartości ASD%. Wyższe wartości, a zarazem większe niedopasowanie danych modelowych do doświadczalnych występują w przypadku pH = 4 i szybkości skanowania 0,05 V/s. Wynika to z zarejestrowania charakterystycznego podwójnego piku utleniania, oznaczonego strzałkami na Rys. 9B. Najprawdopodobniej jest on wynikiem konkurencyjnego występowania dwóch struktur kobaltu fcc i hcp.



Rysunek 9. Zależność stopnia niedopasowania układu modelowego do doświadczalnego: A – wartości ASD% w zależności od badanego pH oraz szybkości skanowania, B – podwójnego piku utleniania (oznaczonego strzałkami) zarejestrowanego przy pH = 2 i szybkości skanowania 0,05 V/s.

Modelowanie matematyczne jest również przydatnym narzędziem opisu reakcji wydzielania wodoru na różnych powierzchniach elektrodowych. Zakres badawczy przedstawiony w **publikacji IV** dotyczył wyznaczenia parametrów procesu HER na: powierzchni chromoniklowej (304), powłokach metalicznych otrzymanych poprzez osadzanie niklu, kobaltu oraz powłokach stopowych Co-Ni, w środowisku kwasowym (0,5 M H₂SO₄) i alkalicznym (1 M NaOH). Modelowanie matematyczne redukcji wodoru obejmowało oszacowanie i określenie parametrów kinetycznych, takich jak stała szybkości reakcji k i współczynnik przejścia α . Powierzchnie, które wykazały wyższą wartość stałej szybkości, charakteryzują się lepszymi

właściwościami katalitycznymi w danym środowisku. Zgodnie z faktem, że HER zachodzi szybciej w środowisku kwasowym, wartości stałej szybkości reakcji są wyższe niż w środowisku zasadowym. W środowisku alkalicznym początkowym etapem jest powolna dysocjacja wody, co zmniejsza szybkość HER [120]. W środowisku kwasowym najwyższą wartość stałej k równą $5 \cdot 10^{-5}$ cm/s wyznaczono dla powłoki kobaltowej. Wynik ten łączy się i potwierdza założenie modelowe przedstawione w **publikacji II**. Powłoka dla której wyznaczono najwyższą wartość parametru k w środowisku alkalicznym to stop Co-Ni. Analizując parametr α w danym środowisku, można zaobserwować, że powłoki charakteryzujące się wyższymi wartościami k wykazują jednocześnie niższe wartości α . Na podstawie parametru ASD% oraz wizualnego dopasowania krzywych wyznaczonych w wyniku estymacji do krzywych doświadczalnych zaobserwowano, że uwzględnienie jedynie reakcji Volmera i Tafela w przypadku środowiska alkalicznego jest niewystarczające. Uwzględnienie reakcji opisującej etap Heyrovsky'ego znacznie zwiększa jakość dopasowania krzywych modelu do danych doświadczalnych uzyskanych w NaOH, a w konsekwencji model lepiej opisuje proces elektrochemiczny. Co więcej, reakcja ta jest konieczna do uzyskania dopasowania podobnego do wydzielania wodoru w kwasie, które jest opisywane tylko przez dwie reakcje (Volmera i Tafela). Jest to zgodne ze stwierdzeniem, że mechanizm wydzielania wodoru w kwasie jest mniej skomplikowany [121].

Parametry modelu wraz z jego założeniami przedstawione w **publikacji II** oraz **IV** mogą być stosowane przy projektowaniu powłok kobaltowych i jego stopów do elektrolitycznego wydzielania wodoru jako ekologicznego nośnika energii.

6.3. Wydzielanie wodoru na elektrodach metali przejściowych w środowisku kwasowym i alkalicznym

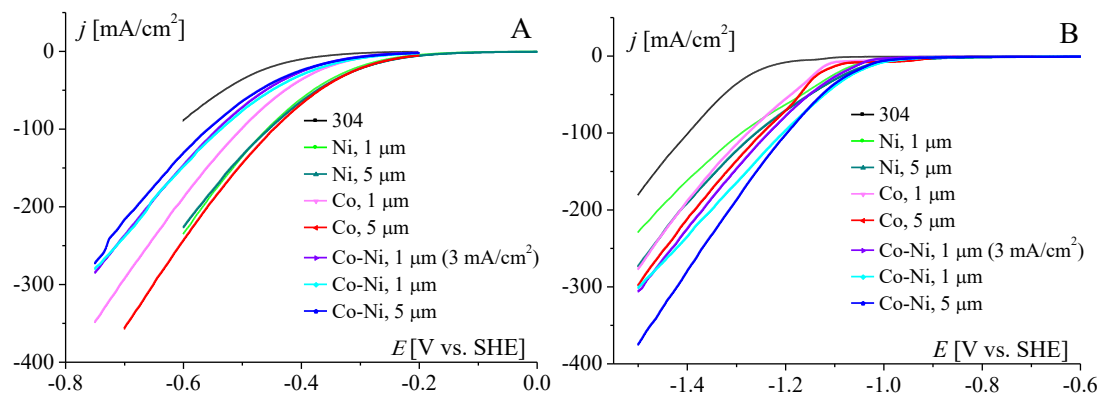
Właściwości powłok wytwarzanych w procesie galwanizacji są uzależnione od czynników, takich jak: podłoże, skład jakościowy i ilościowy kąpieli, gęstość prądu. Jak opisują autorzy artykułów naukowych [122-125] szczególnie interesujący jest anion soli osadzanego metalu, który może istotnie wpływać na elektroosadzanie, nawet jeśli bezpośrednio nie jest zaangażowany w redukcję metalu. Aniony mogą blokować powierzchnię elektrody poprzez adsorpcję [126]. Wykazano również, że zaadsorbowane aniony np. halogenki katalizują redukcję jonów metali poprzez mechanizm mostkowy [127]. Aniony mogą również wywierać głęboki wpływ na morfologię powierzchni powłok. W pracy [128] opisano badania, które wskazują, że zastosowanie kąpieli chlorkowych ograniczyło anomalne osadzanie stopu Fe-Ni. Umożliwiło to uzyskanie stopu o ogólnie niższej zawartości żelaza niż w przypadku elektroosadzania w elektrolicie siarczanowym. Obecność chlorku w kąpieli galwanicznej zwiększa szybkość redukcji jonów metalu w porównaniu do roztworu siarczanu. Badania [129] dotyczące osadzania m.in. stopu Co-Ni wykazały wyższą wydajność prądową w kąpielach chlorkowych niż w siarczanowych. Dane wskazują, że próbki otrzymane podczas osadzania charakteryzującego się wysoką wydajnością prądową są zawsze mniej chropowate niż te uzyskane przy niskiej wydajności, niezależnie od innych warunków. Niższa wydajność jest skutkiem wydzielania pęcherzyków gazu co powoduje powstawanie pustych przestrzeni w powstałych powłokach. Mniejsze wydzielanie H_2 spowodowane adsorpcją chlorków pozwala na uzyskanie gęstszej i bardziej jednorodnej struktury osadów Co-Ni. Charakter anionu znacząco wpływa na morfologię. W przypadku kąpieli chlorkowej uzyskano zwartą, gęstą i jednorodną strukturę, praktycznie bez szczelin między ziarnami niż ta utworzona w kąpieli siarczanowej. Ponadto kąpiele zawierające aniony chlorkowe mają tendencję do wytwarzania większej gęstości zarodkowania co sprzyja powstawaniu mniejszych ziaren kobaltu i niklu w porównaniu z kąpielami siarczanowymi w podobnych warunkach elektroosadzania [130].

Elektrody z metali przejściowych otrzymano w procesie elektroosadzania niklu, kobaltu oraz współosadzania tych metali na podłożu chromoniklowym. Punktem odniesienia była niepowlekana powierzchnia elektrody 304. W sposób doświadczalny wyznaczono indywidualne parametry prądowe dla osadzania

poszczególnych metali. W przypadku niklu próby osadzania przy gęstości prądu równej 30 mA/cm^2 skutkowały chropowatą strukturą powłoki niezwiązaną trwale z podłożem. Zastosowanie wartości równej 10 mA/cm^2 sprawdziło się podczas galwanizacji niklu, jednakże takie warunki prądowe w przypadku osadzania powłoki kobaltowej skutkowały powstawaniem pęknięć na jej powierzchni. Pękanie powłok elektrolitycznych spowodowane jest występowaniem naprężeń wewnętrznych. Naprężenia rozciągające są charakterystyczne dla powłok kobaltowych i niklowych. Zwiększenie gęstości prądu sprzyja wydzielaniu wodoru, którego dyfuzja może powodować powstawanie naprężeń rozciągających. Proces prowadzony przy 3 mA/cm^2 umożliwił otrzymanie powłok kobaltowych. W procesie współosadzania kobaltu i niklu zastosowano te same parametry prądowe otrzymując powłoki o teoretycznej grubości 1 oraz $5 \mu\text{m}$, które osadzono stosując gęstość prądu równą 10 mA/cm^2 oraz powłokę o grubości $1 \mu\text{m}$ osadzoną przy 3 mA/cm^2 . Niższe wartości gęstości prądu powodują wydłużenie czasu procesu elektroosadzania, tak jak zwiększenie porcji osadzanego metalu/metali. Uzyskanie powłok stopowych Co-Ni o grubości $5 \mu\text{m}$ przy gęstości prądu 3 mA/cm^2 wiązałoby się ze znacznym wydłużeniem czasu osadzania oraz zwiększonym nakładem energetycznym. Ponieważ przy wyższych gęstościach prądu otrzymywano powłoki o prawidłowej adhezji i zadowalających właściwościach użytkowych, dalsze obniżanie gęstości prądu w przypadku stopu uznano za nieuzasadnione. Otrzymane struktury wykorzystano następnie jako katody wydzielania wodoru w środowisku kwasowym i alkalicznym. Wyniki tych badań zamieszczono w **publikacji III**. Na podstawie zarejestrowanych krzywych wydzielania wodoru wyznaczono parametry procesów elektrodowych co opisano w **publikacji IV**.

W zależności od użytego elektrolitu można wskazać strukturę, która wykazuje lepsze właściwości katalityczne poprzez osiągnięcie najmniejszej wartości nadpotencjału oraz uzyskanie maksymalnego prądu. Wskazanie to jest możliwe poprzez porównanie krzywych przedstawionych na Rys. 10. W środowisku kwasowym (Rys. 10A) najlepsze parametry wykazuje powłoka kobaltowa o grubości $5 \mu\text{m}$, podczas gdy w środowisku zasadowym (Rys. 10B) najlepsze parametry osiąga powłoka stopowa (Co-Ni) o tej samej grubości. W elektrolicie alkalicznym materiał elektrody wpływa na nadpotencjał wydzielania wodoru, podczas gdy zwiększenie grubości powłoki pozwala na osiągnięcie wyższych wartości maksymalnych prądów. W środowisku o charakterze kwasowym grubość powłoki niklowej nie wpływała na

nadpotencjał ani na maksymalny prąd. W przypadku powłoki kobaltowej zwiększenie grubości osadzonej warstwy pozwoliło na uzyskanie mniejszego nadpotencjału, podczas gdy maksymalne wartości prądu były praktycznie równe.



Rysunek 10. Krzywe HER zarejestrowane dla wszystkich powierzchni przy szybkości skanowania 0,2 V/s, gdzie A reprezentuje środowisko kwasowe, natomiast B środowisko zasadowe.

Materiałem, który pozwolił na zarejestrowanie najwyższej wartości prądu maksymalnego w środowisku kwasowym była powłoka kobaltowa. Kobalt, który charakteryzuje się trzema niewypełnionymi orbitalami d (w porównaniu do dwóch dla niklu) tworzy wiązania, które nie są ani zbyt silne, ani zbyt słabe. Zapewnia to optymalną adsorpcję jednostek chemicznych docierających do powierzchni katalizatora i desorpcję produktu [131]. Jednakże obrazy morfologii powłok przed oraz po procesie redukcji wskazują na niewystarczające właściwości wytrzymałościowe samodzielnie osadzonej warstwy kobaltu. W tych warunkach to powłoka stopowa charakteryzowała się lepszą wytrzymałością. Stop kobaltu z niklem wykazał najlepsze właściwości katalityczne i wytrzymałościowe w środowisku alkalicznym. Lyu i in. [132] wskazują na występowanie efektu synergii między Ni i Co w środowisku alkalicznym. Według Lupi i in. [133] zjawisko to wynika z komplementarnego działania obu metali, nikiel obniża nadpotencjał wydzielania wodoru, podczas gdy kobalt zwiększa zdolność powierzchni do adsorpcji wodoru. Pozwala to na uzyskanie wyższej wartości gęstości prądu wymiany.

Na podstawie przeprowadzonych badań oraz wynikających z nich wniosków potwierdzających bardzo dobre właściwości wytrzymałościowe powłoki stopowej Co-Ni (5 μm) jako elektrody wydzielania wodoru, a także jej zadowalającą aktywność

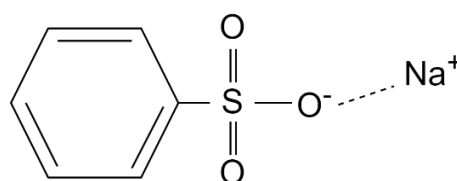
katalityczną w środowisku alkalicznym, została ona wybrana do dalszych badań prowadzonych w tych właśnie warunkach. W kolejnych etapach powłoka była modyfikowana za pomocą dodatku organicznego, a następnie testowana w laboratoryjnym elektrolizerze.

6.4. Dodatek benzenosulfonianu sodu (SBS) w procesie elektroosadzania

Jak wspomniano wcześniej elektroosadzanie jest procesem złożonym, na który wpływa wiele czynników. W celu kontroli elektroosadzania stosowane są dodatki do kąpeli. Najbardziej powszechnym dodatkiem jest kwas borowy, który działa jako bufor w obszarze katody. Stosowany był również w wymienionych do oceny publikacjach. Mohanty i in. w swej pracy [134] wskazują, że dodanie związków organicznych prowadzi do znacznej poprawy właściwości strukturalnych, mechanicznych i morfologicznych osadów. Wiele publikacji naukowych [135,136] dotyczy badań nad wpływem alkilosiarczanów na osadzanie oraz właściwości powłok metalicznych. Alkilosiarczany sodu (SAS – *sodium alkyl sulfates*) zawierające osiem lub więcej atomów węgla są stosowane jako anionowe środki powierzchniowo czynne oraz jako dodatek w elektrolitycznym procesie osadzania różnych metali. Te związki to między innymi dodecylosiarczan sodu, zwany również laurylosiarczanem sodu (SDS lub SLS), oktylosiarczan sodu (SOS) oraz tetradecylosiarczan sodu (STS). Według badań związki te dodane do kąpeli zwiększają wydajność prądową procesu elektroosadzania poprzez zahamowanie elektrochemicznej redukcji jonów H^+ oraz ułatwiają uwalnianie wodoru zaadsorbowanego na powierzchni katody, co pozwala ograniczyć powstawanie porów i wżerów na powierzchni powłoki, a tym samym uzyskać gładszą powierzchnię. [137,138]. Dzięki swym właściwościom adsorpcyjnym spowalniają proces zarodkowania [139]. Kluczowym parametrem podczas ich stosowania jest odpowiednie stężenie, ponieważ przekroczenie optymalnego stężenia powoduje efekt odwrotny. Nadmierna ilość dodatku w formie związku powierzchniowo czynnego może powodować agregację cząsteczek prowadząc do tworzenia miceli oraz jony metali są silnie zakłócone lub kompleksowane przez dużą liczbę cząsteczek. Ma to wpływ na proces osadzania co prowadzi do spadku twardości czy połysku powłoki. [137,140]. Wu i in. w swej pracy [141] wskazali, że

benzenosulfonian sodu może skutecznie prowadzić do powstania gładkiego, zwartego i gęstego osadu niklu.

Benzenosulfonian sodu to związek organiczny dobrze rozpuszczalny w wodzie, którego budowę przedstawiono na Rys. 11. W przeciwieństwie do wcześniej wymienianych związków, zamiast łańcucha węglowego zawiera pierścień aromatyczny, który pełni znaczącą rolę w delokalizacji ładunku ujemnego. Pierścień aromatyczny pozwala na zmianę kinetyki elektroosadzania, poprzez zwiększenie przenoszenia masy z elektrolitu w stronę elektrody. Natomiast wolne pary elektronowe pochodzące od tlenu adsorbują się na powierzchni katody blokując jej powierzchnię [142]. SBS jest w stanie nie tylko zmienić kinetykę reakcji konkurencyjnej, ale również obniżyć szybkość zarodkowania, co ma wpływ na orientacje krystalograficzne oraz morfologię powierzchni.



Rysunek 11. Wzór strukturalny benzenosulfonianu sodu.

Badania zamieszczone w *publikacji I* dotyczą wpływu SBS na osadzanie powłok cynkowo-niklowych. W zależności od stężenia stosowanego dodatku zauważono dwojakie działanie na proces osadzania. Stężenie 0,1% poprzez przyspieszenie procesu przeniesienia elektronu katalizowało osadzanie. SBS o stężeniu 1% w kąpeli inhibitował proces tworzenia powłoki poprzez adsorpcję na powierzchni katody. Umożliwiło to zbudowanie uporządkowanej sieci krystalicznej co potwierdzają obrazy skaningowej mikroskopii elektronowej. Struktury następnie zbadano pod względem właściwości antykorozyjnych w roztworze soli. Powłoka osadzana w obecności 1% SBS wykazywała 3,5-krotnie większą odporność na korozję niż powłoka otrzymana bez udziału dodatku. Wyniki wskazują na zwiększenie wytrzymałości struktur osadzanych z dodatkiem SBS. Natomiast w literaturze nie znaleziono doniesień o wpływie tego związku na osadzanie stopów kobaltowo-niklowych.

SBS wykorzystano jako dodatek w procesie osadzania powłok stopowych Co-Ni, które pełniły funkcję katod procesu wydzielania wodoru opisanego w *publikacji V*. Powłoki o teoretycznej grubości 5 μm osadzano w kąpeli chlorkowej stosując gęstość prądu równą 10 mA/cm^2 . W celu zbadania struktury oraz składu powłok ponownie wykorzystano technikę SEM-EDS. Porównanie obrazów mikroskopowych pozwoliło na zauważenie różnicy w rozkładzie wielkości i kształtu ziaren. W obydwu przypadkach zaobserwowano ziarna, których średnica wynosiła poniżej 100 nm. Dodatek powoduje powstawanie struktur, które zbudowane są z podłużnych, ostro zakończonych jak i mniejszych kulistych ziaren. Ponadto powłoka osadzana z dodatkiem była jaśniejsza i wykazywała połysk, co potwierdza właściwości wygładzające tego dodatku. Wykonano również zdjęcia osadzonych warstw o teoretycznych grubościach 0,1; 1 oraz 5 μm , aby zaobserwować etapy wzrostu kryształów i narastania ziaren w przypadku braku i obecności benzenosulfonianu sodu w elektrolicie. Analizując przypadek osadzanej najcieńszej warstwy stopu zauważono efekt blokowania powierzchni podłoża dodatkiem organicznym w trakcie osadzania. Obecność SBS doprowadziła do powstania nie tylko ziaren kulistych, ale także wydłużonych, zastrzonych struktur, co zaobserwowano w przypadku powłoki o grubości 1 μm . Dalszy wzrost pozwolił na uzyskanie jednolitej, drobnoziarnistej struktury osadzonej bez dodatku, podczas gdy powłoka osadzana z SBS wykazywała bardziej złożoną i zróżnicowaną morfologię powierzchni. Na podstawie składu powłok, poprzez wyznaczenie procentowej zawartości poszczególnych pierwiastków, osadzanie scharakteryzowano jako anomalne, gdyż ok. 70% stanowił kobalt. Metal o właściwościach mniej szlachetnych, czyli kobalt osadza się preferencyjnie w stosunku do niklu, co jest typową cechą współosadzania tych metali.

W omawianej *publikacji (V)* dzięki zastosowaniu mikroskopu sił atomowych (AFM) zarejestrowano topografię elektroosadzanych powierzchni oraz wyznaczono parametry chropowatości. Na podstawie skanowania powierzchni o wymiarach 500x500 nm (0,25 μm^2) potwierdzono obecność nanostruktur o średnicach poniżej 100 nm. Analiza profili powierzchni wskazała, że dodatek organiczny wpłynął na zmniejszenie średnicy osadzanych ziaren. Podobnie jak w analizie SEM, zaobserwowano wydłużone, wąskie struktury, które zaobserwowano w próbce osadzonej za pomocą SBS. Wyznaczono następujące parametry chropowatości:

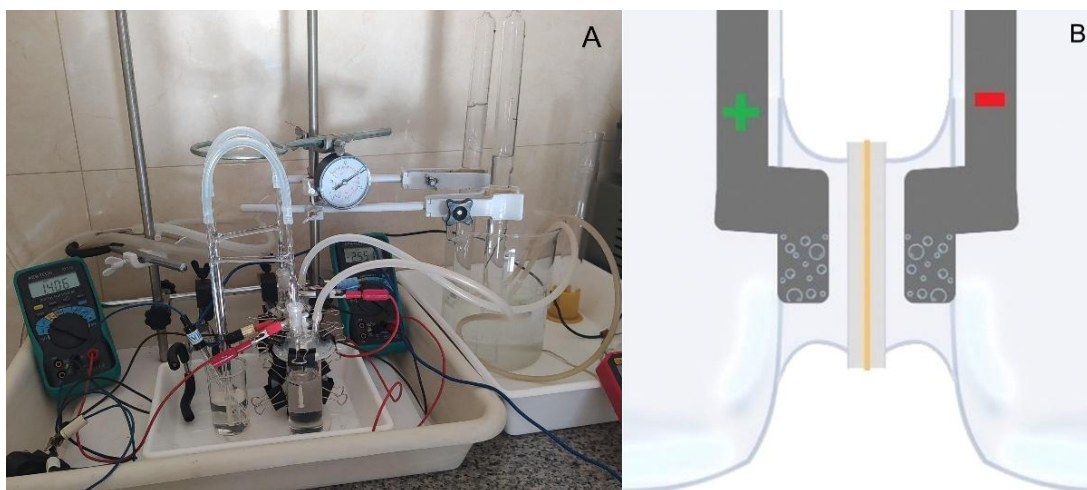
- R_a – średnia arytmetyczna wysokość, obliczana na podstawie wartości bezwzględnych rzędnych profilu.
- R_q – średnia kwadratowa wysokość, jest pierwiastkiem kwadratowym ze średniej wartości kwadratów rzędnych profilu.
- R_z – średnia wysokość profilu, suma wysokości najwyższego szczytu i najniższego wgłębienia profilu w każdym odcinku pomiaru.
- R_p – średnia wysokość wierzchołków, obliczana na podstawie największej wysokości wierzchołka ze wszystkich odcinków pomiarowych.
- R_v – średnia wysokość wgłębienia, obliczana na podstawie największej wysokości wgłębienia ze wszystkich odcinków pomiarowych [143].

Wartości parametrów reprezentujących chropowatość struktury osadzonej z dodatkiem organicznym były niższe niż wartości dla próbki osadzonej bez SBS. Potwierdza to właściwości wygładzające benzenosulfonianu sodu.

Kolejnym etapem badań przedstawionych w *publikacji V* było wydzielanie wodoru na otrzymanych nanostrukturach. Na podstawie rejestracji zmiany natężenia prądu w funkcji potencjału odczytano nadpotencjał wydzielania wodoru przy wartości 10 mA/cm^2 . Wynik uzyskany dla powłoki osadzonej w obecności SBS oraz bez niego wyniosły odpowiednio 196 oraz 225 mV. Jednakże maksymalny prąd jaki osiągnął układ elektrolityczny był wyższy w przypadku powłoki osadzonej bez dodatku. Wykreślenie i zbadanie zależności Tafela pozwoliło na zauważenie charakterystycznej cechy powłoki Co-Ni(SBS), jaką jest utrzymywanie stałego nachylenia wraz ze wzrostem gęstości prądu, co jest korzystną właściwością użytkową. W obszarze wysokiej gęstości prądu nachylenie znacząco wzrasta dla chromoniklu i platyny, odpowiednio o 250,9 mV oraz 540,2 mV. Podczas gdy wzrost jest najniższy dla powłoki Co-Ni(SBS) i wynosi zaledwie 61,7 mV. Pomiar zmiany potencjału katody w trakcie ośmiogodzinnej elektrolizy wykazał, że SBS stabilizuje strukturę stopu. Na podstawie wydajności wydzielania wodoru ponownie zauważono, że powłoka osadzana z SBS wykazuje lepsze właściwości przy niższych prądach, zbliżone do próbki platyny. Przy wyższych gęstościach prądu powłoka osadzona bez dodatku charakteryzuje się wyższą efektywnością procesu.

6.5. Wydajność wydzielania wodoru w zaprojektowanym elektrolizerze

Wydzielanie wodoru w środowisku alkalicznym prowadzono w zaprojektowanym elektrolizerze laboratoryjnym, który umożliwia jednocześnie zbieranie wodoru i tlenu. Szklana konstrukcja pozwala na obserwację procesów zachodzących na powierzchniach elektrod, natomiast ogranicza stosowanie wodorotlenku potasu. Dlatego w badaniach stosowano roztwór NaOH jako elektrolit. Górna część komór zawiera szklane odprowadzenie, które zostało połączone z układem zbierania gazów oraz połączenie ze spiekami do klucza elektrolitycznego. Układ do zbierania gazów napełniono wodą, która podczas pomiaru zostawała wypierana przez gazy (odpowiednio wodór i tlen). W kluczach elektrolitycznych zastosowano 0,6 M Na₂SO₄, w którym również zanurzono elektrodę odniesienia, czyli elektrodę kalomelową. Płytkę stalową 304 pełniła funkcję anody, natomiast jako katody wykorzystano również stal 304 oraz powłoki stopowe Co-Ni. Podczas pomiarów rejestrowano wartości potencjałów elektrod oraz w zależności od stosowanej metodyki natężenie prądu (przy ustalonej wartości napięcia układu) lub napięcie (przy ustalonej wartości natężenia prądu). Zapewniając szczelność układu wykorzystano uszczelki silikonowe z zaciskami, natomiast spieki łączące klucze elektrolityczne z zestawem komór zabezpieczono smarem silikonowym. Opisany układ, który przedstawiono na rysunku 12(A), stanowił aparaturę zastosowaną w badaniach opisanych w *publikacjach V* oraz *VI*. Jednakże w artykule oznaczonym jako *VI* zastosowano dodatkowy element w konstrukcji elektrolizera, którym były membrany jonowymiennie. Schemat zaprezentowano na rys. 12 (B).

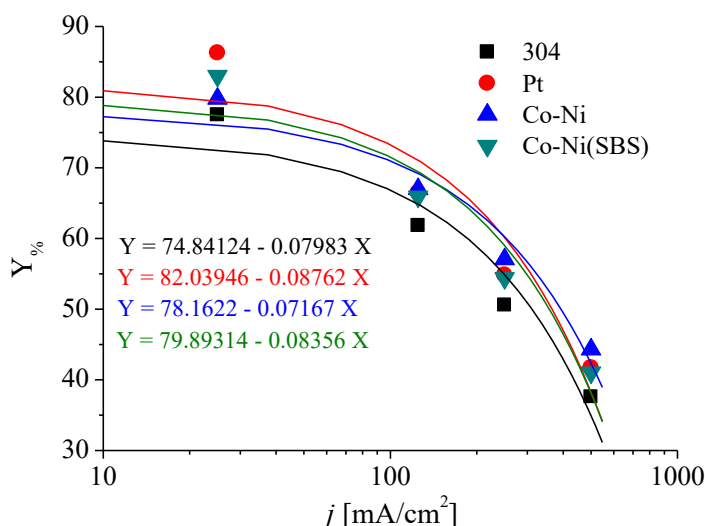


Rysunek 12. Układ pomiarowy elektrolizera laboratoryjnego z elementem zbierania gazów (A) oraz schemat układu elektrod z membraną anionowymienną (B).

Wydajność elektrolizy zależy od wielu czynników, np. temperatura oraz omawiane wcześniej elektrokatalizatory, jak również cały układ. Elektrolizery z natury wykazują opór, który obniża ogólną wydajność. W warunkach standardowych (25 °C) zakładając 100% wydajności możemy otrzymać 1 kg H₂ zużywając 39,38 kWh (lub 25,39 gH₂/kWh). Obecne technologie w celu wytworzenia 1 kg wodoru zużywają od 70,1 do 53,4 kWh [16-18], co odpowiada wydajność w zakresie 56-74%.

Wartości wydajności wydzielania wodoru obliczono na podstawie objętości zbieranego wodoru. W *publikacji V* na takich powierzchniach jak: stal chromoniklowa, platyna, powłoka stopowa Co-Ni oraz powłoka osadzana w obecności dodatku SBS, wydzielano wodór stosując różne wartości gęstości prądu (25, 125, 250 i 500 mA/cm²). Wzrost gęstości prądu powodował spadek wydajności niezależnie od materiału, jednak tempo spadku zależy od właściwości katody. Różnice między materiałami maleją przy dużych gęstościach prądu co oznacza, że w warunkach przemysłowych dominującym czynnikiem ograniczającym staje się transport masy, a nie katalityczna aktywność powierzchni.

Rysunek 13 przedstawia zależność wydajności procesu w funkcji gęstości prądu oraz regresję liniową wykreśloną dla wszystkich próbek. Dzięki analizie tempa spadku, czyli nachylenia stwierdzono, że najłagodniejszy spadek wykazała powłoka Co-Ni (-7,17%/100 mA/cm²), a najszybszy Pt (-8,76%/100 mA/cm²) według dopasowania liniowego. Ponadto powierzchnia Co-Ni charakteryzuje się najmniejszym całkowitym spadkiem wydajności, co oznacza, że przy zmianie prądu wydajność tego materiału jest najbardziej stabilna.



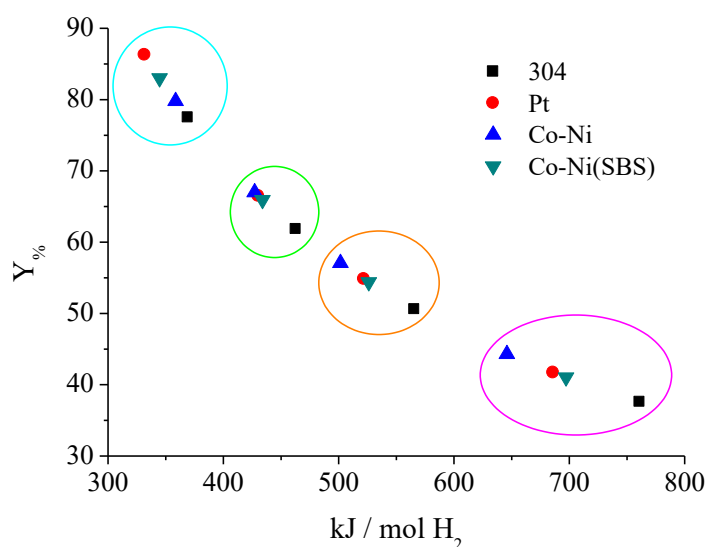
Rysunek 13. Zależność wydajności procesu w funkcji gęstości prądu wraz z regresją liniową wyznaczoną dla wszystkich próbek.

Spadek względny wydajności ΔW_{wzgl} to parametr, który opisuje jaki procent początkowej sprawności został utracony przy największym obciążeniu prądowym. Wartości te zostały obliczone na podstawie równania (18) i dla badanych materiałów wynoszą ponad 51% dla chromoniklu i platyny, 50,56% dla powłoki stopowej osadzonej z SBS oraz najmniej w przypadku powłoki Co-Ni 44,48%.

$$\Delta W_{wzgl} = \frac{Y_{\%,25} - Y_{\%,500}}{Y_{\%,25}} \cdot 100\% \quad (18)$$

Zaobserwowany spadek wydajności przy wzroście gęstości prądu jest efektem szeregu współwystępujących zjawisk elektrochemicznych [144,145]. Zwiększenie natężenia prądu prowadzi do wzrostu nadpotencjałów, co skutkuje obniżeniem sprawności energetycznej układu [146,147]. Jednocześnie w miarę wzrostu prądu pogarsza się transport reagentów i jonów w pobliżu powierzchni elektrody, co może prowadzić do lokalnego obniżenia aktywności HER [148]. Dodatkowo, intensywne wydzielanie gazu uniemożliwia uwalnianie pęcherzyków wodoru na powierzchni katody, co redukuje efektywną powierzchnię aktywną i zwiększa opór międzyfazowy [146]. W przypadku materiałów metalicznych, przy wysokich gęstościach prądu mogą także występować zjawiska degradacyjne m.in. rekonstrukcja powierzchni katalizatora. Prowadzi to do utraty aktywnych miejsc reakcji, a tym samym do spadku wydajności elektrolizy [149].

Wydajność prowadzonych procesów przekłada się na ich opłacalność [150]. Rys. 14 przedstawia zależność pomiędzy wydajnością wydzielania wodoru ($Y\%$) a nakładem energetycznym procesu, wyrażonym w jednostkach kJ/mol H_2 , dla czterech badanych materiałów katodowych. Na wykresie można wyróżnić cztery charakterystyczne strefy pracy układu, odpowiadające kolejnym poziomom gęstości prądu. W górnym lewym obszarze, obejmującym wartości około $330\text{-}380 \text{ kJ/mol H}_2$ i wydajności około 80% , znajdują się punkty pomiarowe dla najmniejszych gęstości prądu (25 mA/cm^2). Jest to obszar najwyższej efektywności energetycznej, w którym wszystkie materiały pracują w najbardziej korzystnych warunkach. Straty energetyczne są tu minimalne, a różnice między poszczególnymi katodami niewielkie, dominują czynniki katalityczne, a nie transportowe.



Rysunek 14. Zależność wydajności wydzielania wodoru ($Y\%$) a nakładem energetycznym procesu badanych materiałów katodowych.

Przy dalszym wzroście gęstości prądu układ przechodzi w strefę przejściową (ok. $420\text{-}470 \text{ kJ/mol H}_2$), gdzie wydajność obniża się do poziomu $70\text{-}60\%$. Stopy Co-Ni oraz Co-Ni(SBS) utrzymują wyższą efektywność w porównaniu ze stalą 304, co wskazuje na bardziej sprzyjającą strukturę powierzchniową. W środkowym obszarze obserwuje się już wyraźne pogorszenie sprawności procesu (ok. $500\text{-}550 \text{ kJ/mol H}_2$, $Y \approx 50\text{-}55\%$). Odpowiada to zakresowi prądów rzędu 250 mA/cm^2 , w którym znaczenia nabierają straty związane z ograniczonym transportem jonów i akumulacją gazu na powierzchni elektrody.

Najmniej korzystny obszar, znajdujący się w prawej dolnej części wykresu (ok. 650-750 kJ/mol H₂, Y% < 45%), odpowiada pracy przy najwyższych gęstościach prądu. W tym zakresie energia dostarczana do układu jest wykorzystywana w coraz mniejszym stopniu do reakcji elektrolitycznej, a w większym na pokonywanie strat oporowych i polaryzacyjnych. Pomimo ogólnego spadku sprawności, powłoka Co-Ni wykazuje wyraźnie lepsze wyniki niż pozostałe próbki. Potwierdza to wyższą odporność na obciążenia prądowe i mniejszą podatność na degradację powierzchni.

Co-Ni wykazuje najlepsze właściwości stabilizujące w szerokim zakresie gęstości prądu, co może wynikać z synergicznego efektu pomiędzy kobaltem i niklem poprawiającego przewodnictwo elektronowe i zdolność adsorpcji protonów. Z kolei Pt, mimo najwyższej aktywności przy niskich obciążeniach, charakteryzuje się szybkim spadkiem wydajności przy wyższych prądach, co potwierdza, że stabilność eksploatacyjna nie zawsze koreluje z aktywnością katalityczną.

Na podstawie powyższych wniosków wytypowano powłokę stopową Co-Ni (osadzaną bez dodatku) do dalszych badań, które miały na celu zbadanie wpływu membran jonowymiennych, co opisano w *publikacji VI*. W konstrukcji elektrolizera wykorzystano membranę Fumasep FAA-3-PK-130 oraz PiperION[®] samonośną (bez wzmocnienia) o grubości 40 μm. Poprzez pomiar potencjału układu elektrod oraz napięcia w funkcji natężenia prądu obserwowano wpływ membrany jako elementu elektrolizera.

Wprowadzenie dodatkowego elementu w postaci membrany skutkowało redukcją wydajności procesu wydzielania wodoru. W przypadku stosowania powłoki Co-Ni jako katody i natężenia prądu 250 mA/cm² wydajność spadła o 4,89pp oraz 2,67pp odpowiednio dla wariantu z FAA-3-PK-130 i PiperION-40.

Membrana PiperION w porównaniu do FAA-3-PK-130 wprowadza mniejszy opór wewnątrz w układzie elektrolizera, ponieważ wykazuje niższe napięcia przy danej wartości natężenia. W przypadku zastosowania stali 304 jako katody dla membrany FAA-3-PK-130 oraz PiperION-40 wyznaczono średnie opory R równe odpowiednio 0,758 i 0,306 Ω, natomiast w przypadku powłoki Co-Ni 0,604 oraz 0,224 Ω. Nanostruktura powłoki stopowej pozwoliła na uzyskanie niższego o 25,50% oporu dla FAA-3-PK-130 oraz 36,61% dla PiperION-40. Katoda w systemach membran anionowymiennych odgrywa kluczową rolę w określaniu ogólnej wydajności ogniwa, stabilności i wydajności [151]. Porowatość i hydrofobowość katody wpływają na dystrybucję wody, przy czym optymalnie obciążone katody

wspomagają lepsze zarządzanie wodą i zmniejszają straty transportu masy na katodzie, co pośrednio wspomaga wydajność anody [152]. Wyniki te potwierdzają jak istotną rolę odgrywa powierzchnia katody.

Powierzchnia aktywna membrany to ta część, przez którą płynie prąd, czyli pole przekroju poprzecznego między elektrodami. Zakładając, że prąd przepływa przez powierzchnię równą powierzchni katody od strony membrany, wartości oporu powierzchniowego ASR w tym przypadku była równa wartości R . Na podstawie literatury przedstawiono również wyniki, w których powierzchnia aktywna równa jest całkowitej powierzchni membrany zanurzonej w elektrolicie. W zależności od geometrii układu, czyli wymiaru elektrod i samej membrany, wyniki mogą różnić się w znaczny sposób. Dlatego podczas analizy porównawczej wyników z danymi dostępnymi w literaturze zalecane jest sprawdzenie parametrów, warunków prowadzonych badań oraz sposób kalkulacji i założenia dotyczące powierzchni aktywnej.

W celu wyznaczenia przewodności jonowej σ zastosowano metodę Through-Plane (TP), która uwzględnia kierunek prądu przez grubość membrany. Wyniki wskazały, że PiperION charakteryzuje się mniejszym oporem, ale również przewodnictwem. Wynika to z amorficznej mikrostruktury tej membrany. Przewodnictwo powinno wzrastać wraz z pobieraniem wody. Na podstawie zmiany grubości membran po jej aktywacji z formy Br^- do OH^- wyznaczono procentowy współczynnik pęcznienia membrany $SR\%$. Wartości $SR\%$ wskazały, że membrany zwiększyły swoją grubość o 32,31% w przypadku FAA-3-PK-130 oraz 42,50% dla PiperION, który wykazał większą zdolność do pobierania cieczy jednocześnie niższe przewodnictwo. Zgodnie z informacjami jakie można znaleźć w pracy [153] wzrost pobierania wody może przeciwdziałać przewodności materiału poprzez zmniejszenie stężenia ruchliwych jonów w fazie hydrofilowej.

Na podstawie tych danych najlepszym wariantem w układzie elektrolizera jest katoda o nanometrycznej strukturze powierzchni stopu Co-Ni oraz membrana PiperION jako element zapewniający mniejsze przenikaniem i mieszanie się produktów elektrolizy.

7. Wnioski

W rozprawie przedstawiono badania, które obejmowały analizę procesów elektrochemicznych związanych z otrzymywaniem jak i działaniem powłok pojedynczych metali tj. niklowych, kobaltowych oraz stopowych Co-Ni jako katody w procesie wydzielania wodoru. Przedłożony cykl publikacji pozwolił na połączenie analizy teoretycznej poprzez modelowanie procesów elektrochemicznych z badaniami doświadczalnymi oraz oceną opracowanych materiałów elektrodowych w środowisku elektrolizy alkalicznej. Uzyskane wyniki umożliwiły identyfikację kluczowych czynników wpływających na kinetykę wydzielania wodoru, właściwości elektrochemiczne powłok oraz ich stabilność i wydajność pracy w elektrolizerze, uwzględniając dodatkowy element w postaci membran anionowymiennych. Na tej podstawie sformułowano wnioski, które podsumowują cykl publikacji.

1. Wykazano, że proces jednoczesnego osadzania kobaltu i wydzielania wodoru może być skutecznie opisany za pomocą modelu matematycznego uwzględniającego wpływ obecności jonów metalu/metali na kinetykę reakcji wodorowej. Otrzymane dopasowanie danych teoretycznych do wyników eksperymentalnych potwierdziło zasadność przyjętych założeń modelowych oraz możliwość ich wykorzystania do analizy procesów elektrodowych zachodzących na powierzchniach niklowych, kobaltowych i stopowych.
2. Na podstawie danych doświadczalnych uzyskanych dla powłok Co, Ni oraz Co-Ni opracowano opis kinetyki wydzielania wodoru, który pozwolił na ilościową analizę wpływu rodzaju materiału elektrodowego oraz grubości powłoki na przebieg procesu w środowisku kwasowym i alkalicznym. Wykazano, że powłoki o grubości 5 μm charakteryzują się najkorzystniejszymi parametrami procesu wydzielania wodoru, niezależnie od rodzaju elektrolitu.
3. Analiza wyników eksperymentalnych w połączeniu z ich ujęciem modelowym wykazała, że obecność powłok metalicznych prowadzi do istotnego zwiększenia szybkości wydzielania wodoru w porównaniu z elektrodami niepokrytymi. W środowisku kwasowym nie zaobserwowano wyraźnych różnic pomiędzy badanymi materiałami, z wyjątkiem najgrubszej powłoki kobaltowej, natomiast w środowisku alkalicznym najwyższą aktywność elektrokatalityczną wykazywały powłoki stopowe Co-Ni.

4. Wykazano, że zastosowanie dodatku organicznego w postaci benzenosulfonianu sodu istotnie wpływa na przebieg procesu elektroosadzania oraz właściwości otrzymanych powłok. Dodatek ten sprzyjał formowaniu drobnoziarnistej struktury, poprawiał adhezję powłok do podłoża oraz zwiększał ich odporność korozyjną, jednocześnie modyfikując potencjał osadzania i kinetykę przenoszenia elektronów w zależności od stężenia.
5. Zastosowanie benzenosulfonianu sodu w procesie współosadzania stopów Co-Ni prowadziło do obniżenia nadpotencjału wydzielania wodoru oraz zwiększenia stabilności materiału katalitycznego podczas długotrwałej pracy. Wykazano, że przy gęstościach prądu typowych dla warunków przemysłowych powłoki stopowe wykazują najwyższą efektywność procesu elektrolizy.
6. Przeprowadzone testy aplikacyjne w laboratoryjnym elektrolizerze potwierdziły przydatność opracowanych powłok Co-Ni jako materiałów katodowych do wydzielania wodoru. Wykazano, że zastosowanie membran anionowymiennych wpływa na wzrost oporu układu, jednak jednocześnie poprawia separację gazów i bezpieczeństwo pracy systemu.
7. Porównanie właściwości klasycznych oraz nowoczesnych membran anionowymiennych wykazało, że membrany oparte na nośnikach piperazynowych charakteryzują się niższą odpornością jonową, lepszą selektywnością transportu anionów oraz wyższą trwałością chemiczną w środowisku alkalicznym. Cechy te przekładają się na wyższą wydajność procesu elektrolizy i wskazują na potencjał ich zastosowania w elektrolizerach alkalicznych nowej generacji.
8. Całość uzyskanych wyników potwierdza, że kompleksowe podejście obejmujące analizę mechanizmów procesów elektrodowych, syntezę i modyfikację powłok oraz ich ocenę aplikacyjną umożliwia świadome projektowanie materiałów elektrodowych o podwyższonej aktywności i trwałości w procesie elektrolitycznego wydzielania wodoru.

8. Bibliografia

- [1] Prats H., Chan K. The determination of the HOR/HER reaction mechanism from experimental kinetic data. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021, 23, s. 27150–27158. DOI: 10.1039/d1cp04134g.
- [2] Günay M.E., Tapan N.A. Analysis of PEM and AEM electrolysis by neural network pattern recognition, association rule mining and LIME. *Energy AI.* 2023, 13, 100254. DOI: 10.1016/j.egyai.2023.100254.
- [3] Usman M.R. Hydrogen storage methods: Review and current status. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2022, 167, 112743. DOI: 10.1016/j.rser.2022.112743.
- [4] Simanullang M., Prost L. Nanomaterials for on-board solid-state hydrogen storage applications. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2022, 47(69), s. 29808–29846. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.06.301.
- [5] Faramarzi S., Khavari A. An innovative mixed refrigerant hydrogen liquefaction cycle to store geothermal energy as liquid hydrogen. *J. Energy Storage.* 2023, 72, 108008. DOI: 10.1016/j.est.2023.108008.
- [6] Srivastava P., García-Quismondo E., Palma J., González-Fernández C. Coupling dark fermentation and microbial electrolysis cells for higher hydrogen yield: Technological competitiveness and challenges. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2024, 52, s. 223–239. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.04.293.
- [7] Polaczek J., Zielony wodór. Krótka monografia Cz. I. Procesy wytwarzania. *Przem. Chem.* 2023, 102(4), s. 312–320. DOI: 10.15199/62.2023.4.1.
- [8] Gielen D., Taibi E., Miranda R., Hydrogen: A renewable energy perspective, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi. 2019. www.irena.org/publications.
- [9] Deng H., Chen Z., Wang Y. Ionomer and Membrane Designs for Low-temperature CO₂ and CO Electrolysis. *ChemSusChem.* 2025, 18(4), e202401728. DOI: 10.1002/cssc.202401728.
- [10] Jesudass S.C., Surendran S., Moon D.J., Shanmugapriya S., Kim J.Y., Janani G., Veeramani K., Mahadik S., Kim I.G., Jung P., Kwon G., Jin K., Kim J.K., Hong K., Park Y.I., Kim T.-H., Heo J., Sim U. Defect engineered ternary metal spinel-type Ni-Fe-Co oxide as bifunctional electrocatalyst for overall electrochemical water splitting. *J. Colloid Interface Sci.* 2024, 663, s. 566–576. DOI: /10.1016/j.jcis.2024.02.042.
- [11] IEA, Global Hydrogen Review. IEA. Paris, 2024. <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2024>.

- [12]. Lei J., Liu X., Chen X., Guan P., Feng W., Zhang J., Luo H., Liu F., Zhang Y. Multi-length-scale heterogeneous structured ion exchange membranes for cost-effective electrolysis and hydrogen production. *Chem. Eng. J.* 2022, 431, 133994. DOI: 10.1016/j.cej.2021.133994.
- [13] Aminudin M.A., Kamarudin S.K., Lim B.H., Majilan E.H., Masdar M.S., Shaari N. An overview: Current progress on hydrogen fuel cell vehicles. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2023, 48(11), s. 4371–4388. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.10.156.
- [14] Michalski M. Proces zgazowania – obecne i rozwijające się technologie stosowane na skalę przemysłową. *Górnictwo Odkrywkowe.* 2011, LII(1-2). S. 132–137.
- [15] Ściążko M., Smółka B., Wenecki T. Perspektywy wodoru w transporcie i energetyce. *Nowa Energia.* 2018, 3(63), s. 7–11.
- [16] Markowski J., Wojtasik M. Piroliza metanu na tle wybranych metod otrzymywania wodoru. *Nafta-Gaz.* 2023, 6, s. 428–435. DOI: 10.18668/NG.2023.06.07.
- [17] Kim S., Nguyen B.T.D., Ko H., Kim M., Kim K., Nam S., Kim J.F. Accurate evaluation of hydrogen crossover in water electrolysis systems for wetted membranes. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2021, 46(29) s. 15135–15144. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.02.040.
- [18] Anantharaj S., Noda S., Jothi V.R., Yi S., Driess M., Menezes P.W. Strategies and Perspectives to Catch the Missing Pieces in Energy-Efficient Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Media. *Angew. Chem.* 2021, 60(35), s. 18981–19006. DOI: 10.1002/anie.202015738.
- [19] Li W., Tian H., Ma L., Wang Y., Liu X., Gao X. Low-temperature water electrolysis: fundamentals, progress, and new strategies. *Mater. Adv.* 2022, 3, s. 5598–5644. DOI: 10.1039/D2MA00185C.
- [20] Chatenet M., Pollet B.G., Dekel D.R., Dionigi F., Deseure J., Millet P., Braatz R.D., Bazant M.Z., Eikerling M., Staffell I., Balcombe P., Shao-Horn Y., Schäfer. Water electrolysis: from textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments. *Chem. Soc. Rev.* 2022, 51, s. 4583–4762. DOI: 10.1039/D0CS01079K.
- [21] Chmielniak T., Chmielniak T. Energetyka wodorowa. Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa, 2020, wyd. 1.
- [22] Khan N.A., Rahman G., Nguyen T.M., Shah A.H.A. Pham C.Q., Tran M.X., Nguyen D.L.T. Recent Development of Nanostructured Nickel Metal-Based Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction: A Review. *Top. Catal.* 2023, 66, s. 149–181. DOI: 10.1007/s11244-022-01706-2.

- [23] Kitiphatpiboon N., Chen M., Feng C., Li S., Abudula A., Guan G. Highly efficient electrocatalysts for seawater electrolysis under high current density: A critical review. *MetalMat.* 2024, 1(1), e11. DOI: 10.1002/metm.11.
- [24] Chen X., Ye L., Wu W., Chen S., Wang Z., Zhu Y., Jiang H., Chen R., Cheng N. Compressed Ru skin on atomic-ordered hexagonal Ru-Ni enabling rapid Volmer-Tafel kinetics for efficient alkaline hydrogen evolution. *Chem. Eng. J.* 2024, 487, 150457. DOI: 10.1016/j.cej.2024.150457.
- [25] Nayana K., Sunitha A.P. MoS_{2-x}/GCD-MoS_{2-x} nanostructures for tuning the overpotential of Volmer-Heyrovsky reaction of electrocatalytic hydrogen evolution. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2024, 55, s. 422–431. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.11.242.
- [26] Ooka H., Huang J., Exner K.S. The Sabatier Principle in Electrocatalysis: Basics, Limitations, and Extensions. *Front. Energy Res.* 2021, 9, 654460. DOI: 10.3389/fenrg.2021.654460.
- [27] Ďurovič M., Hnát J., Bouzek K. Electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in alkaline and neutral media. A comparative review. *J. Power Sources.* 2021, 493, 229708. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.229708.
- [28] Kirubasankar B., Kwon J., Hong S., Won Y.S., Choi S.H., Lee J., Kim J.W., Kim K.K. Kim S.M. A robust and highly active bimetallic phosphide/oxide heterostructure electrocatalyst for efficient industrial-scale hydrogen production. *Nano Energy.* 2024, 128, 109805. DOI: 10.1016/j.nanoen.2024.109805.
- [29] Wang I., Hao Y., Deng L., Hu F., Zhao S., Li L., Peng S. Rapid complete reconfiguration induced actual active species for industrial hydrogen evolution reaction. *Nat. Commun.* 2022, 13, 5785. DOI: 10.1038/s41467-022-33590-5.
- [30] Pérez-Alonso F.J., Adán C., Rojas S., Peña M.A., Fierro J.L.G. Ni–Co electrodes prepared by electroless-plating deposition. A study of their electrocatalytic activity for the hydrogen and oxygen evolution reactions. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2015, 40(1), s. 51–61. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.11.015.
- [31] Dymerska A., Kukułka W., Wenelska K., Mijowska E. Two-Dimensional Molybdenum Diselenide Tuned by Bimetal Co/Ni Nanoparticles for Oxygen Evolution Reaction. *ACS Omega.* 2020, 5(44), s. 28730–28737. DOI: 10.1021/acsomega.0c04024.
- [32] Zhan X., Tong X., Ye H., Gao Z., Tian J., Zhuang J., Zhang G., Sun S. Atomically dispersed metal site materials for hydrogen energy utilization: Theoretical and experimental study in fuel cells and water electrolysis. *DeCarbon.* 2025, 7, 100091. DOI: 10.1016/j.decarb.2024.100091.
- [33] Ganci F., Cusumano V., Livreri P., Aiello G., Sunseri C., Inguanta R. Nanostructured Ni–Co alloy electrodes for both hydrogen and oxygen evolution

reaction in alkaline electrolyzer. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021, 46(16), s. 10082–10092. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.09.048.

[34] Skibińska K., Wojtaszek K., Krause L., Kula A., Yang X., Marzec M.M., Wojnicki M., Żabiński P. Tuning up catalytical properties of electrochemically prepared nanoconical Co-Ni deposit for HER and OER. *Appl. Surf. Sci.* 2023, 607, 155004. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.155004.

[35] Ouyang L.Z., Yao L., Yang X.S., Li L.Q., Zhu M. The effects of Co and Ni addition on the hydrogen storage properties of Mg₃Mm. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010, 35(15), s. 8275–8280. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.12.018.

[36] Gao S., Li S., Han M., Yuanlong E., Jia H. Preparation of Co/Ni nanoparticles doped g-C₃N₄ for improving the electrochemical hydrogen storage performance of Co_{0.9}Cu_{0.1}Si alloy. *J. Phys. Chem. Solids*. 2024, 191, 112030. DOI: 10.1016/j.jpcs.2024.112030.

[37] Yang T., Li Q., Liang C., Wang X., Xia C., Wang H., Yin F., Zhang Y. Microstructure and hydrogen absorption/desorption properties of Mg₂₄Y₃M (M = Ni, Co, Cu, Al) alloys. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018, 43(18), s. 8877–8887. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.02.199.

[38] Li M., Liu F., Ding, D. Critical insights into the steam electrolysis electrode in protonic ceramic cells for hydrogen production. *Nat Catal*. 2025, 8, s. 293–300. DOI: 10.1038/s41929-025-01313-w.

[39] Yu L., Tian B., Huang W., Zhou X., Li W. Advancements in ordered membrane electrode assembly (MEA) for water electrolysis. *Curr. Opin. Electrochem*. 2024, 48, 101595. DOI: 10.1016/j.coelec.2024.101595.

[40] Zuo P., Xu Z., Zhu Q., Ran J., Ge L., Ge X., Wu L., Yang Z., Xu T. Ion Exchange Membranes: Constructing and Tuning Ion Transport Channels. *Adv. Funct. Mater.* 2022, 32, 2207366. DOI: 10.1002/adfm.202207366.

[41] Huang H., Zeng X., Zhong Z., Fan J., Li H. Low hydrogen permeability and high durability proton exchange membrane with three-dimensional acid-base crosslink structure for water electrolysis. *J. Membr. Sci.* 2024, 694, 122408. DOI: 10.1016/j.memsci.2024.122408.

[42] Raut A., Fang H., Lin Y-C., Sprouster D., Yin Y., Fang Y., Fu S., Sharma S., Wang L., Bae C., Rafailovich M. Effect of membrane mechanics on AEM fuel cell performance. *Energy Adv.* 2023, 2, s. 113–122. DOI: 10.1039/d2ya00207h.

[43] Zelovich T., Tuckerman M.E. OH⁻ and H₃O⁺ Diffusion in Model AEMs and PEMs at Low Hydration: Insights from *Ab Initio* Molecular Dynamics. *Membranes*. 2021, 11(5), 355. DOI: 10.3390/membranes11050355.

- [44] Bin S., Chen Z., Zhu Y., Zhang Y., Xia Y., Gong S., Zhang F., Shi L., Duan X., Sun Z. High-pressure proton exchange membrane water electrolysis: Current status and challenges in hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2024, 67, s. 390–405. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2024.04.188.
- [45] Thomas J., Thomas M.E., Thomas S., Schechter A., Grynszpan F. A perspective into recent progress on the tailored cationic group-based polymeric anion exchange membranes intended for electrochemical energy applications. *Mater. Today Chem*. 2024, 35, 101866. DOI: 10.1016/j.mtchem.2023.101866.
- [46] Song X., Liang D., Song J., Xu G., Deng Z., Niu M. Problems and Technology Development Trends of Hydrogen Production from Renewable Energy Power Electrolysis - A Review. *IEEE 5th Conference on Energy Internet and Energy System Integration (EI2)*, Taiyuan, China, 2021, s. 3879-3882. DOI: 10.1109/EI252483.2021.9713350.
- [47] El-Shafie M. Hydrogen production by water electrolysis technologies: A review. *Results Eng*. 2023, 20, 101426. DOI: 10.1016/j.rineng.2023.101426.
- [48] Okonkwo P.C., Belgacem I.B., Emori W., Uzoma P.C. Nafion degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021, 67(55), s. 27956–27973. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.06.032.
- [49] Ke Y., Yuan W., Zhou F., Guo W., Li J., Zhuang Z., Su X., Lu B., Zhao Y., Tang Y., Chen Y., Song J. A critical review on surface-pattern engineering of nafion membrane for fuel cell applications. *Renewable Sustainable Energy Rev*. 2021, 145, 110860. DOI: 10.1016/j.rser.2021.110860.
- [50] Vinothkannan M., Kim A.R., Yoo D.J. Potential carbon nanomaterials as additives for state-of-the-art Nafion electrolyte in proton-exchange membrane fuel cells: a concise review. *RSC Adv*. 2021, 11(30), s. 18351–18370. DOI: 10.1039/D1RA00685A.
- [51] Maiyalagan T., Pasupathi S. Components for PEM Fuel Cells: An Overview. *MSF*. 2010, 657, s. 143–189. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.657.143.
- [52] Asghari E., Abdullah M.I., Foroughi F., Lamb J.J., Pollet B.G. Advances, opportunities, and challenges of hydrogen and oxygen production from seawater electrolysis: An electrocatalysis perspective. *Curr. Opin. Electrochem*. 2022, 31, 100879. DOI: 10.1016/j.coelec.2021.100879.
- [53] Gul E., Baldinelli G., Farooqui A., Bartocci P. Shamim T. AEM-electrolyzer based hydrogen integrated renewable energy system optimisation model for distributed communities. *Energy Convers. Manage*. 2023, 285, 117025. DOI: 10.1016/j.enconman.2023.117025.

- [54] Kim M., Lee D., Qi M., Kim J. Techno-economic analysis of anion exchange membrane electrolysis process for green hydrogen production under uncertainty. *Energy Convers. Manage.* 2024, 302, 118134. DOI: 10.1016/j.enconman.2024.118134.
- [55] Yan X.m Xu Z., Yuan S., Han A., Shen Y., Cheng X., Liang Y., Shen S., Zhang J. Structural and transport properties of ultrathin perfluorosulfonic acid ionomer film in proton exchange membrane fuel cell catalyst layer: A review. *J. Power Sources.* 2022, 536, 231523. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231523.
- [56] Zhou Y., Bao R.-Y., Liu Z., Yang M.-B., Yang W. Electrospun Modified Polyketone-Based Anion Exchange Membranes with High Ionic Conductivity and Robust Mechanical Properties. *ACS Appl. Energy Mater.* 2021, 4(5), s. 5187–5200. DOI: 10.1021/acsaem.1c00727.
- [57] Ryoo G.W., Shin S.-H., Song I.W., Lim J., Shin H., Kwon K.C., Park S.H., Lee J.Y., Kwon M.S. Poly(aryl piperidinium)-Based AEMs Utilizing Spirobifluorene as a Branching Agent. *Adv. Funct. Mater.* 2024, 34(48), 2408545. DOI: 10.1002/adfm.202408545.
- [58] Ma W., Liu Q., Li J., Tian L., Zhu H. Poly (aryl piperidinium) membranes with dipolar alkyl nitrile sidechains for fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2023, 48(40), s. 15258–15268. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.12.163.
- [59] Ge. X., Qian J., Zhu Z., Cheng Y., Yuan L., Jia J., Liu X., Zhang H., Lin X. Toward tailored anion exchange membranes for high-performance electrocatalytic oxidation of HMF to FDCA. *J. Membr. Sci.* 2025, 721, 123810. DOI: 10.1016/j.memsci.2025.123810.
- [60] Zanjanijam A.R., Major I., Lyons J.G., Lanfont U., Devine D.M. Fused Filament Fabrication of PEEK: A Review of Process-Structure-Property Relationships. *Polymers.* 2020, 12(8), 1665. DOI: 10.3390/polym12081665.
- [61] Cameron N.R., Sherrington D.C. Synthesis and Characterization of Poly(aryl ether sulfone) PolyHIPE Materials. *Macromolecules.* 1997, 30(19), 5860–5869. DOI: 10.1021/ma961403f.
- [62] Liao L., Ruan W., Zhang M., Lin M. Recent Progress in Modification of Polyphenylene Oxide for Application in High-Frequency Communication. *Materials.* 2024, 17(5), 1086. DOI: 10.3390/ma17051086.
- [63] Giovanelli A., Pozio A., Pucci A., Geppi M., Martini F. Fumasep FAA-3-PK-130: Exploiting multinuclear solid-state NMR to shed light on undisclosed structural properties. *Polymer.* 2024, 311, 127536. DOI: 10.1016/j.polymer.2024.127536.

- [64] Xie L., Kirk D.W. An Improved Hydroxide Conversion Process of Anionic Exchange Membranes for Alkaline Fuel Cells. *J. New Mat. Electrochem. Systems*. 2019, 22(4), s. 173–178. DOI: 10.14447/jnmes.v22i4.a01.
- [65] Rakhshani S., Araneo R., Pucci A., Rinaldi A., Giuliani C., Pozio A. Synthesis and Characterization of a Composite Anion Exchange Membrane for Water Electrolyzers (AEMWE). *Membranes*. 2023, 13(1), 109. DOI: 10.3390/membranes13010109.
- [66] Henkensmeier D., Najibah M., Harma C., Žitka J., Hnát J., Bouzek K. Overview: State-of-the Art Commercial Membranes for Anion Exchange Membrane Water Electrolysis. *J. Electrochem. En. Conv. Stor.* 2021, 18(2), 024001. DOI: 10.1115/1.4047963.
- [67] Arunkumar I., Gokulapriyan R., Sakthivel V., Kim A.R., Oh M.S., Lee J.Y., Kim S., Lee S., Yoo D.J. Functionalized Graphene Nanofiber-Incorporated Fumion Anion-Exchange Membranes with Enhanced Alkaline Stability and Fuel-Cell Performances. *ACS Appl. Energy Mater.* 2023, 6(14), s. 7702–7713. DOI: 10.1021/acsaem.3c01182.
- [68] Favero S., Stephens I.E.L., Titirci M.-M. Anion Exchange Ionomers: Design Considerations and Recent Advances - An Electrochemical Perspective. *Adv. Mater.* 2023, 36(8), 2308238. DOI: 10.1002/adma.202308238.
- [69] Wang J., Zhao Y., Setzler B.P., Rojas-Carbonell S., Yehuda C.B., Amel A., Page M., Wang L., Hu K., Shi L., Gottesfeld S., Xu B., Yan Y. Poly(aryl piperidinium) membranes and ionomers for hydroxide exchange membrane fuel cells. *Nat. Energy*. 2019, 4, s. 392–398. DOI: 10.1038/s41560-019-0372-8.
- [70] Jeon S., Kang H.W., Min K., Lee W., Maeng H., Park C.H., Kim T.-H. Hyperbranched-type anion exchange membranes with electrostatic interactions for high performance anion exchange membrane water electrolysis. *J. Membr. Sci.* 2025, 726, 124050. DOI: 10.1016/j.memsci.2025.124050.
- [71] Wang T., Chen D., Wang C., Wei H., Ding Y. Isomeric Poly(arylene piperidinium) Electrolyte Membranes with High Alkaline Durability. *Adv. Funct. Mater.* 2025, 35(23), 2422504. DOI: 10.1002/adfm.202422504.
- [72] Vais R.D., Sattarahmady N., Heli H. Green electrodeposition of gold nanostructures by diverse size, shape, and electrochemical activity. *Gold Bull.* 2016, 49, s. 95–102. DOI: 10.1007/s13404-016-0187-3.
- [73] Ruiz-Gómez S., Fernández-González C., Perez L. Electrodeposition as a Tool for Nanostructuring Magnetic Materials. *Micromachines*. 2022, 13(8), 1223. DOI: 10.3390/mi13081223.

- [74] Lee S.A., Yang J.W., Coi S., Jang H.W. Nanoscale electrodeposition: Dimension control and 3D conformality. *Exploration*. 2021, 1(3), 20210012. DOI: 10.1002/EXP.20210012.
- [75] Tovar-Oliva M.S., Tudela I. Electrodeposition of nano- and micro-materials: Advancements in electrocatalysts for electrochemical applications. *Results Eng.* 2024, 24, 103285. DOI: 10.1016/j.rineng.2024.103285.
- [76] Mladenović I.O., Nikolić N.D. Influence of Parameters and Regimes of the Electrodeposition on Hardness of Copper Coatings. *Metals*. 2023, 13(4), 683. DOI: 10.3390/met13040683.
- [77] Uddin M., Hall C., Santos V. Fabrication, characterisation and corrosion of HA coated AZ31B Mg implant material: Effect of electrodeposition current density. *Surf. Coat. Technol.* 2020, 385, 125363. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125363.
- [78] Liu Y., Xu X., Sadd M., Kapitanova O.O., Krivchenko V.A., Ban J., Wang J., Jiao X., Song Z., Song J., Xiong S., Matic A. Insight into the Critical Role of Exchange Current Density on Electrodeposition Behavior of Lithium Metal. *Adv. Sci.* 2021, 8(5), 2003301. DOI: 10.1002/advs.202003301.
- [79] Xu X., Jiao X., Kapitanova O.O., Wang J., Volkov V.S., Liu Y., Xiong S. Diffusion Limited Current Density: A Watershed in Electrodeposition of Lithium Metal Anode. *Adv. Energy Mater.* 2022, 12(19), 2200244. DOI: 10.1002/aenm.202200244.
- [80] Yapontseva Y.S., Kublanovsky V.S., Maltseva T.V., Gorobets O.Y., Gerasimenko R.S., Gorobets Y.I., Troshchenkov Y.N., Vyshnevskiy O.A. Modeling of the Impact of Convection and Magnetic Field onto Electrodeposition and Functional Properties of CoRe. *Alloys. J. Phys. Chem. C*. 2022, 126(22), s. 9437–9445. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c00445.
- [81] Zhang Z., Dai L., Yin Y., Xu Z., Lv Y., Liao Z., Wei G., Zhong F., Yuan M. Electrodeposition and wear behavior of NiCoW ternary alloy coatings reinforced by Al₂O₃ nanoparticles: Influence of current density and electrolyte composition. *Surf. Coat. Technol.* 2022, 431, 128030. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.128030.
- [82] Dubrovskiy A., Okunev M., Makarova O., Kuznetsov S. Superconducting Niobium Coatings Deposited on Spherical Substrates in Molten Salts. *Coatings*. 2018, 8(6), 213. DOI: 10.3390/coatings8060213.
- [83] Wright S.C., Saini S., Raman T.K., Tian M., Shetty P.P., Kacher J., McDowell M.T. The Influence of Graphene and Its Substrate on the Electrodeposition of Metals. *ACS Materials Lett.* 2023, 5(2), s. 370–378. DOI: 10.1021/acsmaterialslett.2c01124.

- [84] Wu C.-W., Lin C.-C., Chin T.-S., Chang J.-Y., Sung C.-K. Effects of cathode rotation and substrate materials on electrodeposited CoMnP thick films. *Mater. Res. Express*. 2021, 8(1), 016103. DOI: 10.1088/2053-1591/abdcfb.
- [85] El-Bassri M., Almagoussi A., Abounadi A., Boubakri A., Koumya Y., Rajira A. Effect of one-step electrodeposition time on the physical properties of tin sulfide thin films. *Appl. Phys. A*. 2025, 131, 124. DOI: 10.1007/s00339-024-08220-0.
- [86] Soltani H., Bahiraei H., Ghasemi S. Effect of electrodeposition time on the supercapacitive performance of electrodeposited MnO₂ on g-C₃N₄ nanosheets. *J. Alloys Compd.* 2022, 904, 163565. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.163565.
- [87] Black A.W., Zhang W., Noori Y.J., Reid G., Bartlett P.N. Temperature effects on the electrodeposition of semiconductors from a weakly coordinating solvent. *J. Electroanal. Chem.* 2023, 944, 117638. DOI: 10.1016/j.jelechem.2023.117638.
- [88] Santos J.S., Matos R., Trivinho-Strixino F., Pereira E.C. Effect of temperature on Co electrodeposition in the presence of boric acid. *Electrochim. Acta*. 2007, 53(2) s. 644–649. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.07.025.
- [89] Yang W., Chen S. Recent progress in electrode fabrication for electrocatalytic hydrogen evolution reaction: A mini review. *Chem. Eng. J.* 2020, 393, 124726. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124726.
- [90] Carneiro-Neto E.B., Lopes M.C., Pereira E.C. Simulation of interfacial pH changes during hydrogen evolution reaction. *J. Electroanal. Chem.* 2016, 765, s. 92–99. DOI: 10.1016/j.jelechem.2015.09.029.
- [91] Jiang H., Sun Y., You B. Dynamic Electrodeposition on Bubbles: An Effective Strategy toward Porous Electrocatalysts for Green Hydrogen Cycling. *Acc. Chem. Res.* 2023, 56(12), s. 1421–1432. DOI: 10.1021/acs.accounts.3c00059.
- [92] Sharma M., Kuanr B.K. Electrodeposition of Ferromagnetic Nanostructures. *Electroplating of Nanostructures (Rozdział 3)*, IntechOpen, Chorzow, 2015, s. 49–75. DOI: 10.5772/61226.
- [93] Xu R., Adekoya D., Zhang G., Zhang S., Sun S., Lei Y. Well-Defined Nanostructures for Electrochemical Energy Conversion and Storage. *Adv. Energy Mater.* 2020, 11(15), 2001537. DOI: 10.1002/aenm.202001537.
- [94] Li L., Wang P., Shao Q., Huang X. Metallic nanostructures with low dimensionality for electrochemical water splitting. *Chem. Soc. Rev.* 2020, 49(10), s. 3072–3106. DOI: 10.1039/D0CS00013B.
- [95] Plaza-Mayoral E., Sebastián-Pascual P., Dalby K.N., Jesen K.D., Chorkendorff I., Falsig H., Escudero-Escribano M. Preparation of high surface area Cu-Au bimetallic nanostructured materials by co-electrodeposition in a deep eutectic solvent. *Electrochim. Acta*. 2021, 398, 139309. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.139309.

- [96] Purohit B., Kumar A., Mahato K., Chandra P. Electrodeposition of Metallic Nanostructures for Biosensing Applications in Health Care. *J. Sci. Res.* 2020, 64(1), s. 68–73. DOI: 10.37398/JSR.2020.640109
- [97] Kale M.B., Borse R.A., Mohamed A.G.A., Wang Y. Electrocatalysts by Electrodeposition: Recent Advances, Synthesis Methods, and Applications in Energy Conversion. *Adv. Funct. Mater.* 2021, 31(25), 2101313. DOI: 10.1002/adfm.202101313.
- [98] Nasirpouri F., Alipour K., Daneshvar F., Sanaeian M.-R. Chapter 24 - Electrodeposition of anticorrosion nanocoatings. In *Micro and Nano Technologies, Corrosion Protection at the Nanoscale*, Elsevier, 2020, s. 473–497, ISBN 9780128193594. DOI: 10.1016/B978-0-12-819359-4.00024-6.
- [99] Zhou F., Zhou Y., Liu G.-G., Wang C.-T., Wang J. Recent advances in nanostructured electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Rare Met.* 2021, 40, s. 3375–3405. DOI: 10.1007/s12598-021-01735-y.
- [100] Zharebtsov S., Semenova I.P., Garbacz H., Motyka M. Chapter 6 - Advanced mechanical properties. In *Micro and Nano Technologies, Nanocrystalline Titanium*, Elsevier, 2019, s. 103–121, ISBN 9780128145999. DOI: 10.1016/B978-0-12-814599-9.00006-7.
- [101] Zhao Z., To S., Wang J., Zhang G., Weng Z. A review of micro/nanostructure effects on the machining of metallic materials. *Mater. Des.* 2022, 224, 111315. DOI: 10.1016/j.matdes.2022.111315.
- [102] Valencia F.J., Pinto B., Kiwi M., Ruestes C.J., Bringa E.M., Rogan J. Nanoindentation of polycrystalline Pd hollow nanoparticles: Grain size role. *Comput. Mater. Sci.* 2020, 179, 109642. DOI: 10.1016/j.commatsci.2020.109642.
- [103] Diez-Escudero A., Espanol M., Ginebra M.-P. High-aspect-ratio nanostructured hydroxyapatite: towards new functionalities for a classical material. *Chem. Sci.* 2024, 15(1), s. 55–76. DOI: 10.1039/D3SC05344J.
- [104] Zhai W., Bai L., Zhou R., Fan X., Kang G., Liu Y., Zhou K. Recent Progress on Wear-Resistant Materials: Designs, Properties, and Applications. *Adv. Sci.* 2021, 8(11), 2003739. DOI: 10.1002/advs.202003739.
- [105] Abdeen D.H., El Hachach M., Koc M., Atieh M.A. A Review on the Corrosion Behaviour of Nanocoatings on Metallic Substrates. *Materials.* 2019, 12(2), 210. DOI: 10.3390/ma12020210.
- [106] Mohammad Z.H., Ahmad F. Nanocoating and its application as antimicrobials in the food industry: A review. *Int. J. Biol. Macromol.* 2024, 254(2), 127906. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.127906.

- [107] Gurrappa I., Binder L. Electrodeposition of nanostructured coatings and their characterization—A review. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2008, 9(4), 043001. DOI: 10.1088/1468-6996/9/4/043001.
- [108] da Cruz Teixeira, E., Rossignolo, J.A., Ferreira, T.I.B., Medeiros, C.M., Barbosa, N.P. Study of the transition zone of concretes prepared with metakaolin using sem/eds-associated nanoindentation technique. *Constr. Build. Mater.* 2024, 412, 134717. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.134717.
- [109] Jagadeesh, P., Rangappa, S.M., Siengchin, S. Advanced characterization techniques for nanostructured materials in biomedical applications. *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* 2024, 7(1), s. 122–143. DOI: 10.1016/j.aiepr.2023.03.002.
- [110] Shoukat A., Rafique M., Ayub A., Razzaq B., Bilal Tahir M., Sagir M. An Insight into Properties and Characterization of Nanostructures. Nanotechnology, Springer, Singapur, 2021, s. 39–81. DOI: 10.1007/978-981-15-9437-3_3.
- [111] Burzyńska L., Rudnik E. The influence of electrolysis parameters on the composition and morphology of Co–Ni alloys. *Hydrometallurgy.* 2000, 54(2–3), s. 133–149. DOI: 10.1016/S0304-386X(99)00060-2.
- [112] Barati Darband G., Aliofkhaezai M., Sabour Rouhaghdam A. Facile electrodeposition of ternary Ni-Fe-Co alloy nanostructure as a binder free, cost-effective and durable electrocatalyst for high-performance overall water splitting. *J. Colloid Interface Sci.* 2019, 547, s. 407–420. DOI: 10.1016/j.jcis.2019.03.098.
- [113] John A., Saeed A. Khan Z.A. Influence of Physical Electrodeposition Attributes on Mechano-Tribo and Wettability Characteristics of Ni-Co Enhanced Nanocoating *J. Tribol.* 2025, 147(6), 062102. DOI: 10.1115/1.4067807.
- [114] Qiao G., Jing T., Wang N., Gao Y., Zhao X., Zhou J., Wang W. High-speed jet electrodeposition and microstructure of nanocrystalline Ni–Co alloys. *Electrochim. Acta.* 2005, 5(1), s. 85–92. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.03.050.
- [115] Tian L., Xu J., Xiao S. The influence of pH and bath composition on the properties of Ni–Co coatings synthesized by electrodeposition. *Vacuum.* 2011, 86(1), s. 27–33. DOI: 10.1016/j.vacuum.2011.03.027.
- [116] Hong S.H., Ahn S.H., Pyo S.G., Kim H.J., Jang J.H., Kim S.K. Fabrication and evaluation of nickel cobalt alloy electrocatalysts for alkaline water splitting. *Appl. Surf. Sci.* 2014, 307, s. 146–152. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.03.197.
- [117] Skitał P.M., Sanecki P.T., Saletnik D., Kalembkiewicz J. Electrodeposition of nickel from alkaline NH₄OH/NH₄Cl buffer solutions. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2019, 29, s. 222 – 232. DOI: 10.1016/S1003-6326(18)64931-3.

- [118] Varshney G., Gupta T.K. Recent Advances in Mathematical Modeling of Reaction Kinetics: A Critical Review. *J. Mountain Res.* 2024, 19(1), s. 473–489. DOI: 10.51220/jmr.v19-i1.47.
- [119] Bard (2022) Applied Mathematics and modeling for Chemical Engineers. Richard G. Rice (3. Wydanie) 2023 Wiley.
- [120] Wang S., Lu A., Zhong C.-J. Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. *Nano Convergence.* 2021, 8, 4. DOI: 10.1186/s40580-021-00254-x.
- [121] Ďurovič M., Hnát J., Bouzek K. Electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in alkaline and neutral media. A comparative review. *J. Power Sources.* 2021, 493, 229708. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.229708.
- [122] Lee S.A., Yang J.W., Choi S., Jang H.W. Nanoscale electrodeposition: Dimension control and 3D conformality. *Exploration.* 2021, 1, 20210012. DOI: 10.1002/EXP.20210012.
- [123] Chat-Wilk K., Rudnik E., Włoch G., Osuch P. Importance of anions in electrodeposition of nickel from gluconate solutions. *Ionics.* 2021, 27, s. 4393–4408. DOI: 10.1007/s11581-021-04166-y.
- [124] Yuan D., Zhao J., Ren H., Chen Y., Chua R., Jie E.T.J., Cai Y., Edison E., Manalastas W., Wong M.W., Srinivasan M. Anion Texturing Towards Dendrite-Free Zn Anode for Aqueous Rechargeable Batteries. *Angew. Chem.* 2021, 133, s. 7289–7295. DOI: 10.1002/ange.202015488.
- [125] Buckingham M.A., Xiao W., Ward-O'Brien B., Yearsley K., Zulfiqar U., Spencer B.F., Matthews A., Lewis D.J. Environment effects upon electrodeposition of thin film copper oxide nanomaterials. *J. Mater. Chem. C.* 2023, 11, s. 4876–4891. DOI: 10.1039/D2TC04662H.
- [126] Giurlani W., Fidi A., Anselmi E., Pizzetti F., Bonechi M., Carretti E., Lo Nostro P., Innocenti M. Specific ion effects on copper electroplating. *Colloids Surf., B.* 2023, 225, 113287. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2023.113287.
- [127] Heyrovský J. Retarded electrodeposition of metals studied oscillographically with mercury capillary electrodes. *Discuss. Faraday Soc.* 1947, 1, s. 212–225. DOI: 10.1039/DF9470100212.
- [128] Horkans J. Effect of Plating Parameters on Electrodeposited NiFe. *J. Electrochem. Soc.* 1981, 128(45) DOI: 10.1149/1.2127385.
- [129] Kim D., Park D.-Y., Yoo B.Y., Sumodjo P.T.A., Myung N.V. Magnetic properties of nanocrystalline iron group thin film alloys electrodeposited from sulfate and chloride baths. *Electrochim. Acta.* 2003, 48(7), s. 819–830. DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00773-9.

- [130] Vazquez-Arenas J., Pritzker M. Effect of electrolyte and agitation on the anomalous behavior and morphology of electrodeposited Co–Ni alloys. *J. Solid State Electrochem.* 2012, 17, s. 419–433. DOI: 10.1007/s10008-012-1932-z.
- [131] Gupta S., Fernandes R., Patel R., Spreitzer M., Patel N. A review of cobalt-based catalysts for sustainable energy and environmental applications. *Appl. Catal., A: General.* 2023, 661, 119254. DOI: 10.1016/j.apcata.2023.119254.
- [132] Lupi C., Dell’Era A., Pasquali M. Nickel–cobalt electrodeposited alloys for hydrogen evolution in alkaline media. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2009, 34(5), s. 2101–2106. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.01.015.
- [133] Lyu L.-M., Li H.-J., Tsai R.-S., Chen C.-F., Chang Y.-C., Chuang Y.-C., Li C.-S., Chen J.-L., Chiu T.-W., Kuo C.-H. In operando X-ray spectroscopic and DFT studies revealing improved H₂ evolution by the synergistic Ni–Co electron effect in the alkaline condition. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2024, 16(21), s. 27329–27338. DOI: 10.1021/acsami.4c02613.
- [134] Mohanty U.S., Tripathy B.C., Singh P., Keshavarz A., Iglauer S. Roles of organic and inorganic additives on the surface quality, morphology, and polarization behavior during nickel electrodeposition from various baths: a review. *J. Appl. Electrochem.* 2019, 49, s. 847–870. DOI: 10.1007/s10800-019-01335-w.
- [135] Li D., Podlaha E. Template-Assisted Electrodeposition of Fe-Ni-Co Nanowires: Effects of Electrolyte pH and Sodium Lauryl Sulfate. *J. Electrochem. Soc.* 2017, 164(13), D843. DOI: 10.1149/2.0931713jes.
- [136] Syugaev A.V., Lyalina N.V., Maratkanova A.N., Shakov A.A. Effect of sodium dodecyl sulfate and carbon particles/nanotubes on electrodeposition of polyaniline from oxalic acid solution. *J. Solid State Electrochem.* 2018, 22, 931–942. DOI: 10.1007/s10008-017-3822-x.
- [137] Shen Y., Ding Y., Sun X., Liu D., Xiao R., An Y. Study on the Effects of Additives on the Performance of Ni–Co–P Alloy Coatings Using Box–Behnken Design. *ACS Omega.* 2024, 9(1), s. 942–954. DOI: 10.1021/acsomega.3c06301.
- [138] Kong D., Chen D., Zhao H., Zhen Y., Wang L., Liang J., Yuan Z. The Effect of Sodium 1-Naphthalene Sulfonate and Sodium Dodecyl Sulfate Additives on Electrodeposition of Iron in Acidic Sulfate Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 2025, 172(31), 032509. DOI: 10.1149/1945-7111/adb99c.
- [139] Zhai X., Jiang Z., Zhang Yu., Sun J., Ju P., Jiang Q., Wang Y., Duan J., Hou B. Ultrasound assisted electrodeposition of photocatalytic antibacterial MoS₂-Zn coatings controlled by sodium dodecyl sulfate. *Ultrason. Sonochem.* 2024, 102, 106749. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2023.106749.

- [140] Padhy S.K., Tripathy B.Ch., Alfantazi A. Effect of sodium alkyl sulfates on electrodeposition of manganese metal from sulfate solutions in the presence of sodium metabisulphite. *Hydrometallurgy*. 2018, 177, s. 227–236. DOI: 10.1016/j.hydromet.2018.03.008.
- [141] Wu L.K., Wang W.-K., Cao H.-Z., Hou G.-Y., Tang Y.-P., Zheng G.-Q. Electrodeposition of Bright Nickel from Liquid Ammonia Solution Containing Chloride. *J. Electrochem. Soc.* 2016, 163(14), D829. DOI: 10.1149/2.1121614jes.
- [142] Agarwal S., Khatri M.S. Effect of pH and Boric Acid on Magnetic Properties of Electrodeposited Co Nanowires. *Proc. Natl. Acad. Sci. India Sect. A Phys. Sci.* 2022, 92(1), s. 111–116. DOI: 10.1007/s40010-020-00708-7.
- [143] Norma Europejska EN ISO 21920-1:2022. Specyfikacje geometrii wyrobów (GPS): struktura geometryczna powierzchni: profil. Cz. 1: Oznaczenie struktury geometrycznej powierzchni. *Polski Komitet Normalizacyjny*.
- [144] Deng X., Yang F., Li Y., Dang J., Ouyang M. Quantitative study on gas evolution effects under large current density in zero-gap alkaline water electrolyzers. *J. Power Sources*. 2023, 555, 232378. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.232378.
- [145] Karacan C., Lohmann-Richters F.P., Keeley G.P., Scheepers F., Shviro M., Müller M., Carmo M., Stolten D. Challenges and important considerations when benchmarking single-cell alkaline electrolyzers. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2022, 47(7), s. 4294–4303. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.11.068.
- [146] Haverkort J.W., Rajaei H. Voltage losses in zero-gap alkaline water electrolysis. *J. Power Sources*. 2021, 497, 229864. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.229864.
- [147] Phillips R., Edwards A., Rome B., Jones D.R., Dunnill C.W., Minimising the ohmic resistance of an alkaline electrolysis cell through effective cell design. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017, 42(38), s. 23986–23994. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.07.184.
- [148] Rana A., Paul S., Bhadouria A., Nguyen J.H., Koons J.F., Li C., Das A., Roy K., Tackett B.M., Dick J.E. Interfacial pH gradients suppress HER at high currents in zinc metal batteries. *Joule*. 2025, 9(11), 102167. DOI: 10.1016/j.joule.2025.102167.
- [149] Chauhan S.V., Joshi K.K., Pataniya P.M., Sumesh C.K. Advancing industrial rate current density in water electrolysis for green hydrogen production: catalyst development, benchmarking, and best practices. *Sustainable Energy Fuels*. 2025, 9, s. 3550–3576. DOI: 10.1039/D5SE00262A.
- [150] Lee J., Alam A., Ju H. Multidimensional and transient modeling of an alkaline water electrolysis cell. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021, 46(26), s. 13678–13690. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.10.133.

[151] Wang R., Ohashi M., Ishida M., Ito H. Water transport analysis during cathode dry operation of anion exchange membrane water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2022, 47(97), s. 40835–40848. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.09.181.

[152] Tricker A.W., Lee J.K., Shin J.R., Danilovic N., Weber A.Z., Peng X. Design and operating principles for high-performing anion exchange membrane water electrolyzers. *J. Power Sources*. 2023, 567, 232967. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2023.232967.

[153] Kim Y.S., Pivovar B.S. Moving beyond massbased parameters for conductivity analysis of sulfonated polymers. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2010, 1(1), s. 123–148. DOI: 10.1146/annurev-chembioeng-073009-101309.

9. Wykaz pozostałych osiągnięć

1. Publikacje:

- 1.1. Czech Kamil, Oleksy Mariusz, Oliwa Rafał, **Domańska Aleksandra**, *Hybrid polymer composites with enhanced energy absorption*, *Polimery*, **2022**, 67, s. 552–560. DOI: 10.14314/polimery.2022.11.2.

2. Konferencje i Sympozja:

- 2.1. Ogólnopolska Konferencja Młodych Naukowców nt. Nowe Trendy w Badaniach Naukowych – Wystąpienie Młodego Naukowca Edycja IV, 5-7 listopada 2021r.

Temat zaprezentowanego posteru: „Katalityczny wpływ kobaltu na elektrolityczne wydzielanie wodoru”.

- 2.2. XIV Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2022 „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”, 24-27 marca 2022r.

Temat wystąpienia ustnego: „Elektroosadzanie powłok metalicznych oraz ich zastosowanie w procesie elektrolitycznego wydzielania wodoru”.

- 2.3. IX Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, 19-20 maja 2022r.

Temat zaprezentowanego posteru: „Kobalt jako katalizator elektrolitycznego wydzielania wodoru”.

- 2.4. Ogólnopolska Konferencja Krajowej Reprezentacji Doktorantów, 13-16 kwietnia 2023r.

- 2.5. X Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, 18-19 maja 2023r.

Temat wystąpienia ustnego: „Powłoki metaliczne jako katalizatory elektrolitycznego wydzielania wodoru”.

- 2.6. 1st Interdisciplinary Doctoral Conference and Workshop – Pierwsza Interdyscyplinarna Konferencja i Warsztaty Doktoranckie (IDCW2023), 7-10 listopada 2023r.

Temat zaprezentowanego posteru: „Alloy coatings as catalysts for electrolytic hydrogen evolution”.

- 2.7. The International Hydrogen Scientific Conference: Green Transformation, 14-16 kwietnia 2025r.

Temat wystąpienia ustnego: „Cobalt alloy nanostructures in the electrolytic hydrogen evolution process” – uznane za najlepszą prelekcję konferencji.

3. Szkolenia i kursy:
 - 3.1. XVII Ogólnopolski Webinar pt. „Wystąpienia publiczne tego można się nauczyć”, 2 marca 2022r.
 - 3.2. XVIII Ogólnopolski Webinar pt. „Publikowanie artykułu naukowego w prestiżowym czasopiśmie: wybór czasopisma i komunikacja”, 6 kwietnia 2022r.
 - 3.3. Wise choice of journal as an essential component of author success – Mądry wybór czasopisma jako istotny składnik sukcesu autora, Elsevier, 14 kwietnia 2023r.
 - 3.4. Ogólnopolska Konferencja Krajowej Reprezentacji Doktorantów – Zarządzanie zespołem badawczym, 16 kwietnia 2023r.
 - 3.5. Warsztaty Analityczne MS Spektrum ze Spektrometrii Atomowej, 23 kwietnia 2024r.
 - 3.6. Projektowanie procesu i wyrobu w warunkach Przemysłu 4.0, 20 listopada 2024r.

4. Współpraca z przemysłem:
 - 4.1. Ekspertyza zlecona przez: LISI AEROSPACE Creuzet Polska Sp. z.o.o.
Temat: „Oznaczenie stężenia fluorków w kąpielach chemicznych”
Zrealizowane zadanie: Wykonanie oznaczenia zawartości jonów fluorkowych w czterech próbkach za pomocą jonoselektywnej elektrody fluorkowej.
Opracowanie wyników.
2-6 czerwca 2022r.
 - 4.2. Ekspertyza zlecona przez: EZAL Pudłowski sp.k.
Temat zlecenia: „Określenie właściwości elektrochemicznych anod magnezowych zgodnie z normą PN-EN 12438:2017”
Zrealizowane zadanie: Wykonanie roztworów, przygotowanie próbek.
Wykonanie pomiarów. Opracowanie wyników.
16-29 lutego 2024r.
 - 4.3. Ekspertyza zlecona przez: LISI AEROSPACE Creuzet Polska Sp. z.o.o.
Temat: „Badanie jakościowe i ilościowe zawartości tytanu w próbce wiór”
Zrealizowane zadanie: Przygotowanie próbek do badań. Opracowanie wyników.
08-19 kwietnia 2024r.

- 4.4. Ekspertyza zlecona przez: PIOTROWICE Sp. z.o.o.
Temat: „Wykonanie zdjęć mikroskopowych granulatu z włóknem szklanym”
Zrealizowane zadanie: Przygotowanie próbki do obserwacji. Wykonanie zdjęć mikroskopem optyczno-cyfrowym.
25-26 listopada 2025r.

5. Działalność Organizacyjna na rzecz Politechniki Rzeszowskiej:
 - 5.1. Udział w akcji promującej ofertę edukacyjną Politechniki Rzeszowskiej w latach: 2022 oraz 2023.
 - 5.2. Członek Komisji Wyborczej Samorządu Doktorantów Politechniki Rzeszowskiej w roku akademickim 2025/26.

10. Oświadczenia współautorów publikacji przedkładanych do oceny



**POLITECHNIKA
RZESZOWSKA**
im. IGNACEGO ŁUKASIEWICZA

al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów
tel.: +48 17 865 1100, e-mail: kancelaria@prz.edu.pl
www.prz.edu.pl

Dr hab. inż. Piotr Skitał, prof. PRz
Wydział Chemiczny
Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej
al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
e-mail: pskital@prz.edu.pl
tel: +48178651760

Rzeszów, 31.03.2026r.

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój udział merytoryczny i procentowy w artykułach naukowych wymienionych poniżej był następujący:

Lp.	Informacje bibliograficzne artykułu	Udział merytoryczny	Udział procentowy
1.	Publikacja I: Aleksandra J. Domańska, Piotr M. Skitał, <i>Electrolytic deposition of zinc-nickel alloy coatings with organic addition</i> , Ochrona Przed Korozją, 2021 , <i>64</i> , 358–362. DOI: 10.15199/40.2021.11.1.	Koncepcja, nadzór, korekta artykułu, ostateczna akceptacja artykułu.	50%
2.	Publikacja II: Piotr M. Skitał, Aleksandra J. Domańska, <i>Modeling of the Simultaneous Hydrogen Evolution and Cobalt Electrodeposition</i> , ChemPhysChem, 2022 , <i>23</i> , e2022001. DOI: 10.1002/cphc.202200148.	Koncepcja, analiza i interpretacja danych, metodologia, korekta artykułu, ostateczna akceptacja artykułu.	50%
3.	Publikacja III (rozdział w monografii): Aleksandra J. Domańska, Piotr M. Skitał, <i>Elektrolityczne powłoki metaliczne i stopowe jako katalizatory wydzielania wodoru</i> . Inżynieria materiałów i procesów – badania, modyfikacje i zastosowania, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL,	Analiza i interpretacja danych, korekta artykułu, ostateczna akceptacja artykułu.	50%



WYDZIAŁ
CHEMICZNY
POLITECHNIKI RZESZOWSKIEJ

al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
tel.: +48 17 865 1652, e-mail: chemia@prz.edu.pl
www.wch.prz.edu.pl



	2023, 62–76. ISBN 978-83-67881-16-6.		
4.	Publikacja IV: Aleksandra J. Domańska, Piotr M. Skitał, <i>Mathematical modeling of the hydrogen evolution process on nickel, cobalt, and Co-Ni alloy coatings in acidic and alkaline environments</i> . Chemical and Process Engineering: New Frontiers, 2025 , 46(1), e82. DOI: 10.24425/cpe.2025.153667.	Analiza formalna, badania, metodologia, administracja projektem, oprogramowanie, nadzór, pisanie – wersja robocza, pisanie – recenzja i redakcja.	50%
5.	Publikacja V: Aleksandra J. Domańska, Piotr M. Skitał, <i>Electrodeposition of Alloy Nanostructures (Co-Ni) in the Presence of Sodium Benzene Sulfonate (SBS) and Their Application in Alkaline Hydrogen Evolution</i> . Molecules, 2025 , 30(8), 1771. DOI: 10.3390/molecules30081771	Koncepcja, walidacja, zasoby, pisanie – przegląd i edycja, wizualizacja, nadzór, administracja projektu, pozyskiwanie funduszy.	40%
6.	Publikacja VI: Aleksandra J. Domańska, Piotr M. Skitał, <i>Application of anion exchange membranes Fumasep FAA-3-PK-130 and PiperION as components of a laboratory electrolyzer for electrochemical hydrogen evolution</i> . Advances in Science and Technology Research Journal, 2026 , 20(1), 152–161. DOI: 10.12913/22998624/210473.	Koncepcja i projekt badawczy, korekta artykułu, ostateczna akceptacja artykułu.	50%

P. Skitał

.....
Podpis



Mgr inż. Aleksandra Domańska
Wydział Chemiczny
Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej
al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
e-mail: a.domanska@stud.prz.edu.pl

Rzeszów, 31.03.2026r.

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój udział merytoryczny i procentowy w artykułach naukowych wymienionych poniżej był następujący:

Lp.	Informacje bibliograficzne artykułu	Udział merytoryczny	Udział procentowy
1.	Publikacja I: Aleksandra J. Domańska, Piotr M. Skitał, <i>Electrolytic deposition of zinc-nickel alloy coatings with organic addition</i> , <i>Ochrona Przed Korozją</i> , 2021 , <i>64</i> , 358–362. DOI: 10.15199/40.2021.11.1.	Badania, opracowanie danych, pisanie – przygotowanie pierwotnego projektu, pisanie – przegląd i edycja.	50%
2.	Publikacja II: Piotr M. Skitał, Aleksandra J. Domańska, <i>Modeling of the Simultaneous Hydrogen Evolution and Cobalt Electrodeposition</i> , <i>ChemPhysChem</i> , 2022 , <i>23</i> , e2022001. DOI: 10.1002/cphc.202200148.	Badania, analiza i interpretacja danych, gromadzenie danych, pisanie – wersja robocza, pisanie – recenzja i redakcja.	50%
3.	Publikacja III (rozdział w monografii): Aleksandra J. Domańska, Piotr M. Skitał, <i>Elektrolityczne powłoki metaliczne i stopowe jako katalizatory wydzielenia wodoru</i> . Inżynieria materiałów i procesów – badania, modyfikacje i zastosowania, <i>Wydawnictwo Naukowe TYGIEL</i> ,	Koncepcja, badania, analiza i interpretacja danych, pisanie – wersja robocza, pisanie – recenzja i redakcja.	50%





	2023, 62–76. ISBN 978-83-67881-16-6.		
4.	Publikacja IV: Aleksandra J. Domańska, Piotr M. Skitał, <i>Mathematical modeling of the hydrogen evolution process on nickel, cobalt, and Co-Ni alloy coatings in acidic and alkaline environments</i> . Chemical and Process Engineering: New Frontiers, 2025 , 46(1), e82. DOI: 10.24425/cpe.2025.153667.	Gromadzenie danych, analiza formalna, badania, metodologia, zasoby, oprogramowanie, walidacja, wizualizacja, pisanie – wersja robocza, pisanie – recenzja i redakcja.	50%
5.	Publikacja V: Aleksandra J. Domańska, Piotr M. Skitał, <i>Electrodeposition of Alloy Nanostructures (Co-Ni) in the Presence of Sodium Benzene Sulfonate (SBS) and Their Application in Alkaline Hydrogen Evolution</i> . Molecules, 2025 , 30(8), 1771. DOI: 10.3390/molecules30081771	Koncepcja, metodologia, walidacja, analiza formalna, badania, opracowanie danych, pisanie – przygotowanie pierwotnego projektu, pisanie – przegląd i edycja, wizualizacja.	60%
6.	Publikacja VI: Aleksandra J. Domańska, Piotr M. Skitał, <i>Application of anion exchange membranes Fumasep FAA-3-PK-130 and PiperION as components of a laboratory electrolyzer for electrochemical hydrogen evolution</i> . Advances in Science and Technology Research Journal, 2026 , 20(1), 152–161. DOI: 10.12913/22998624/210473.	Zbieranie i zestawianie danych, analiza i interpretacja danych, pisanie artykułu, redakcja i edycja artykułu.	50%

Aleksandra Domańska

Podpis

11. Kopie publikacji przedkładanych do oceny

11.1. Electrolytic deposition of zinc-nickel alloy coatings with organic addition

ARTYKUŁ NAUKOWY / RESEARCH ARTICLE

ALEKSANDRA J. DOMAŃSKA

Doctoral School of Engineering and Technical Sciences at the Rzeszów University of Technology, 35-959 Rzeszów, Poland
Szkoła Doktorska Nauk Inżynieryjno-Technicznych na Politechnice Rzeszowskiej, 35-959 Rzeszów, Polska
ORCID: 0000-0001-9663-2827

PIOTR M. SKITAŁ

Faculty of Chemistry, Rzeszów University of Technology, 35-959 Rzeszów, Poland
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska, 35-959 Rzeszów, Polska
ORCID: 0000-0002-8664-7563

DOI: 10.15199/40.2021.11.1

Electrolytic deposition of zinc-nickel alloy coatings with organic addition

Elektrolityczne osadzanie powłok stopowych cynk-nikiel z dodatkiem organicznym

The obtaining and investigation of the properties of zinc-nickel coatings deposited using the chronopotentiometric technique were conducted. The deposition was carried out at constant temperature, using different values of current density and in the presence and absence of an organic compound. Sodium benzenesulphonate (SBS) was used as a bath additive. The structure, composition and properties of the coatings were studied using SEM-EDS, optical-digital microscopy, while the corrosion resistance was investigated using corrosion potential as a function of time and the potentiodynamic method.

Keywords: deposition; corrosion protection; Zn-Ni alloy; sodium benzenesulphonate.

Opracowano i zbadano właściwości powłok cynkowo-niklowych osadzanych techniką chronopotencjometryczną. Osadzanie prowadzono w stałej temperaturze, stosując różne wartości gęstości prądu oraz w obecności i nieobecności związku organicznego. Funkcję dodatku do kąpieli pełnił benzenosulfonian sodu (SBS). Strukturę, skład oraz właściwości powłok zbadano stosując SEM-EDS, mikroskop optyczno-cyfrowy, natomiast odporność na warunki korozyjne wykorzystując badania potencjału korozji w funkcji czasu oraz metodę potencjodynamiczną.

Słowa kluczowe: osadzanie; ochrona korozyjna; stop Zn-Ni; benzenosulfonian sodu.

1. Introduction

Zinc is the most common metal used to protect steel against corrosion. It is usually applied in the form of a protective coating produced by electroplating [1]. In recent years, nanocrystalline zinc coatings have attracted considerable research and industrial interest [2-4]. Alloying coatings of this metal with metals exhibiting potentials closer to those of noble metals are often used. Such examples are coatings: Zn-Ni [5-7], Zn-Co [8-10] and Zn-Ni-Fe [11-13], which are attributed to many times longer and more effective corrosion protection of steel and better mechanical properties [6]. Acidic electrolyte solutions are the most applicable for Zn-Ni alloy deposition. Bielański et al. [14] in their work compared alloys deposited from chloride and sulphate baths. The authors showed that in the sulphate bath there is a greater inhibition of the nickel co-deposition process, resulting in a lower content of this metal in the alloy.

Zinc deposition process parameters and other factors such as electrolyte impurities have a significant influence on the coatings obtained, due to the active nature of this metal. Han et al. [15] have reported that the presence of various cationic impurities strongly affects the deposition efficiency, electrocrystallization and growth of zinc, including the morphology and orientation of the Zn layers.

Mgr inż. Aleksandra Domańska w roku 2020 ukończyła studia na kierunku technologia chemiczna na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej. Obecnie jest doktorantką w Szkole Doktorskiej Nauk Inżynieryjno-Technicznych na Politechnice Rzeszowskiej, reprezentuje inżynierię chemiczną jako dyscyplinę naukową. Specjalność – elektroosadzanie powłok metalicznych.
E-mail: d517@stud.prz.edu.pl

Aleksandra Domańska, M.Sc. graduated in 2020 with a degree in chemical technology from the Faculty of Chemistry, Rzeszów University of Technology. Currently a PhD student at the Doctoral School of Engineering and Technical Sciences at Rzeszów University of Technology, represents chemical engineering as a scientific discipline. Specialisation: electrodeposition of metallic coatings.

Dr hab. inż. Piotr Skitał, prof. PRZ w roku 2007 uzyskał stopień doktora, a w 2019 r. stopień doktora habilitowanego. Pracuje na stanowisku profesora na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej. Specjalność: kinetyka procesów elektrodowych, elektroanaliza, modelowanie procesów elektrodowych, elektrokataliza, korozja, chemia środowiska. pskital@prz.edu.pl

Piotr Skitał, BEng, PhD, DSc received his PhD degree in 2007, and his postdoctoral degree in 2019. He works as a professor at the Faculty of Chemistry, Rzeszów University of Technology. Specialties: kinetics of electrode processes, electroanalysis, modelling of electrode processes, electrocatalysis, corrosion, environmental chemistry.

E-mail: pskital@prz.edu.pl
Tel: 17 865 17 60

■ Otrzymano / Received: 16.08.2021. Przyjęto / Accepted: 21.09.2021

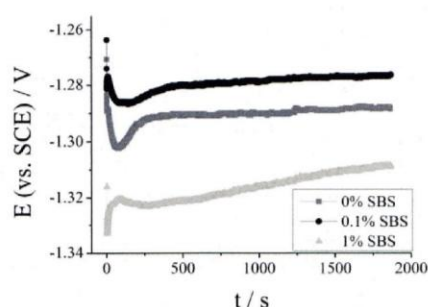


Fig. 1. The CP curves were obtained using a density of $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ without or with organic additive (0.1% and 1%).

Rys. 1. Krzywe CP otrzymane przy gęstości prądu $1,5\text{A}/\text{dm}^2$ bez i z dodatkiem organicznym (0,1% i 1%).

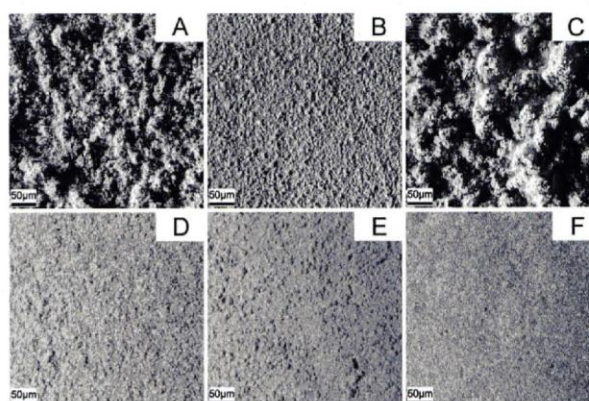


Fig. 2. Structure of the coating obtained at current densities of $0.5\text{A}/\text{dm}^2$ (A,D); $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ (B,E); $6\text{A}/\text{dm}^2$ (C,F), at 693x magnification by the BF+DF technique. The images are coatings obtained without (A,B,C) and with SBS addition (D,E,F).

Rys. 2. Struktura powłoki otrzymanej przy gęstościach prądu $0,5\text{A}/\text{dm}^2$ (A,D); $1,5\text{A}/\text{dm}^2$ (B,E); $6\text{A}/\text{dm}^2$ (C,F), w powiększeniu 693x techniką BF+DF. Zdjęcia przedstawiają powłoki otrzymane bez (A,B,C) i z dodatkiem SBS (D,E,F).

The presence of impurities in zinc electrolytes is a serious problem for industry.

Metal deposition processes are always accompanied by the side reaction of hydrogen evolution, which can account for 10-20% of the cathodic contribution under normal operating conditions, but this value can increase drastically when small concentrations of impurities are present. The hydrogen blocks space on the substrate, resulting in unprotected areas on the coating surface [16]. Organic additives are often present in zinc electroplating baths to improve the surface properties and refine the grain size of the coatings formed [17]. These compounds can adsorb on the resulting layers or on the substrate, which affects the properties of the coatings and the plating process. There is a very delicate balance between chemical compounds in solution, the presence of which can affect zinc nucleation and the growth process. Sato [18] had already carried out a study of the growth of electroplated zinc crystals with and without organic colloids in 1959. In interpreting his results, he assumed that the growth of crystallographic planes was influenced by hydrogen absorption and/or adsorption of organic colloids.

Zinc deposition was carried out in the presence of additives such as ascorbic acid [13], urea and thiourea [8,10,19] and polyethylene glycol 20000 [20]. Temam [21] and co-workers studied the effect of other organic compounds on the deposition of nickel coatings. The authors found that the addition of sodium benzenesulphonate (SBS) produced homogeneous Ni/SiC coatings.

This study aimed to investigate the effect of SBS on the deposition process and morphology of zinc-nickel coatings. Corrosion tests were carried out to verify whether deposition with the addition of sodium benzenesulphonate allows increasing the resistance of Zn-Ni coatings to corrosive conditions.

2. Experimental part

The steel sheets ST3, acting as substrates, were electropolished for 15min in a solution of $0.185\text{dm}^3\text{H}_2\text{SO}_4$, p.a., (CHEMPUR), 0.3dm^3 85% H_3PO_4 , p.a., (CHEMPUR) and 0.015dm^3 distilled water using a temperature of 60°C , a current density of $21\text{A}/\text{dm}^2$. The samples were then weighed on an analytical balance to determine the mass of the deposited coating.

The co-deposition process was carried out in a thermostated (25°C) electrolyser using $131\text{g}/\text{dm}^3\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, p.a., (CHEMPUR), $139\text{g}/\text{dm}^3\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, p.a., (POCH), $71\text{g}/\text{dm}^3\text{Na}_2\text{SO}_4$, p.a., (POCH), $45\text{g}/\text{dm}^3\text{H}_3\text{BO}_3$, p.a., (CHEMPUR) and distilled water. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$, p.a., (International Enzymes Limited) was also added to the bath in two portions that were 0.1% and 1% of the total bath, respectively. In this arrangement, the steel plate served as the cathode (area 0.12dm^2), the zinc plates were the anodes, and a calomel electrode (SCE) was used as the reference electrode. A parallel arrangement of flat electrodes was used, with the working electrode located between two zinc anodes. The deposition was performed by the chronopotentiometric (CP) method, for this purpose a galvanostat/potentiostat was used: PGSTAT100 with Booster 10A current module (Autolab). Three values of current density were used: 0.5; 1.5; $6\text{A}/\text{dm}^2$. CP curves were recorded for each deposited sample. The deposition was stopped automatically after the flow of a fixed amount of charge (336C, corresponding to a theoretical Zn coating thickness of $13.2\mu\text{m}$). After the deposition process was completed, the samples were weighed again on an analytical balance.

Microscopic images and parameters characterising the roughness (R_a , R_z) were obtained using an optical-digital microscope DSX500i (OLYMPUS). A Hitachi S-3400 scanning electron microscope was used to determine the metal composition of the coatings.

The samples were tested for corrosion resistance using Reference 600 (Gamry Instruments) and DC105 software. The working electrode was the sample, the reference electrode in this system was a calomel electrode and the counter-electrode was a platinum electrode. The process was carried out in a thermostatic vessel (25°C) in 1M NaCl solution. Corrosion potential measurement and potentiodynamic technique were applied.

3. Results and discussion

Figure 1 shows the CP curves recorded during electrodeposition at a current density of $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ and different SBS concentrations. The addition of 0.1% caused the deposition potential to be higher than that of the sample without the additive, while 1% SBS caused the potential to decrease. This means that the compound has a dual effect on deposition processes. On the one hand, it accelerates the electron transfer process (at low, insufficient concentrations) and

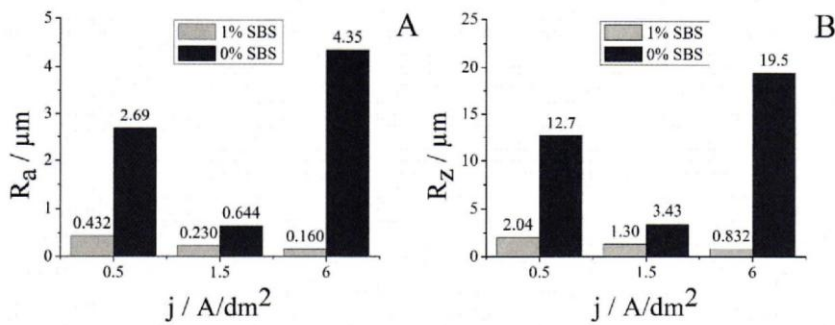


Fig. 3. Parameters characterising the roughness of coatings obtained at 0.5; 1.5; 6A/dm², respectively. (A) values of R_a and (B) values of R_z .
Rys. 3. Parametry charakteryzujące chropowatość powłok otrzymanych odpowiednio przy 0,5; 1,5; 6A/dm². (A) wartości R_a i (B) wartości R_z .

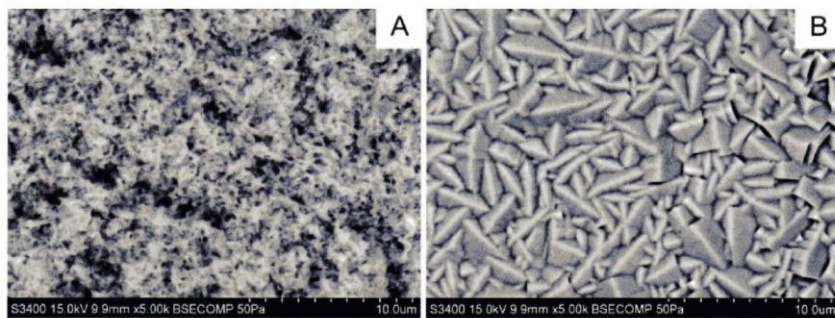


Fig. 4. Microscopic images of coatings obtained using SEM-EDS. (A) the coating deposited without additive, (B) the coating with SBS additive.
Rys. 4. Obrazy mikroskopowe powłok otrzymane metodą SEM-EDS. (A) powłoka osadzona bez dodatku, (B) powłoka z dodatkiem SBS.

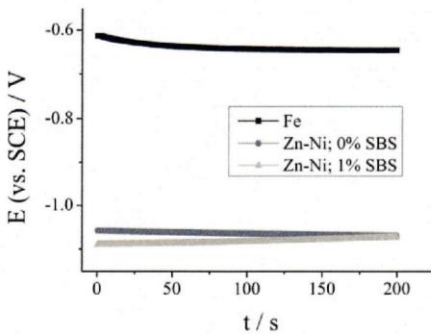


Fig. 5. Curves of the dependence of the potential E as a function of the time t .
Rys. 5. Krzywe zależności potencjału E w funkcji czasu t .

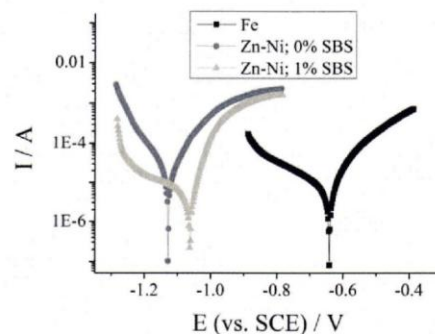


Fig. 6. Curves of the dependence of the current I as a function of the potential E , made by the potentiodynamic method.

Rys. 6. Krzywe zależności natężenia prądu I w funkcji potencjału E , wykonane metodą potencjodynamiczną.

inhibits film formation by adsorption on the surface (at higher concentrations). It has also been noted that an increase in SBS concentration results in the deposition of lighter coatings.

At a current density of 0.5A/dm², it was noted that sodium benzenesulphonate made it possible to obtain a coating with less brittleness and better adhesion to the surface. When deposited at 6A/dm², the coating without SBS was coarse, brittle and dark. It was observed that the addition of the organic compound significantly improved the quality of the coating, through the formation of fine-grained structures.

Surface morphology and roughness studies were performed for six samples to check the effect of SBS on the structure of the coatings. The following photographs (Fig. 2) were taken using the bright and dark field technique (BF+DF). It was found that the addition of SBS significantly affected the electrodeposition process, allowing the formation of a smooth coating. The largest agglomerates occur at 6A/dm² without the organic additive, while the coating obtained under these conditions but with the SBS additive shows a fine structure with the smallest grains.

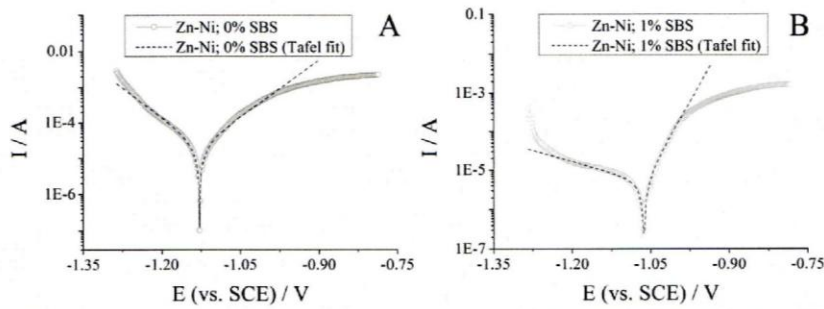


Fig. 7. Tafel curves plotted to calculate the values characterising the corrosion process for the sample: (A) deposited without additive and (B) deposited with SBS additive.

Rys. 7. Krzywe Tafela wykreślone w celu obliczenia wartości charakteryzujących proces korozji dla próbek: (A) osadzonej bez dodatku i (B) osadzonej z dodatkiem SBS.

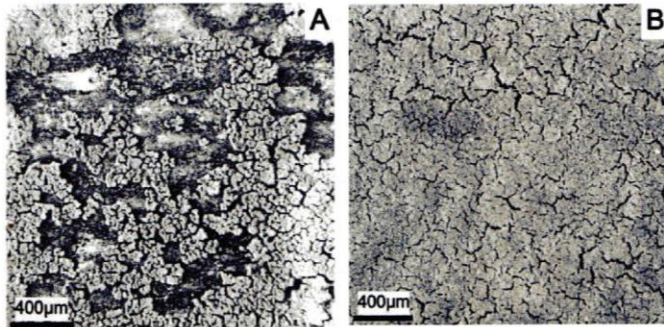


Fig. 8. Microscopic images of structures after corrosion testing. (A) coating deposited without additive, (B) coating deposited with 1% SBS additive.

Rys. 8. Obrazy mikroskopowe struktur po badaniach korozyjnych. (A) powłoka osadzona bez dodatku, (B) powłoka osadzona z dodatkiem 1% SBS.

Fig. 3A shows the R_p values obtained, Fig. 3B shows the R_p values. Analysing the results, the lowest and at the same time, the best values were obtained for the samples deposited in the presence of SBS. The structure deposited with addition at $6A/dm^2$ is the smoothest coating. By increasing the current density obtain fine-grained, smooth coatings, and at the same time the deposition process time is shorter.

Two samples deposited at $6A/dm^2$ were selected to investigate the effect of SBS on the composition of the resulting coating. Through microscopic analysis by SEM-EDS, the percentage of zinc and nickel in the alloy was determined. Figure 4 shows microscopic images of the coatings.

The average metal content of the coating deposited without additive was $97.96 \pm 0.23\%wt.$ Zn and $2.04 \pm 0.23\%wt.$ Ni, while for the coating deposited with 1% SBS the composition was $96.48 \pm 0.17\%wt.$ Zn and $3.53 \pm 0.17\%wt.$ Ni. From the data, it can be concluded that the organic compound increases the amount of nickel in the alloy by 1.48%.

Based on the coating mass and composition determined by SEM-EDS, the current efficiency was calculated to be 95.1% for the coating deposited without additive and 94.5% for the coating deposited in the presence of 1% SBS. A higher Ni content in the coating causes an increase in hydrogen evolution, which decreases the process efficiency.

The results of the corrosion tests were carried out for the steel sample (without coating) and for the samples with coatings deposited at $6A/dm^2$, with and without the addition of SBS. Figure 5 shows the results of the corrosion potential measurement as a function of time. Comparing the curves for the sample without

coating and the samples with coatings, we observe a significant change in the potential, which means that the Zn-Ni coating fulfils its purpose and shows protective properties. Figure 6 presents the curves of the dependence of current in the function of potential, obtained by the potentiodynamic method. The process of the Zn-Ni coating's dissolution was delayed in potential due to the fine and compact structure obtained by adding SBS to the electrolyte. The curve corresponding to the coating deposited with the additive is characterised by lower current values over the entire course, compared to the curve without the additive, which indicates that corrosion occurred more slowly.

Figure 7 shows the curves produced by the potentiodynamic method, together with the plotted straight lines (Tafel fit) enabling the values of potential, current and corrosion rate to be calculated (Table 1).

Table 1. Corrosion parameters were determined by the Tafel fit.

Tabela 1. Parametry korozyjne wyznaczone metodą Tafel fit.			
	E_{cor} [V]	J_{cor} [mA/cm ²]	V_p [mm/year]
ZnNi	-1.13	0.310	4.65
ZnNi 1% SBS	-1.06	0.0688	1.30

The corrosion rate for the coating deposited without SBS additive is 4.65 mm/year, while for the coating deposited with the additive it is 1.30 mm/year. This shows that the addition of an organic compound in the electrodeposition process, in the form of sodium benzenesulphonate, improved the corrosion properties, as evi-

denced by the decrease in the value of the corrosion rate constant by more than 3.5 times.

Figure 8 shows the structure of the coatings after corrosion resistance testing. The bright-field (BF) technique was used. With the Zn-Ni sample deposited without the addition of SBS, a larger area with uncoated surface was observed (Fig. 8A). By electrodeposition with the addition of an organic compound and obtaining a fine-grained structure, a coating with better corrosion properties was obtained, as shown in the following photographs. The coating obtained with SBS (Fig. 8B) shows greater durability.

4. Conclusions

1. The different current density values, in each case the coating deposited with SBS exhibited a better, fine-grained structure. Furthermore, coatings deposited with this additive showed better adhesion to the steel surface.
2. Sodium benzenesulphonate affects the electro-deposition potential. The 0.1% of the additive made the potential higher than for the sample without the additive. However, 1% SBS caused a decrease in the potential. The compound accelerates the electron transfer process (at low concentrations) and inhibits the coating formation process (at higher concentrations).
3. Based on composition studies, it was found that the addition of SBS increases the nickel content of the coating by 1.48%, resulting in a slight increase in hydrogen evolution. This consequences a slight decrease in the current efficiency of 0.63%.
4. The addition of SBS enabled the formation of coatings with a fine-grained structure, making these samples 3.5 times more resistant to corrosion.

BIBLIOGRAPHY

- [1] Muralidhara H.B., Y. Arthoba Naik. 2008. „Electrochemical deposition of nanocrystalline zinc on steel substrate from acid zincate bath”. *Surface & Coatings Technology* 202 : 3403–3412
- [2] Moshgi Asl S., A. Afshar, Y. Yaghoubinezhad. 2018. „An electrochemical synthesis of reduced graphene oxide/zinc nanocomposite coating through pulse-potential electrodeposition technique and the consequent corrosion resistance”. *International Journal of Corrosion* ID 3028693, doi:10.1155/2018/3028693.
- [3] Li Chuan-Chun, Tang-Yu Lai, Te-Hua Fang. 2020. „Corrosion Resistant Coatings Based on Zinc Nanoparticles, Epoxy and Silicone Resins”. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 20 : 6389–6395.
- [4] Li Qingyang, Qinqin Zhang, Maozhong An. 2018. „Enhanced corrosion and wear resistance of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid via electrodeposition of nanocrystalline zinc”. *Materialia* 4 : 282–286.
- [5] Qiao Xiaoping, Helin Li, Wenzhen Zhao, Dejun Li. 2013. „Effects of deposition temperature on electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings”. *Electrochimica Acta* 89 : 771–777.
- [6] Rodríguez-Torres I., G. Valentin, F. Lapićque. 1999. „Electrodeposition of zinc-nickel alloys from ammonia-containing baths”. *Journal of Applied Electrochemistry* 29 : 1035–1044.
- [7] Jing-yin Fei, G.D. Wilcox. 2006. „Electrodeposition of zinc-nickel compositionally modulated multilayer coatings and their corrosion behaviours”. *Surface & Coatings Technology* 200 : 3533–3539.
- [8] Chu Qingwei, Jun Liang, Jingcheng Hao. 2014. „Electrodeposition of zinc-cobalt alloys from choline chloride-urea ionic liquid”. *Electrochimica Acta* 115 : 499–503.
- [9] Yan H., J. Downes, P.J. Boden, S.J. Harris. 1996. „A Model for Nanolaminated Growth Patterns in Zn and Zn-Co Electrodeposits”. *Journal of the Electrochemical Society* 143 : 1577–1583.
- [10] Mouanga M., L. Ricq, P. Berçot. 2008. „Effects of thiourea and urea on zinc-cobalt electrodeposition under continuous current”. *Journal of Applied Electrochemistry* 38 : 231–238.
- [11] Chitharanjan Hegde A., K. Venkatakrishna, N. Eliaz. 2010. „Electrodeposition of Zn-Ni, Zn-Fe and Zn-Ni-Fe alloys”. *Surface & Coatings Technology* 205 : 2031–2041.
- [12] Oliveira R.P., D.C. Bertagnolli, E.A. Ferreira, L. da Silva, A.S. Paula. 2018. „Influence of Fe²⁺ oxidation and its antioxidant ascorbic acid as additive in Zn-Ni-Fe electrodeposition process on a low carbon steel”. *Surface & Coatings Technology* 349 : 874–884.
- [13] Abou-Krishna Mortang. 2012. „Effect of pH and current density on the electrodeposition of Zn-Ni-Fe alloys from a sulfate bath”. *Journal of Coatings Technology and Research* 9 : 775–783.
- [14] Bieliński Jerzy, Krystyna Marczevska-Boczkowska, Alicja Bielińska. 1998. „Badania procesu elektroosadzania stopów Zn-Ni”. *Inżynieria Powierzchni* 1 : 18–26.
- [15] Han Sang-Don, Nav Nidhi Rajput, Xiaohui Qu, Baofei Pan, Meinan He, Magali Ferrandon, Chen Liao, Kristin Persson, Anthony Burrell. 2016. „Origin of Electrochemical, Structural and Transport Properties in Nonaqueous Zinc Electrolytes”. *ACS Applied Materials & Interfaces* 8 : 3021–3031.
- [16] Dundálek Jan, Ivo Šnajdr, Ondřej Libánský, Jiří Vrána, Jaromír Pociď, Petr Mazúr, Juraj Kosek. 2017. „Zinc electrodeposition from flowing alkaline zincate solutions: Role of hydrogen evolution reaction”. *Journal of Power Sources* 372 : 221–226.
- [17] Sorour Nabil, Wei Zhang, Edward Ghali, Georges Houlachi. 2017. „A review of organic additives in zinc electrodeposition process (performance and evaluation)”. *Hydrometallurgy* 171 : 320–332.
- [18] Sato Ryoitiro. 1959. „Crystal Growth of Electrodeposited Zinc An Electron Diffraction and Electron Microscopic Study”. *Journal of the Electrochemical Society* 106 : 206–211.
- [19] Mouanga M., L. Ricq, J. Douglade, P. Berçot. 2007. „Effects of some additives on the corrosion behaviour and preferred orientations of zinc obtained by continuous current deposition”. *Journal of Applied Electrochemistry* 37 : 283–289.
- [20] Ballesteros J.C., P. D'iaz-Arista, Y. Meas, R. Ortega, G. Trejo. 2007. „Zinc electrodeposition in the presence of polyethylene glycol 20000”. *Electrochimica Acta* 52 : 3686–3696.
- [21] Temam Hachemi, Abdelouahed Chala, Saâd Rahmane. 2011. „Microhardness and corrosion behavior of Ni-SiC electrodeposited coatings in presence of organic additives”. *Surface & Coatings Technology* 205 : 5161–5164.

11.2. Modeling of the Simultaneous Hydrogen Evolution and Cobalt Electrodeposition

Modeling of the Simultaneous Hydrogen Evolution and Cobalt Electrodeposition

Piotr M. Skitał^{*[a]} and Aleksandra J. Domańska^[b]

A mathematical model of simultaneous cobalt deposition and hydrogen evolution was developed and applied to the electroreduction process of 5 mM Co^{2+} ions investigated by cyclic voltammetry (CV) technique at different hydrogen ion concentrations (pH = 2, 3, 4). The kinetic parameters of such a complex process were determined, and the validity of the model and its

sensitivity to changes in individual parameters were verified. The relative value of the approximate standard deviation (ASD_{rel}) was used to determine the degree of fit of the model to the experimental data. The catalytic effect of cobalt on the hydrogen evolution process was comprehensively confirmed.

Introduction

Global energy demand continues to grow, but at the same time there is a growing awareness of the need to strive for sustainability. Therefore, new ways of energy obtaining that are both economically viable and environmentally safe are being sought to meet the growing energy demand. One way is the energy obtained from hydrogen.^[1,2] Hydrogen as an energy carrier is green,^[3] but its current production is not. According to the International Energy Agency (IEA), most hydrogen is extracted from natural gas and coal, resulting in significant CO_2 emissions into the atmosphere.^[4]

Electrolysis of water is an environmentally friendly method of obtaining hydrogen, which is why H_2 produced in this way is called "green" hydrogen. The disadvantage of electrolysis is the higher cost compared to "black/grey" hydrogen (obtained from fossil fuels). The costs are generated by electrodes made of noble metals (platinum, palladium, iridium, ruthenium) that exhibit a suitable hydrogen evolution overpotential. Transition effect of under- and over-potentially deposited hydrogen on Pd^[5] and Rh^[6] examined. In order to reduce electrolysis costs, alternatives to noble metal electrocatalysts are being sought.^[7]

Many studies have been carried out,^[8–15] from which it is clear that cobalt is of particular interest in the field of electrocatalysis and hydrogen production. Metallic cobalt is characterized by a favorable hydrogen atom binding energy. Moreover, cobalt as well as its alloys have excellent properties: hardness, thermal stability, and corrosion resistance.^[16] To obtain catalysts for hydrogen evolution, Co has been deposited with nickel,^[17–20] molybdenum,^[21–23] with two metals to form Ni–Co–Mo,^[24] zinc,^[25] and selenium.^[26] CoP, a well-known hydrodesulfurization (HDS) catalyst, is a highly active and acid-resistant hydrogen electroreduction reaction (HER) catalyst.^[27]

Oxygen evolution reaction (OER) also occurs during water electrolysis. Liu et al.^[28] used cobalt to produce a catalyst for this reaction. The authors of the work^[29–33] in their study indicate that it is possible to produce an electrode for the simultaneous release of hydrogen and oxygen, then one catalyst has a dual function.

Electrochemical deposition is a method to reduce the costs associated with producing cobalt coatings, not least because electro-deposition can be carried out at room temperature. Under these conditions, the structure of the deposited cobalt is hcp (hexagonal close-packed). Above 420 °C, an fcc (face centered cubic) structure is formed.^[34] According to scholars,^[34–36] the fcc phase can be formed at lower temperatures. The amount of hydrogen ions in the electrolyte has an influence on kind the structure. It was observed that low pH (≈ 2.5) favors the formation of fcc structures while higher pH favors the formation of hcp. Unfortunately, many parameters affect the electrodeposition process.

The properties and application of cobalt, mainly as an electrocatalyst for hydrogen evolution, prompt us to investigate and determine a mathematical model of the process of co-deposition of this metal with hydrogen. Furthermore, this model will enable the optimization of the cobalt electro-deposition process by reducing the influence of hydrogen evolution on the deposited coatings. The process of modeling both elements simultaneously, not only allow us to investigate the effect of the deposited cobalt coating on the catalytic release of hydrogen but also the consequences of hydrogen evolution (as a side process) in the cobalt metallic coating production process.

A mathematical modeling for copper^[37] and palladium^[38] deposition and three metal ions Bi^{3+} , Pb^{2+} , and Cd^{2+} ,^[39] as well as the process of hydrogen adsorption/desorption,^[40] was previously investigated. The works mentioned contain models for the reduction of one, two or three metals. There is no model in the literature that combines the simultaneous reduction of a metallic with hydrogen.

[a] Dr. P. M. Skitał
Faculty of Chemistry, Rzeszów University of Technology, 35-959 Rzeszów, Poland
E-mail: pskital@prz.edu.pl

[b] A. J. Domańska
Doctoral School of Engineering and Technical Sciences at the Rzeszów University of Technology, 35-959 Rzeszów, Poland

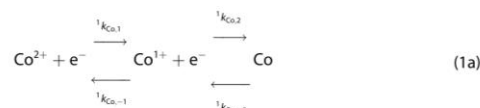
Experimental Part and Numerical Procedures

Three aqueous solutions of pH equal 2, 3 and 4, composed of 0.3 M Na₂SO₄ p.a. (Chempur), as a basic electrolyte, and a solution of 5 mM CoSO₄·7H₂O p.a. (POCH). The pH values were determined by adding 0.5 M H₂SO₄ p.a. (Chempur). High purity argon (99.999%) was used to deoxygenate the solution. A three-electrode system was used: the GCE2 (Glassy Carbon Electrode, diameter: 2 mm), served as the working electrode, the saturated chlorosilver electrode as the reference electrode, and the platinum electrode as the auxiliary electrode. Cyclic voltammetry (CV) measurements were performed in a thermostated (25.0 °C) electrolyser using different scan rates: 0.05; 0.1; 0.2; 0.5; 1 and 2 V/s. After recording each voltammogram the GCE electrode was cleaned mechanically (polishing) and electrochemically (stabilization at a given potential). For a given scan rate, measurements were carried out until the results were reproducible.

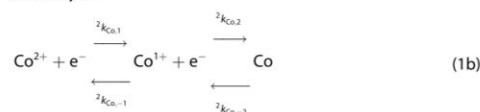
In order to study the mechanism of co-evolution of cobalt and hydrogen, a two-plate mathematical model was used. The GCE electrode acts as the first plate, while the deposited cobalt layer acts as the second plate. The mathematical model of the process takes into account the catalytic effect of cobalt on hydrogen evolution by relating (conditioning) the hydrogen evolution rate as a function of the degree of cobalt coverage of the electrode. Both cobalt deposition and hydrogen electroreduction can take place on a pure GCE electrode (¹k) or on a Co layer (²k), which is being formed. This implies the assumption of the availability of two types of surface for the electrode processes to take place, the proportions of which change as the Co coating increases. The model describes the following set of chemical reactions and mathematical equations:

Cobalt reactions:

On GCE surface:



On Co layer:



Hydrogen reactions:

On GCE surface:

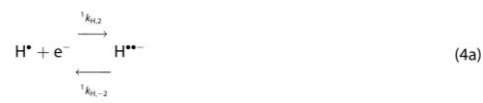


On Co layer:



2H[•] $\xrightarrow{k_{\text{H}}}$ H₂ (3)

On GCE surface:



On Co layer:



The mass balance of the individual chemical entities is represented by the system of equations (6) and (7), which was created for the plane electrode:

$$\frac{\partial c_{\text{Co}^{2+}}}{\partial t} = D_{\text{Co}^{2+}} \frac{\partial^2 c_{\text{Co}^{2+}}}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial c_{\text{Co}^{1+}}}{\partial t} = D_{\text{Co}^{1+}} \frac{\partial^2 c_{\text{Co}^{1+}}}{\partial x^2}, \quad (6)$$

$$\frac{\partial c_{\text{Co}}}{\partial t} = D_{\text{Co}} \frac{\partial^2 c_{\text{Co}}}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial c_{\text{H}^+}}{\partial t} = D_{\text{H}^+} \frac{\partial^2 c_{\text{H}^+}}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial c_{\text{H}^{\bullet}}}{\partial t} = D_{\text{H}^{\bullet}} \frac{\partial^2 c_{\text{H}^{\bullet}}}{\partial x^2},$$

$$\frac{\partial c_{\text{H}^{\bullet\bullet-}}}{\partial t} = D_{\text{H}^{\bullet\bullet-}} \frac{\partial^2 c_{\text{H}^{\bullet\bullet-}}}{\partial x^2} \quad (7)$$

with the following conditions

1. Prerequisites

for $t = 0$ and $x > 0$:

$$c_{\text{Co}^{2+}} = c_{\text{Co}^{2+}}^0, \quad c_{\text{Co}^{1+}} = c_{\text{Co}^{1+}}^0, \quad c_{\text{Co}} = 0, \quad c_{\text{H}^+} = c_{\text{H}^+}^0, \quad c_{\text{H}^{\bullet}} = c_{\text{H}^{\bullet}}^0, \quad c_{\text{H}^{\bullet\bullet-}} = c_{\text{H}^{\bullet\bullet-}}^0 = 0 \quad (8)$$

for $t = 0$ and $x = 0$: $\Gamma_{\text{Co}} = 0$ (9)

2. Boundary conditions

2.1. for $t > 0$ and $x = 0$:

$$D_{\text{Co}^{2+}} \frac{\partial c_{\text{Co}^{2+}}}{\partial x} = \begin{cases} (1 - (\Gamma_{\text{Co}} / \Gamma_{\text{Co},s1})) \times \\ [c_{\text{Co}^{2+}}^0 k_{\text{Co},1} \exp(a_{\text{Co},1}) - c_{\text{Co}^{1+}} k_{\text{Co}-1} \exp(b_{\text{Co},1})] \\ + (\Gamma_{\text{Co}} / \Gamma_{\text{Co},s1}) \times \\ [c_{\text{Co}^{2+}} k_{\text{Co},1} \exp(a_{\text{Co},1}) - c_{\text{Co}^{1+}} k_{\text{Co}-1} \exp(b_{\text{Co},1})] \end{cases} \quad \text{for } \Gamma_{\text{Co}} < \Gamma_{\text{Co},s1} \quad (10)$$

$$[c_{\text{Co}^{2+}} k_{\text{Co},1} \exp(a_{\text{Co},1}) - c_{\text{Co}^{1+}} k_{\text{Co}-1} \exp(b_{\text{Co},1})] \quad \text{for } \Gamma_{\text{Co}} > \Gamma_{\text{Co},s1}$$

$$D_{Co} \frac{\partial c_{Co^+}}{\partial x} = \begin{cases} (1 - (\Gamma_{Co}/\Gamma_{Co,1})) \times \\ \left[-c_{Co^+} k_{Co,1} \exp(a_{Co,1}) + c_{Co^+} k_{Co,-1} \exp(b_{Co,1}) \right] \\ + c_{Co^+} k_{Co,2} \exp(a_{Co,2}) - c_{Co^+} k_{Co,-2} \exp(b_{Co,2}) \\ + (\Gamma_{Co}/\Gamma_{Co,1}) \times \\ \left[-c_{Co^+} k_{Co,1} \exp(a_{Co,1}) + c_{Co^+} k_{Co,-1} \exp(b_{Co,1}) \right] \\ + c_{Co^+} k_{Co,2} \exp(a_{Co,2}) - c_{Co^+} k_{Co,-2} \exp(b_{Co,2}) \\ \left[-c_{Co^+} k_{Co,1} \exp(a_{Co,1}) + c_{Co^+} k_{Co,-1} \exp(b_{Co,1}) \right] \\ + c_{Co^+} k_{Co,2} \exp(a_{Co,2}) - c_{Co^+} k_{Co,-2} \exp(b_{Co,2}) \end{cases} \quad \text{for } \Gamma_{Co} < \Gamma_{Co,1} \quad (11)$$

$$D_{Co} \frac{\partial c_{Co}}{\partial x} = \begin{cases} \frac{\partial c_{Co}}{\partial x} - (1 - (\Gamma_{Co}/\Gamma_{Co,1})) \times \\ [c_{Co^+} k_{Co,2} \exp(a_{Co,2}) - c_{Co^+} k_{Co,-2} \exp(b_{Co,2})] \\ - (\Gamma_{Co}/\Gamma_{Co,1}) \times \\ [c_{Co^+} k_{Co,2} \exp(a_{Co,2}) - c_{Co^+} k_{Co,-2} \exp(b_{Co,2})] \\ \frac{\partial c_{Co}}{\partial x} - [c_{Co^+} k_{Co,2} \exp(a_{Co,2}) - c_{Co^+} k_{Co,-2} \exp(b_{Co,2})] \end{cases} \quad \text{for } \Gamma_{Co} < \Gamma_{Co,1} \quad (12)$$

$$D_H \frac{\partial c_{H^+}}{\partial x} = \begin{cases} (1 - (\Gamma_{Co}/\Gamma_{Co,2})) \times \\ [c_{H^+} k_{H,1} \exp(a_{H,1}) - c_{H^+} k_{H,-1} \exp(b_{H,1})] \\ + (\Gamma_{Co}/\Gamma_{Co,2}) \times \\ [c_{H^+} k_{H,1} \exp(a_{H,1}) - c_{H^+} k_{H,-1} \exp(b_{H,1})] \\ [c_{H^+} k_{H,1} \exp(a_{H,1}) - c_{H^+} k_{H,-1} \exp(b_{H,1})] \end{cases} \quad \text{for } \Gamma_{Co} < \Gamma_{Co,2} \quad (13)$$

$$D_H \frac{\partial c_{H^+}}{\partial x} = \begin{cases} (1 - (\Gamma_{Co}/\Gamma_{Co,2})) \times \\ \left[-c_{H^+} k_{H,1} \exp(a_{H,1}) + c_{H^+} k_{H,-1} \exp(b_{H,1}) \right] \\ + c_{H^+} k_{H,2} \exp(a_{H,2}) - c_{H^+} k_{H,-2} \exp(b_{H,2}) \\ + (\Gamma_{Co}/\Gamma_{Co,2}) \times \\ \left[-c_{H^+} k_{H,1} \exp(a_{H,1}) + c_{H^+} k_{H,-1} \exp(b_{H,1}) \right] \\ + c_{H^+} k_{H,2} \exp(a_{H,2}) - c_{H^+} k_{H,-2} \exp(b_{H,2}) \\ - k_{H^+} c_{H^+} \\ \left[-c_{H^+} k_{H,1} \exp(a_{H,1}) + c_{H^+} k_{H,-1} \exp(b_{H,1}) \right] \\ + c_{H^+} k_{H,2} \exp(a_{H,2}) - c_{H^+} k_{H,-2} \exp(b_{H,2}) \end{cases} \quad \text{for } \Gamma_{Co} < \Gamma_{Co,2} \quad (14)$$

$$D_H \frac{\partial c_{H^+}}{\partial x} = \begin{cases} (1 - (\Gamma_{Co}/\Gamma_{Co,2})) \times \\ [c_{H^+} k_{H,2} \exp(a_{H,2}) - c_{H^+} k_{H,-2} \exp(b_{H,2})] \\ - (\Gamma_{Co}/\Gamma_{Co,2}) \times \\ [c_{H^+} k_{H,2} \exp(a_{H,2}) - c_{H^+} k_{H,-2} \exp(b_{H,2})] \\ - k_{H^+} c_{H^+} \\ [c_{H^+} k_{H,2} \exp(a_{H,2}) - c_{H^+} k_{H,-2} \exp(b_{H,2})] - k_{H^+} c_{H^+} \end{cases} \quad \text{for } \Gamma_{Co} < \Gamma_{Co,2} \quad (15)$$

$$i a_i = -\frac{i \alpha_i F (E - E_{0i})}{RT}, \quad i b_i = \frac{i \beta_i F (E - E_{0i})}{RT}, \quad i = 1, 2; j = 1, 2 \quad (16)$$

where c_{Co^+} , $c_{Co^{2+}}$, c_{H^+} , c_{H^-} are the ion concentrations in solution (mol/cm³), $c_{H^{\cdot}}$ is the hydrogen radical concentration, while c_{Co} and c_{H^+} are the cobalt and hydrogen concentrations in the double layer region, respectively. The instantaneous surface concentration is denoted as Γ_{Co} (mol/cm²), while $\Gamma_{Co,1}$ is the surface concentration of the full reduction transition to the second plate. The symbols α , β denote the transition factor of the cathodic and anodic processes, E_0 is the standard potential of the redox system. The value of parameter $E_{0,H}^0 = -0.309 \pm 0.026$ V was determined taking as experimental data the results for pH=2, while for the other pH equal to 3 and 4, the values of $E_{0,H}^0$ were calculated obtaining the potential values equal to -0.367 V and -0.425 V respectively. The subscripts i and j denote the reaction and patch number respectively. The variable x indicates the distance from the electrode surface. The k_{H^+} constant cannot be determined due to the lack of a reference point, i.e. no hydrogen oxidation peak on the experimental curve.

It was only estimated that its value must be greater than 10^3 s^{-1} , resulting in no oxidation peak on the theoretical curve (according to the experiment). Where D – represents diffusion coefficient, R – gas constant, T – temperature, F – Faraday constant.

2.2. for $t > 0$ and $x \rightarrow \infty$:

$$\begin{aligned} c_{\text{Co}^{2+}} &= c_{\text{Co}^{2+}}^0, \quad c_{\text{H}^+} = c_{\text{H}^+}^0, \\ c_{\text{Co}^+} &= c_{\text{Co}^+} = c_{\text{H}^+} = c_{\text{H}^+} = 0 \end{aligned} \quad (17)$$

The diffusion layer thickness considered in the model defines the relation $\delta = 6\sqrt{D \cdot t}$.

Adsorption of cobalt on the electrode was expressed using the appropriate BET isotherm model:^[41]

$$\Gamma_{\text{Co}} = \frac{\Gamma_{\text{Co,s}} K_{\text{Co,1}} c_{\text{Co}}}{(1 - K_{\text{Co,d}} c_{\text{Co}})(1 + K_{\text{Co,1}} c_{\text{Co}} - K_{\text{Co,d}} c_{\text{Co}})} \quad (18)$$

The concentration Γ_{Co} corresponds to the amount of deposited metal. The symbols $\Gamma_{\text{Co,s}}$, $K_{\text{Co,1}}$ and $K_{\text{Co,d}}$ are respectively the maximum surface concentration expressed in mol/cm^2 , the equilibrium constants of adsorption in cm^3/mol .

By solving the system of equations (6)–(7) taking into account the relevant boundary conditions (8)–(18), the concentration-time dependence of all individuals on the electrode surface and in the solution volume can be obtained.

The partial and total currents can be described by the equations:

$$I_1 = FAD_{\text{Co}^{2+}} \frac{\partial c_{\text{Co}^{2+}}}{\partial X} \quad (19)$$

$$I_2 = FAD_{\text{Co}^{2+}} \frac{\partial c_{\text{Co}^{2+}}}{\partial X} + FAD_{\text{Co}^+} \frac{\partial c_{\text{Co}^+}}{\partial X} \quad (20)$$

$$I_{1-2} = I_1 + I_2 \quad (21)$$

$$I_3 = FAD_{\text{H}^+} \frac{\partial c_{\text{H}^+}}{\partial X} \quad (22)$$

$$I_4 = FAD_{\text{H}^+} \frac{\partial c_{\text{H}^+}}{\partial X} + FAD_{\text{H}^+} \frac{\partial c_{\text{H}^+}}{\partial X} \quad (23)$$

$$I_{3-4} = I_3 + I_4 \quad (24)$$

$$I_{\text{total}} = I_1 + I_2 + I_3 + I_4 \quad (25)$$

where I_1 , I_2 , I_3 , I_4 represent the elementary currents, I_{total} means the total current, while A (cm^2) is a electrode area.

The parameters were determined from successive estimations using the *ESTYM_PDE* program.^[37] Kinetic rate constants, adsorption constants, and surface concentrations for cobalt and hydrogen were determined from experimental data at pH 4 and 2, respectively. Estimations for pH 4 were carried out in the first order for three rates (0.05, 0.2, and 2 V/s), the mean values obtained by the estimation were determined, which were the starting parameters for the next estimation. Calculations were carried out until a good fit of the model curve to the experimental data was obtained and the $\text{ASD}_{\%}$ value remained constant.

$$\text{ASD}_{\%} = \frac{\sqrt{\sum (y - \hat{y})^2}}{\sqrt{\sum (y)^2}} \cdot 100\% \quad (26)$$

where: y – experimental current intensity, \hat{y} – estimated current intensity.

In previous work,^[39] the accuracy of the fit of model-calculated data to experimental data was determined by the absolute value of ASD, which was then normalized. The normalization result for the scan rate was possible to obtain and verify whereas, for changes in concentration as well as other factors, the normalization was difficult to justify. The degree of fit in the current work is determined by the relative value of the parameter $\text{ASD}_{\%}$ expressed in %. This value characterizes the magnitude of the mismatch, i.e. the value of the model error relative to the experimental data. Hence, the smaller the value of $\text{ASD}_{\%}$ (smaller error value) the better the fit of the model to the experimental data.

Based on the analysis of the $\text{ASD}_{\%}$ values, the parameters of the cobalt deposition process were determined. Then, these parameters were used as input data to determine the hydrogen evolution parameters based on the experimental results for pH=2, where estimations were carried out for all scan rates, estimating only the hydrogen parameters. The arithmetic mean of the parameters determined by the program was calculated and the same procedure was followed as for pH=4. The determined cobalt and hydrogen parameters were entered into the model for pH=3 and again for 2 and 4. To improve the fit of the reduction (cathodic) peaks for each scan rate an appropriate value of the recombination constant k_{H^+} ($\text{cm}^2/\text{mol}\cdot\text{s}$) was chosen and for each curve an individual value of $\Gamma_{\text{Co,s}}$. The matching of the anodic peaks was achieved by varying the adsorption constants ($\Gamma_{\text{Co,s}}$, $K_{\text{Co,1}}$, $K_{\text{Co,d}}$) regarding pH.

Results and Discussion

Figure 1 shows the normalized CV curves for pH equal to 2, 3, and 4, respectively, and a summary of the three curves for a scan rate of 0.5 V/s.

The dependencies presented in Figure 2A show a similar course, which may confirm the lack of change in the mechanism of the cathodic process as a result of increasing pH and the interconnection of the hydrogen and cobalt reduction process. In the case of the dependence of the reduction peak current (Figure 2C), the influence of a higher concentration of hydrogen ions (pH=2) is marked, which only caused an increase in the peak current. The potential and current dependence of the oxidation peak (Figure 2B and D) is similar for pH=2 and 3, suggesting a similar structure of the deposited layer. The pH values indicate deposition of the fcc phase, which is strongly catalyzed by co-deposition of atomic hydrogen. On the other hand, at pH=4, the relationships are different due to the competitive occurrence of the two structures fcc and hcp influenced by the lower concentration of H^+ and the rapid diffusion of atomic hydrogen, whereby the fcc phase decomposes, partially transforming into the hcp phase.^[34]

The equations of the mathematical model provide a general description of the process. Determination of the kinetic parameter values allows to quantitatively describe a selected example of electroreduction. Modeling of cobalt reduction was

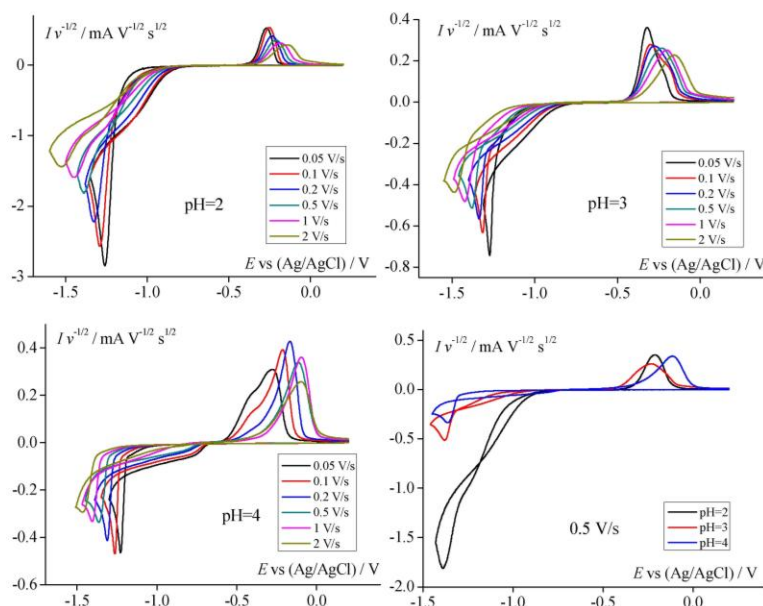


Figure 1. Normalized CV curves for pH equal to 2, 3, and 4 and a scan rate of 0.5 V/s.

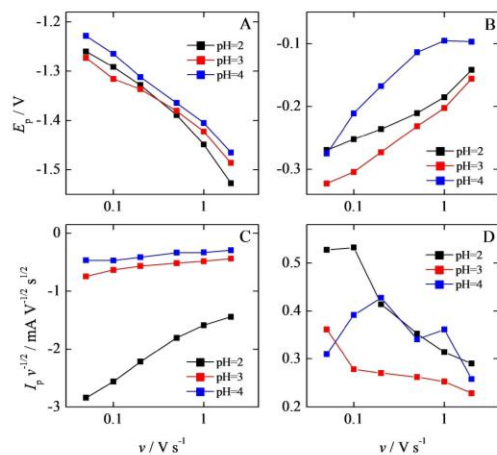


Figure 2. Peak potentials and currents for reduction (A,C) and oxidation (B,D) processes.

performed at pH=4, where hydrogen evolution reactions have minimal contribution and parameters for cobalt are determined with the least error. This stage of the study allows optimization

of cobalt reduction by selecting parameter values. Table 1 shows the estimated parameters for hydrogen evolution and cobalt deposition. The differences in the values of the electrochemical rate constants k indicate which of the reactions (1a)–(5) occurs faster. The rate constants of the first layer 1k are always smaller than those of the second layer 2k , by four and three orders for the first and second cobalt electrons, respectively, and by one order for the hydrogen constants. Analyzing the standard deviation values, it can be seen already at this stage that the value of the $^1k_{Co,2}$ constant does not significantly affect the curve. The transition factors α for the first electron are characterized by smaller values compared to the second electron.

The model contains kinetic parameters that are constant for varying experimental conditions (different values of scan rate and pH). The equilibrium constants $K_{Co,1}$ and $K_{Co,d}$ depend on pH. The $\Gamma_{Co,s1}$ and $\Gamma_{Co,s}$ coverage ratios show variation with both solution pH and scan rate (Figure 3).

Because the amount of cobalt deposited varies with the scan rate, it was assumed that the value of the recombination constant of atomic hydrogen to molecular hydrogen could vary at different scan rates. As the scan rate increases, the value of this constant increases, as can be seen in Figure 4.

The qualitative fit of the model to the experimental data is shown by the curves in Figure 5 plotted against the parameters of the mathematical model. Analyzing the experimental curves, the largest loop occurs at lower scan rates and at higher pH

Table 1. Calculated cobalt and hydrogen parameters with standard deviation (SD).

Parameter	Value \pm SD*	pH		
		2	3	4
$^1k_{Co,1}/\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$			$(2.6 \pm 0.6) \cdot 10^{-9}$	
$^2k_{Co,1}/\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$			$(2.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$	
$^1k_{Co,2}/\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$			$(2.0 \pm 2.0) \cdot 10^{-8}$	
$^2k_{Co,2}/\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$			$(3.3 \pm 0.9) \cdot 10^{-5}$	
$^1k_{H,1}/\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$			$(1.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-8}$	
$^2k_{H,1}/\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$			$(5.6 \pm 2) \cdot 10^{-7}$	
$^1k_{H,2}/\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$			$(5.7 \pm 4) \cdot 10^{-11}$	
$^2k_{H,2}/\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$			$(9.6 \pm 1) \cdot 10^{-10}$	
$^1\alpha_{Co,1} = ^2\alpha_{Co,1}$			0.384 \pm 0.002	
$^1\alpha_{Co,2} = ^2\alpha_{Co,2}$			0.612 \pm 0.014	
$^1\alpha_{H,1} = ^2\alpha_{H,1}$			0.376 \pm 0.006	
$^1\alpha_{H,2} = ^2\alpha_{H,2}$			0.454 \pm 0.007	
$E_{Co,1}^0 = E_{Co,2}^0/V$			-0.670 \pm 0.005	
$K_{Co,1}/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$(4.2 \pm 3.4) \cdot 10^6$	$(4.2 \pm 1.01) \cdot 10^6$	$(1.4 \pm 1.5) \cdot 10^6$	
$K_{Co,2}/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$(4.5 \pm 0.6) \cdot 10^5$	$(2.8 \pm 0.3) \cdot 10^5$	$(6.0 \pm 0.5) \cdot 10^5$	
$E_{H,1}^0/V$	-0.309 ± 0.026	-0.367	-0.425	
$\Gamma_{Co,2}/\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$		$(1.03 \pm 0.05) \cdot 10^{-8}$		

* SD was calculated from the parameter values for the six polarization rates.

which means that in these cases there is a higher overpotential. The oxidation curves for lower scan rates (0.1 V/s) and pH equal to 3 and 4 are characterized by a double anodic peak which is due to the presence of two cobalt phases, hcp, and fcc. Based on the literature,^[34–36] it is known that the high-temperature phase (fcc) can also occur at room temperature. Another reason for the occurrence of the double peak is the hydrogenation of the phases present, which undergo faster dissolution than the non-hydrogenated phases.

The quantitative fit is shown in Figure 6 by the parameter ASD_{fit} and is consistent with the visual assessment of the degree of fit (Figure 5). The CV curves, as well as the ASD values, indicate that the best model fit was obtained for pH=2, conditions where the hydrogen/cobalt ratio is highest.

Due to the different ratios of hydrogen to cobalt concentrations, the model parameters have different effects on the CV curve. To determine the numerical values of the influence of a given parameter, ASD_{fit} values were used. The analysis consisted of decreasing and then increasing a single parameter by an appropriate value, followed by estimation and plotting of the

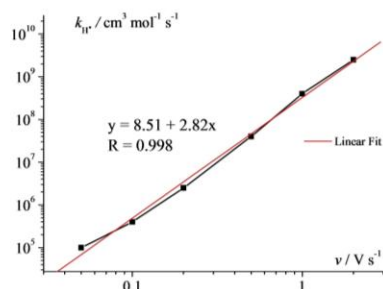


Figure 4. Dependence of the $k_{H,1}$ constant as a function of the scan rate. A linear relationship is plotted and the equation of the straight line and correlation coefficient (R) is given in the graph.

curve, and from these data the ASD_{fit} fit to the model curve was calculated. The rate constants k and other kinetic values such Γ and K were decreased and then increased by 50%, the transition factors α were decreased and increased by 0.1, and the standard potential E_0 was increased by 0.005 V. The results obtained for each pH are presented as bar graphs in Figure 7.

In each case (pH=2, 3, 4), the parameters related to the deposition of the second plate have a greater influence on the cobalt deposition process. Analysis of the data for pH=4 (Figure 7C) allows us to describe the cobalt deposition process because under these conditions the ratio of Co^{2+} to hydrogen concentration was the highest. The height and shape of the CV curve are determined by the electroreduction of cobalt. The change in the transition factor α has the greatest influence on the process. In the case of pH=2 (Figure 7A), conditions describing the hydrogen evolution process, also the change in α has the greatest effect on the system. As the pH increases, i. e. the amount of hydrogen in the system decreases, we see that the parameters characterizing hydrogen have less and less influence on the model. It is different with cobalt, the parameters of the metal in each case affect the model, which means that cobalt affects the hydrogen evolution. At pH=2 the model is more sensitive to the hydrogen transition rate, at pH

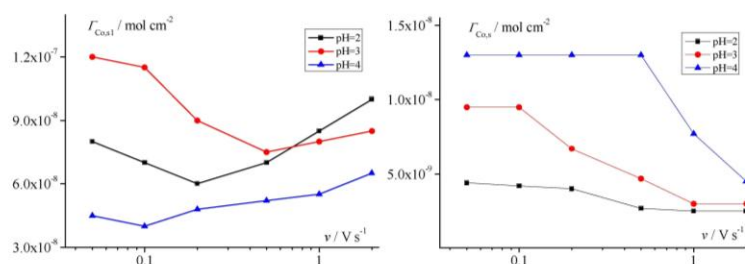


Figure 3. Dependence of $\Gamma_{Co,1}$ and $\Gamma_{Co,2}$ coverage as a function of solution pH and scan rate.

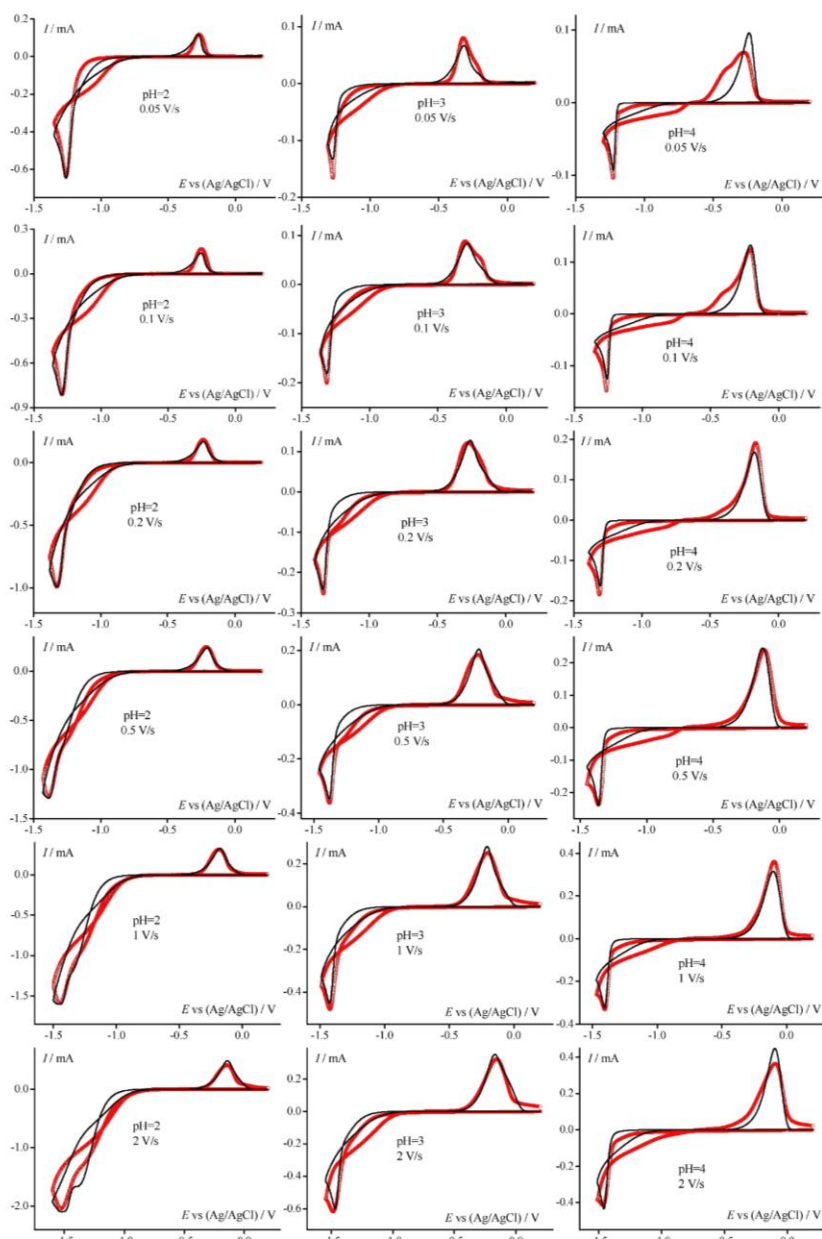


Figure 5. The qualitative fit of theoretical CV curves (black lines) to experimental data (red points).

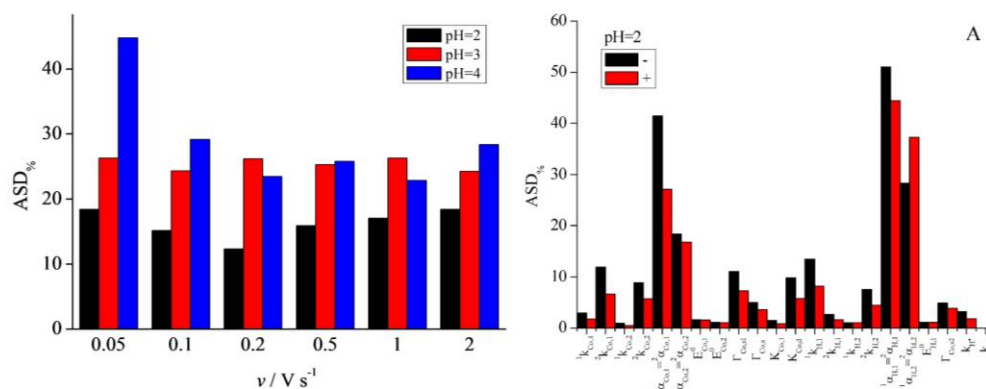


Figure 6. The degree of fit of the model to the experimental data is expressed by the parameter $ASD_{\%}$ (the smaller the value the better the fit).

equal to 3 we see the $ASD_{\%}$ decrease by half, while at $pH=4$ hydrogen does not affect cobalt deposition.

CV curves were also made for an electrolyte containing no cobalt ions with a pH of 2 (highest hydrogen concentration). The reduction peak current was then determined for all rates used. These values were compared with those obtained for the peak currents of the cobalt-containing electrolyte for comparison and are shown in Figure 8. The values of the scan rates correspond to the size of the deposited cobalt layer; the lower the scan rate, the longer the deposition time and thus the greater the amount of deposited cobalt. Analysis of the graph (Figure 8) confirms the catalytic effect of cobalt on hydrogen evolution, as the highest value of peak current was recorded for lower scan rates, i.e. higher amount of deposited Co. Moreover, after the deposition of $1.8 \cdot 10^{-8}$ mol/cm² of cobalt, which corresponds to about 5 theoretical layers, the catalytic effect of cobalt increases, while for the curve representing hydrogen evolution without cobalt, the current intensity increases slightly after this value, after which it is practically constant. The quantities of cobalt deposited predicted from the determined model are added to the graph.

Conclusions

1. Based on the experimental data, a mathematical model of simultaneous hydrogen evolution and cobalt deposition was determined, which takes into account the effect of cobalt on the hydrogen evolution process.
2. The relative value of $ASD_{\%}$ allowed estimating the error and, at the same time, assessing the fit between the theoretical and experimental data. $ASD_{\%}$ was also used to test the sensitivity of the system (model) to changes in the determined parameters.

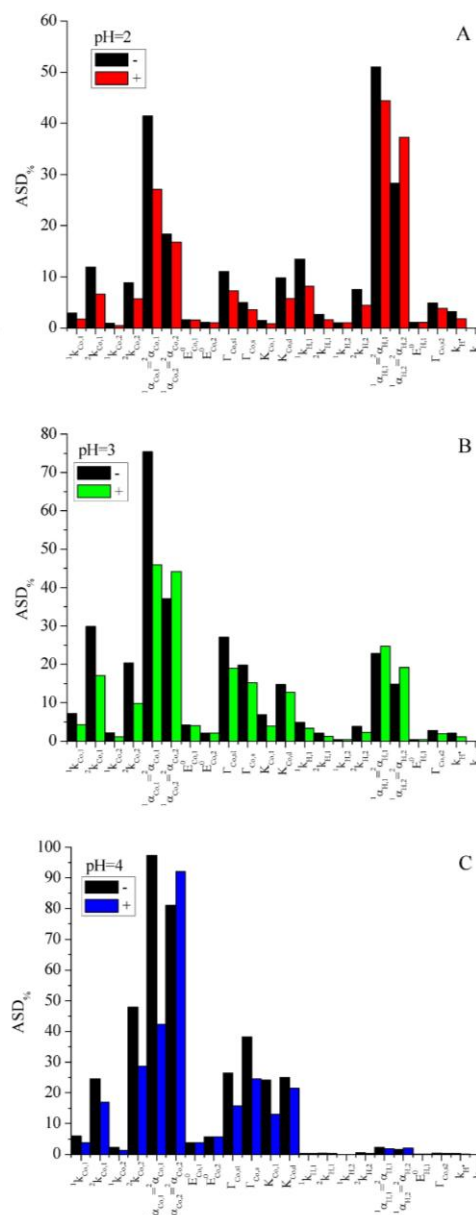


Figure 7. The effect of individual parameter values on the magnitude of the fitting error.

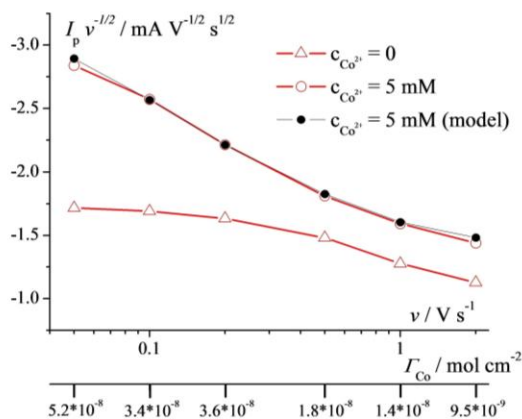


Figure 8. The catalytic effect of cobalt, expressed by the magnitude of the reduction peak current as a function of scan rate and cobalt surface concentration.

- The results confirm the validity of the model assumption (catalytic effect), because the change of parameters characterizing cobalt affects the system, even when the concentration of cobalt ions is much lower than the concentration of hydrogen ions (pH = 2).
- The model parameters and their assumptions can be applied in the design of cobalt coatings and its alloys for electrolytic hydrogen evolution as an ecological energy carrier.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Keywords: cobalt electroreduction · computational chemistry · cyclic voltammetry · hydrogen evolution · mathematical modeling

- [1] F. Mueller-Langer, E. Tzimas, M. Kaltschmitt, S. Peteves, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 3797–3810.
- [2] D. J. Durbin, C. Malardier-Jugroot, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 14595–14617.
- [3] A. Malouche, C. Zlotaea, P. A. Szilágyi, *ChemPhysChem* **2019**, *20*, 1282–1295.
- [4] K. Zeng, D. Zhang, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2010**, *36*, 307–326.
- [5] J. Chun, J. H. Chun, *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 8125–8131.

- [6] J. Chun, J. H. Chun, *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 1429–1434.
- [7] X. Peng, X. Jin, B. Gao, Z. Liu, P. K. Chu, *J. Catal.* **2021**, *398*, 54–66.
- [8] X. Hu, B. S. Brunshwig, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8988–8998.
- [9] J. L. Alvarez-Hernandez, A. E. Sopchak, K. L. Bren, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 8061–8069.
- [10] P.-A. Jacques, V. Artero, J. Pécaut, M. Fontecave, *PNAS* **2009**, *106*, 20627–20632.
- [11] V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7238–7266; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7376–7405.
- [12] J. X. Feng, H. Xu, Y. T. Dong, X. F. Lu, Y. X. Tong, G. R. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2960–2964; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 3006–3010.
- [13] C. C. L. McCrory, C. Uyeda, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3164–3170.
- [14] B. Zhang, Y. Zhou, Y. Cao, X. Wang, K. Zhang, J. Tu, L. Ding, *ChemPhysChem* **2022**, *23*, e202100697.
- [15] Z. Liu, X. Zhang, H. Song, Y. Yang, Y. Zheng, B. Gao, J. Fu, P. K. Chu, K. Huo, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 2962–2966.
- [16] L. A. da Silva Ries, H. A. de Brito, F. P. Gasparin, I. L. Muller, *J. Mol. Liq.* **2021**, *325*, 114787.
- [17] F. J. Pérez-Alonso, C. Adán, S. Rojas, M. A. Peña, J. L. G. Fierro, *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 51–61.
- [18] B. Chi, J. Li, X. Yang, Y. Gong, N. Wang, *Int. J. Hydrogen Energy* **2005**, *30*, 29–34.
- [19] S. H. Hong, S. H. Ahn, I. Choi, S. G. Pyo, H.-J. Kim, J. H. Jang, S.-K. Kim, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *307*, 146–152.
- [20] A. Irshad, N. Munichandraiah, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 19746–19755.
- [21] V. V. Kuznetsov, A. A. Kalinkina, T. V. Pshenichkina, V. V. Balabaev, *Russ. J. Electrochem.* **2008**, *44*, 1350–1358.
- [22] V. S. Kublanovsky, Y. S. Yapontseva, *Electrocatalysis* **2014**, *5*, 372–378.
- [23] A. Subramania, A. R. S. Priya, V. S. Muralidharan, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 2843–2847.
- [24] C. Fan, D. L. Piron, P. Paradis, *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 2715–2722.
- [25] A. Döner, R. Solmaz, G. Kardaş, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 7391–7397.
- [26] A. I. Carim, F. H. Saadi, M. P. Soriaga, N. S. Lewis, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 13835–13839.
- [27] E. J. Popczun, C. G. Read, C. W. Roske, N. S. Lewis, R. E. Schaak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5427–5430; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5531–5534.
- [28] P. F. Liu, S. Yang, L. R. Zheng, B. Zhang, H. G. Yang, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 9578–9584.
- [29] H. Jin, J. Wang, D. Su, Z. Wei, Z. Pang, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2688–2694.
- [30] W. Zhang, L. Cui, J. Liu, *J. Alloys Compd.* **2020**, *821*, 153542.
- [31] H. Liang, A. N. Gandhi, D. H. Anjum, X. Wang, U. Schwingenschlögl, H. N. Alshareef, *Nano Lett.* **2016**, *16*, 7718–7725.
- [32] W. Li, X. Gao, X. Wang, D. Xiong, P.-P. Huang, W.-G. Song, X. Bao, L. Liu, *J. Power Sources* **2016**, *330*, 156–166.
- [33] H. Guo, Q. Feng, J. Zhu, J. Xu, Q. Li, S. Liu, K. Xu, C. Zhang, T. Liu, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 3664–3672.
- [34] S. Nakahara, S. Mahajan, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 283.
- [35] T. Cohen-Hyams, W. D. Kaplan, J. Yahalom, *Electrochim. Solid-State Lett.* **2002**, *5*, C75–C78.
- [36] T. Mehmood, B. S. Khan, A. Mukhtar, X. Chen, P. Yi, M. Tan, *Mater. Lett.* **2014**, *130*, 256–258.
- [37] P. T. Sanecki, P. M. Skital, K. Kaczmarski, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 1598–1604.
- [38] P. M. Skital, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2014**, *9*, 2589–2602.
- [39] P. M. Skital, P. T. Sanecki, D. Saletnik, *J. Electroanal. Chem.* **2020**, *878*, 114698.
- [40] P. M. Skital, P. T. Sanecki, K. Kaczmarski, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 5604–5609.
- [41] S. Brunauer, P. H. Emmet, J. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.

Manuscript received: March 4, 2022
Revised manuscript received: April 5, 2022
Accepted manuscript online: April 6, 2022
Version of record online: April 29, 2022

11.3. Elektrolityczne powłoki metaliczne i stopowe jako katalizatory wydzielania wodoru

Aleksandra J. Domańska¹, Piotr M. Skitał²

Elektrolityczne powłoki metaliczne i stopowe jako katalizatory wydzielania wodoru

1. Wprowadzenie

Reakcja wydzielania wodoru (HER, ang. *Hydrogen Evolution Reaction*) to obecnie jedna z najczęściej badanych reakcji elektrochemicznych ze względu na duże zainteresowanie alternatywnymi zasobami energii. W ciągu ostatnich kilku dekad wodór zaczął być uważany za wysoce czyste i odnawialne źródło energii dla paliwa przyszłości [1-4]. Obecnie ponad 95% wodoru jest produkowane z paliw kopalnych, w tym z procesu parowego reformingu gazu ziemnego, reformingu ropy naftowej bądź nafty z procesu rafineryjnego oraz zgazowania węgla [5, 6]. Jednak produkcja wodoru oparta na paliwach kopalnych powoduje masową emisję gazów cieplarnianych, takich jak tlenek węgla(IV) [7]. Tania produkcja ekologicznego wodoru jest kluczowym elementem zrównoważonej gospodarki wodorowej. Elektroliza wody jest najbardziej obiecującą alternatywą do produkcji wodoru na dużą skalę bez wytwarzania szkodliwych pyłów i gazów [8]. Polega na elektrochemicznym rozszczepieniu cząsteczki wody poprzez udział zewnętrznego źródła prądu, na powierzchni katody zachodzi HER natomiast na anodzie przebiega reakcja wydzielania tlenu (OER, ang. *Oxygen Evolution Reaction*).

Rozkład wody odbywa się w środowisku kwaśnym, obojętnym i zasadowym. Reakcja przebiega najkorzystniej w mocnych elektrolitach, takich jak H_2SO_4 i KOH lub $NaOH$ ze względu na wysoką przewodność [9]. Stosowane elektrolizery wymagają bardzo wydajnego i stabilnego elektrokatalizatora. Katalizatory na bazie metali szlachetnych (Pt, Ir, Ru), zostały wykorzystane jako elektrokatalizatory dla HER, jak i OER. Jednakże duże koszty oraz niedobory materiałów uniemożliwiają rozwój urządzeń energetycznych na dużą skalę. Z tych przyczyn elektroliza wody stanowi zaledwie 4% w światowej produkcji wodoru [6, 10]. W ciągu ostatnich kilku lat włożono ogromne wysiłki w syntezę tanich i obfitujących w ziemię katalizatorów opartych na metalach przejściowych, takich jak kobalt i nikiel [11]. Metale te charakteryzują się wysoką istotnością katalityczną dla reakcji wydzielania wodoru co potwierdza wiele prac badawczych [12-15].

Niniejsza praca obejmuje elektrochemiczne osadzanie powłok niklowych (Ni), kobaltowych (Co) oraz powłok stopowych tych metali (Co-Ni), które pozwolą na zwiększenie wydajności wydzielania wodoru na materiałach chromoniklowych. Przedstawiono właściwości elektrokatalityczne wydzielania wodoru w środowisku kwaśnym (0,5M H_2SO_4) i alkalicznym (1M $NaOH$), morfologię powłok przed i po cyklach wydzielania wodoru. Badania te mają na celu wyznaczenie optymalnych parametrów osadzania powłok wspomnianych metali, jak i ich stopów oraz wyselekcjonowanie struktury, która charakteryzuje się największą wydajnością katalityczną wydzielania wodoru.

¹ a.domanska@stud.prz.edu.pl, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Wydział Chemiczny, Szkoła Doktorska Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza, www.szkoladoktorska.prz.edu.pl.

² pskital@prz.edu.pl, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, www.wch.prz.edu.pl.

2. Część doświadczalna

2.1. Elektroosadzanie metali

Przed osadzeniem metali podłoże chromoniklowe 304 przygotowano poprzez elektropolerowanie powierzchni (15 min) w roztworze zawierającym: 185 cm³ stężonego H₂SO₄ cz.d.a. (CHEMPUR), 300 cm³ 85% H₃PO₄, cz.d.a. (CHEMPUR) oraz 15 cm³ wody destylowanej stosując gęstość prądu równą 21 A/dm².

W celu osadzenia metali przygotowano trzy elektrolity, których składy jakościowe i ilościowe przedstawiono w tabeli 1. Wszystkie związki wykazywały czystość do analizy i pochodziły z firmy CHEMPUR.

Tabela 1. Składy jakościowe i ilościowe elektrolitów stosowanych do elektroosadzania powłok metalicznych

Osadzany metal	c_{NiCl_2} [mol/dm ³]	c_{CoCl_2} [mol/dm ³]	$c_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ [mol/dm ³]
Ni	0,06	-	0,50
Co	-	0,06	
Co-Ni	0,06	0,04	

Źródło: opracowanie własne.

Wszystkie próbki osadzano przy użyciu aparatury EPSILON (BASi) z wykorzystaniem techniki chronopotencjometrycznej (CP) w termostатовanym naczyniu (25°C), podłoże chromoniklowe pełniło funkcję elektrody pracującej, jako przeciwelektrody użyto platyny, natomiast nasycona elektroda chlorosrebrowa (Nas.Ag/AgCl) została zastosowana jako elektroda odniesienia. Teoretyczne grubości powłok wynosiły 1,0 oraz 5,0 μm. Gęstość prądu wyznaczano indywidualnie, dla każdego metalu/stopu. Nikiel osadzano stosując 1 A/dm², kobalt 0,3 A/dm², natomiast powłokę stopową Co-Ni przy 0,3 oraz 1 A/dm². Po osadzeniu metali powłoki przemywano wodą destylowaną oraz suszono.

Struktura powłok została zbadana za pomocą mikroskopu optyczno-cyfrowego DSX510i (OLYMPUS).

Powłoka stopowa osadzona przy gęstości prądu równej 0,3 A/dm² została zbadana za pomocą techniki SEM-EDS (Hitachi S-3400) w celu wyznaczenia składu powłoki.

2.2. Wydzielanie wodoru (elektroliza wody)

Na powierzchni otrzymanych powłok wydzielano wodór w dwóch roztworach: 0,5 M H₂SO₄ oraz 1 M NaOH. Dla porównania wydzielanie gazowego wodoru przeprowadzono na elektropolerowanych powierzchniach chromoniklowych, czyli podłożu bez osadzonej powłoki. Po raz kolejny jako aparatury użyto EPSILON (BASi), zastosowano również ten sam termostатовany zestaw (25°C) z identycznym układem elektrod. Przed przystąpieniem do pomiarów elektrolit odtleniano argonem przez 15 minut oraz między seriami przez 3 minuty, natomiast przed kolejnym przebiegiem, czyli przed zmianą wartości szybkości skanowania układ przedmuchiowano argonem przez ok. 20 sekund. Dla każdej powierzchni rejestrowano cykliczne krzywe voltamperometryczne (CV, z ang. *Cyclic Voltammetry*). Przeprowadzono około 6 serii skanowania na próbkę, stosując różne wartości szybkości polaryzacji w następującej kolejności: 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1 oraz 2 V/s. Po zakończeniu rejestracji powłoki płukano w wodzie destylowanej a następnie suszono. Wykonano również zdjęcie mikroskopowe, aby zaobserwować wpływ wydzielania wodoru na zmianę morfologii struktur.

3. Wyniki i ich analiza

3.1. Osadzanie elektrochemiczne

W przypadku niklu podjęto próby osadzania przy wyższej gęstości prądu równej 3 A/dm^2 , niestety powłoki te charakteryzowały się chropowatą strukturą niezwiązaną trwale z podłożem. Osadzając kobalt, najpierw zastosowano gęstość prądu, która sprawdziła się podczas galwanizacji niklu, czyli 1 A/dm^2 , jednakże takie warunki prądowe skutkowały powstawaniem pęknięć na powierzchni powłoki.

Jedną z podstawowych cech powłok elektrolitycznych są ich naprężenia wewnętrzne (*IS*, ang. *Internal Stresses*), które silnie zależą od warunków procesu elektroosadzania. Wyróżnia się naprężenia rozciągające o dodatnich wartościach oraz ściskające o wartościach ujemnych. Na podstawie tabeli 2 zauważyć można, że naprężenia rozciągające są charakterystyczne dla takich metali jak: nikiel, kobalt, żelazo, pallad, złoto. Powstają one podczas łączenia się kilku osadzonych wysepek metalu. Wydzielanie wodoru to proces, który występuje podczas elektroosadzania. Dyfuzja wodoru może przyczynić się do powstawania naprężeń rozciągających. Wzrost naprężeń przy większych gęstościach prądu może wynikać ze zwiększonych defektów w obszarach styku. Teoretycznie cieńsze osady mają większe *IS*, jednak podczas wzrostu filmu naprężenia w obszarze podłoża zmieniają się. Występowanie dużych naprężeń rozciągających w grubszych powłokach może prowadzić do pęknięcia [16].

Tabela 2. Wartości *IS* metali podane w MPa, dla powłok o grubości $10 \mu\text{m}$ osadzanych bez dodatku w temperaturze pokojowej

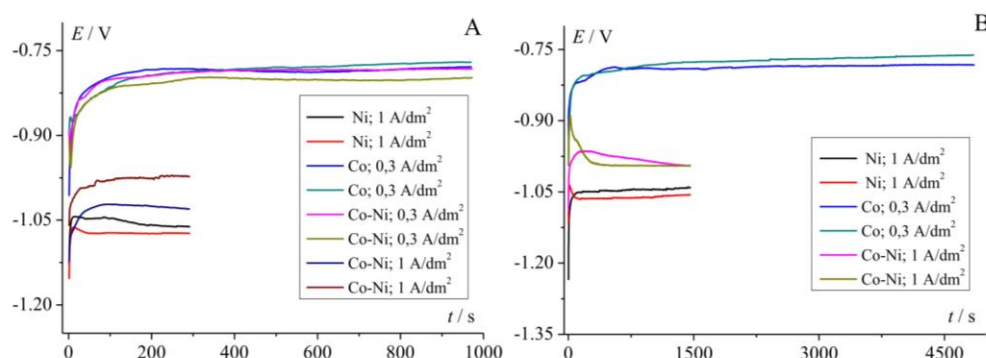
metal	Ni	Co	Fe	Pd	Au	Ag	Zn	Pb	Cd
<i>IS</i> [MPa]	270	400	240	500	160	-60	-20	-5	-5

Źródło: opracowanie własne na podstawie [16].

Powyższe obserwacje oraz większa wartość *IS* dla kobaltu wskazują, że niższe wartości parametrów prądowych osadzania kobaltu (w porównaniu do niklu) sprawdzają się lepiej w budowaniu jego sieci krystalicznej.

3.2. Krzywe chronopotencjometryczne CP

Podczas osadzania powłok metalicznych rejestrowano zmianę potencjału w czasie, krzywe CP przedstawiono na rysunku 1, dla teoretycznych grubości równych odpowiednio $1 \mu\text{m}$ (A) i $5 \mu\text{m}$ (B).



Rysunek 1. Krzywe CP powłok osadzanych przy różnych parametrach prądowych ($0,3$ i $1,0 \text{ A/dm}^2$) o teoretycznych grubościach równych $1 \mu\text{m}$ (A) oraz $5 \mu\text{m}$ (B) [opracowanie własne]

Krzywe CP reprezentujące osadzanie powłoki stopowej Co-Ni przy 0,3 A/dm² pokrywają się z krzywymi osadzania kobaltu, czyli wykazują potencjał osadzania charakterystyczny dla Co. Potwierdza to wcześniejsze wnioski, że mniejsza wartość gęstości prądu sprzyja osadzeniu tego metalu. Analizując potencjał osadzania powłok stopowych w odniesieniu do potencjału osadzania pojedynczych metali wywnioskować można, że powłoka osadzana przy mniejszej wartości gęstości prądu (0,3 A/dm²) w stopie zawiera znaczną część kobaltu, natomiast druga, osadzana przy większej gęstości prądu zawiera więcej niklu.

Osadzenie grubości 5 μm metalu przy zastosowaniu 0,3 A/dm² trwała najdłużej, natomiast najkrótszy proces osadzania zarejestrowano przy 1 μm i wartości gęstości prądu równej 1 A/dm². Potwierdza to, że na skrócenie czasu osadzania, a co za tym idzie zmniejszenie kosztów procesu, wpływa ilość (grubość) osadzonego materiału oraz zwiększenie wartości prądu na powierzchnię osadzanego podłoża. Należy jednak pamiętać o powstawaniu IS oraz granicznej gęstości prądu j_{max} , czyli maksymalnej możliwej do osiągnięcia w układzie, zależność tę opisuje wzór (1). Przekroczenie tej wartości może skutkować zachodzeniem procesów niepożądanych i występowaniu naprężeń własnych.

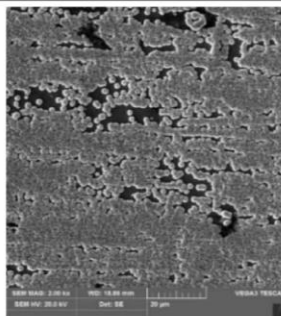
$$j_{max} = \frac{zFDc}{l} \quad (1)$$

gdzie: j_{max} – graniczna gęstość prądu, z – liczba elektronów, które biorą udział w reakcji elektrochemicznej, F – stała Faradaya, D – współczynnik dyfuzji jonu, c – stężenie jonów w elektrolicie, l – grubość warstwy dyfuzyjnej.

Jeden rodzaj powłoki reprezentują dwie krzywe, wynika to z dwukrotnego osadzania tej samej powłoki w celu otrzymania dwóch próbek i rejestracji wydzielania wodoru w dwóch elektrolitach (H₂SO₄ i NaOH).

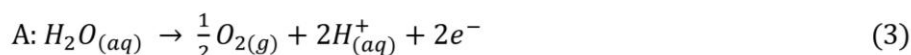
3.3. Analiza SEM-EDS

W kąpeli do osadzania powłoki stopowej zastosowano większe stężenie molowe niklu w porównaniu do kobaltu. Krzywe CP wskazały, że potencjał powłoki stopowej osadzonej przy 1 A/dm² jest zbliżony do potencjału osadzania powłoki niklowej, natomiast potencjał próbki osadzonej z zastosowaniem mniejszej gęstości prądu, która była dobrana do indywidualnego osadzania kobaltu pokrywa się z potencjałem powłoki kobaltowej. Można z tego wywnioskować, że parametry prądowe miały większy wpływ na proces osadzania niż sam skład kąpeli. W związku z powyższym przeprowadzono analizę SEM-EDS w celu wyznaczenia składu powłoki stopowej osadzonej przy 0,3 A/dm². Wyniki wykazały, że powłoka zawiera 75,25% kobaltu oraz 24,75% niklu (Co_{75,25}Ni_{24,75}), co potwierdza przypuszczenia na podstawie analizy krzywych CP. Rysunek 2 przedstawia zdjęcie tej struktury wykonane przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego. Niepełne pokrycie podłoża nie dyskwalifikuje powłoki pod względem właściwości katalitycznych, ponieważ elektrody chromoniklowe są stosowane w elektrolizerach. Materiał ten jest tańszym, ale również mniej wydajnym zamiennikiem elektrod z metali szlachetnych.

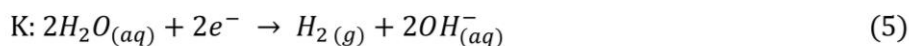
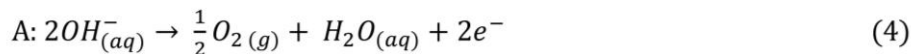
Rysunek 2. Zdjęcie SEM struktury stopowej Co_{75,25}Ni_{24,75} osadzonej w 0,3 A/dm² [opracowanie własne]

3.4. Elektroliza wody

Wydzielanie wodoru prowadzono w środowiskach o różnych wartościach pH, co skutkuje występowaniem odmiennych mechanizmów procesu. W środowisku kwasowym znaczna zawartość jonu H⁺ powoduje powstawanie gazowego wodoru poprzez redukcję tych jonów (2) na powierzchni katody (K), natomiast poprzez utlenianie (3) cząsteczki wody na powierzchni anody (A) powstaje gazowy tlen i jony H⁺, które na powierzchni katody ponownie się redukują.



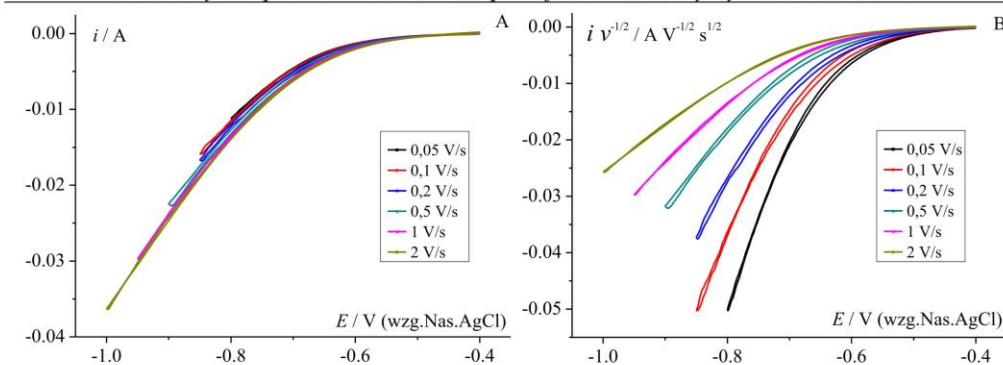
W środowisku alkalicznym, tutaj w roztworze NaOH, jony OH⁻ dyfundują w stronę anody tracąc elektrony (4), natomiast na powierzchni katody zachodzi redukcja (5) cząsteczki wody [17].



Dzięki analizie krzywych CV, porównaniu maksymalnego natężenia prądu i_{max} oraz nadpotencjału η możliwe jest wyznaczenie najlepszej powłoki pod względem elektrokatalizy w procesie wydzielania wodoru. Wyniki wskazują, że większą wydajność wydzielania wodoru można uzyskać w środowisku kwasowym, ponieważ najwyższe wartości i_{max} rejestrowane są w krótszym zakresie skanowania. Dlatego w trakcie wydzielania wodoru w kwasie stosowano potencjał zawracania do maksymalnej wartości równej -1 V, natomiast w środowisku alkalicznym stosowano -1,7 V.

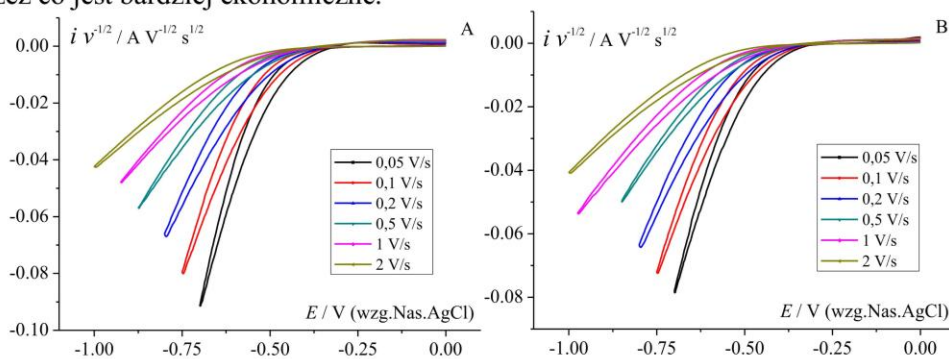
3.4.1. Wydzielanie wodoru w H₂SO₄

Poniżej przedstawiono serie krzywych CV wydzielania wodoru w 0,5 M roztworze H₂SO₄ jako zależność natężenia prądu i w funkcji potencjału E . W przypadku tych zależności zastosowano normalizację w celu umożliwienia porównywania krzywych rejestrowanych z zastosowaniem różnych szybkości polaryzacji. Rysunek 3 to krzywe wydzielania wodoru na podłożu chromoniklowym, czyli powierzchni bez powłoki. Wykres (A) przedstawia serię skanowania w zakresie szybkości polaryzacji od 0,05 do 2 V/s, natomiast wykres (B) uwzględniła opisaną wyżej normalizację.



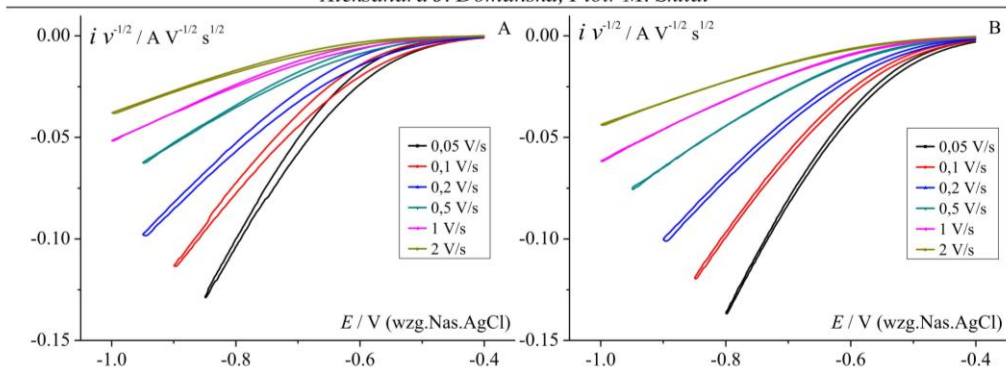
Rysunek 3. Krzywe wydzielania wodoru w środowisku kwasowym na powierzchni chromoniklowej. Wykres (A) przedstawia zależność natężenia prądu i w funkcji potencjału E jako serię w zakresie szybkości polaryzacji od 0,05 do 2 V/s, natomiast wykres (B) przedstawia te zależności z uwzględnieniem normalizacji [opracowanie własne]

Rysunek 4 reprezentuje powłoki nikłowe osadzone przy gęstości prądu równej 1 A/dm^2 o grubościach równych odpowiednio $1 \mu\text{m}$ (A) oraz $5 \mu\text{m}$ (B). W tych przypadkach osiągnięto porównywalną wartość i_{max} , jednak korzystniejsze dla powłoki o grubości $1 \mu\text{m}$. Oznacza to, że w przypadku powłok Ni, ze względu na wydajność katalityczną wydzielania wodoru, lepszym rozwiązaniem jest zastosowanie cieńszej powłoki, ponieważ jej osadzenie jest krótsze, wymaga mniejszego zapotrzebowania energetycznego, przez co jest bardziej ekonomiczne.



Rysunek 4. Znormalizowane krzywe wydzielania wodoru w środowisku kwasowym na powłokach nikłowych osadzonych przy gęstości prądu równej 1 A/dm^2 o grubości $1 \mu\text{m}$ (A) oraz $5 \mu\text{m}$ (B) [opracowanie własne]

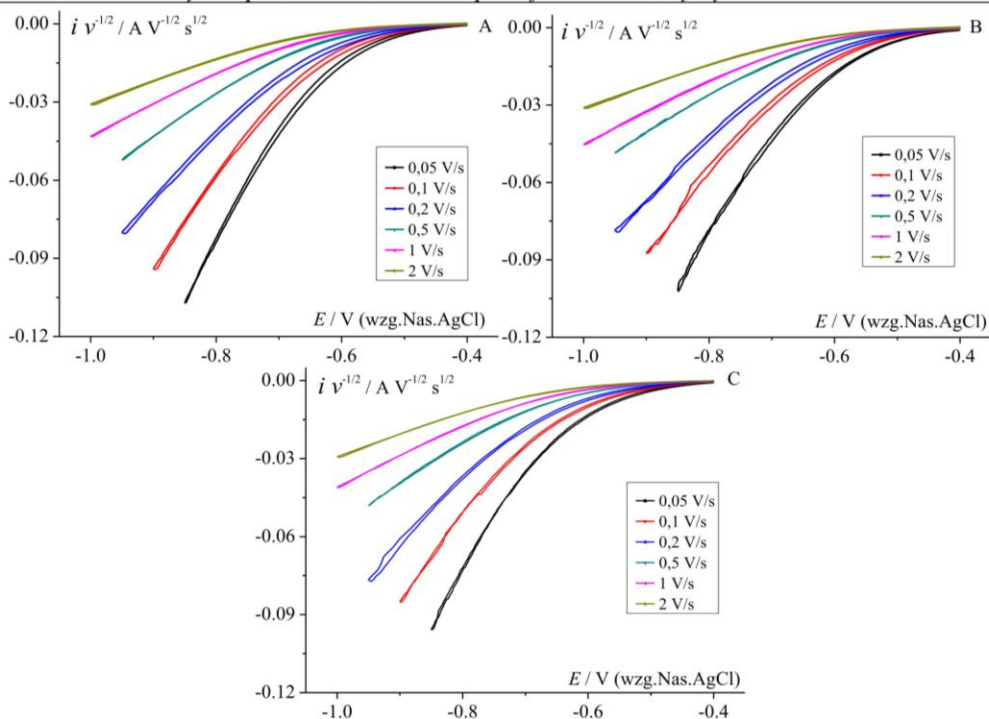
Na rysunku 5 zaprezentowano wyniki dla powłok kobaltowych osadzonych przy gęstości prądu równej $0,3 \text{ A/dm}^2$ o grubości $1 \mu\text{m}$ (A) oraz $5 \mu\text{m}$ (B). Podczas wydzielania wodoru na grubszej powłoce zarejestrowano większy prąd maksymalny. Różnica jest jednak zbyt mała, aby móc wprost stwierdzić, że ta powłoka jest lepszym rozwiązaniem. Należy jednak zwrócić uwagę na wartość potencjału. Dla powłoki o grubości $5 \mu\text{m}$ maksymalną wartość natężenia prądu zarejestrowano wcześniej, czyli przy większej wartości potencjału.



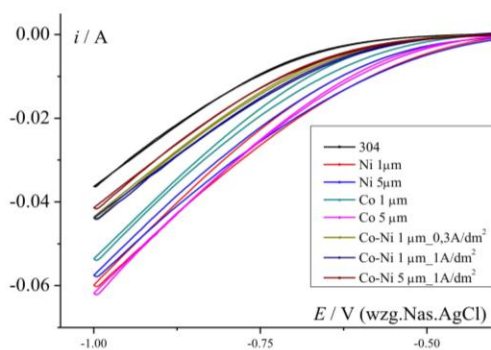
Rysunek 5. Znormalizowane krzywe wydzielania wodoru w środowisku kwasowym na powłokach kobaltowych osadzanych przy gęstości prądu równej 1 A/dm^2 o grubości $1 \mu\text{m}$ (A) oraz $5 \mu\text{m}$ (B) [opracowanie własne]

Wydzielanie wodoru na stopie kobaltowo-niklowym rejestrowano dla trzech wariantów powłok, różniących się parametrami osadzania. Krzywe wydzielania wodoru przedstawiono na rysunku 6. Wyniki dla powłok o grubości $1 \mu\text{m}$ reprezentują wykresy (A) oraz (B), natomiast powłoka $5 \mu\text{m}$ to wykres (C). Próbkę osadzaną przy gęstości prądu równej $0,3 \text{ A/dm}^2$ to wykres (A), z kolei wykresy (B) i (C) przedstawiają powłoki osadzone przy gęstości prądu równej 1 A/dm^2 . Analizując krzywe zauważono, że gęstość prądu w przypadku cieńszych powłok nie ma istotnego wpływu na zarejestrowany prąd maksymalny. Ponadto powłoka o większej grubości wykazuje mniejszy prąd w porównaniu do pozostałych powłok stopowych. Na podstawie tych obserwacji stwierdzono, że można uzyskać taką samą wydajność stosując większą gęstość prądu i mniejszą porcję osadzanego materiału stopowego.

Na rysunku 7 zaprezentowano zestawienie wszystkich powłok, na których wydzielano wodór w kwasie z szybkością skanowania 2 V/s . W środowisku kwasowym powłoki kobaltowe pozwalają na osiągnięcie najwyższego prądu maksymalnego, ponadto powłoka o grubości $5 \mu\text{m}$ (różowa linia) wykazuje niski nadpotencjał. Mogłoby się wydawać, że powłoka niklowa o grubości $5 \mu\text{m}$ wykazuje najmniejszy nadpotencjał (linia niebieska), należy jednak zwrócić uwagę, że jest to powrót skanowania. Pod względem niskiego nadpotencjału odznaczają się również powłoki niklowe, jednak wykazują one nieco mniejsze wartości natężenia prądu. Powłoki Co osadzone były przy gęstości prądu równej $0,3 \text{ A/dm}^2$ co już znacznie wydłuża czas osadzania, biorąc jeszcze pod uwagę większą grubość równą $5 \mu\text{m}$ proces galwanizacji jest dłuższy. Należy jednak zaznaczyć, że w procesach elektrochemicznych, gdzie stosowane są duże wartości parametrów prądowych i agresywne środowisko, ważną rolę pełnią wytrzymałość i odporność materiałów.



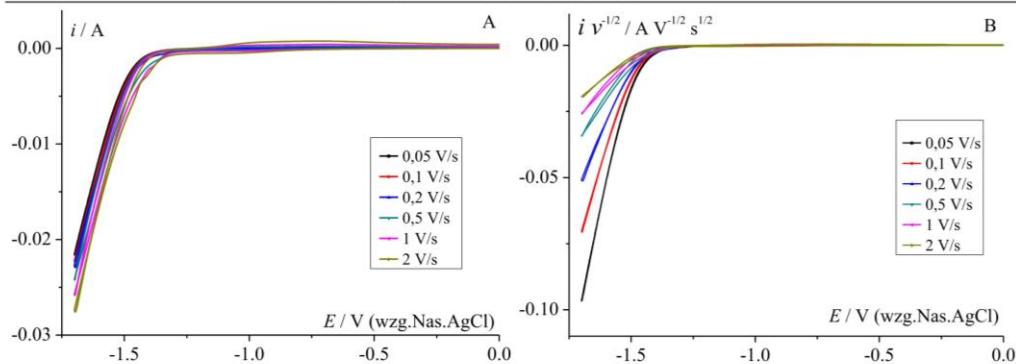
Rysunek 6. Znormalizowane krzywe wydzielania wodoru w środowisku kwasowym na powłokach stopowych o grubości 1 μm (A) i (B) oraz 5 μm (C), osadzonych przy gęstości prądu równej 0,3 A/dm^2 (A) oraz 1 A/dm^2 (B) i (C) [opracowanie własne]



Rysunek 7. Zestawienie krzywych wydzielania wodoru w 0,5 $\text{M H}_2\text{SO}_4$ na powłokach niklowych, kobaltowych i stopowych podczas szybkości skanowania równej 2 V/s [opracowanie własne]

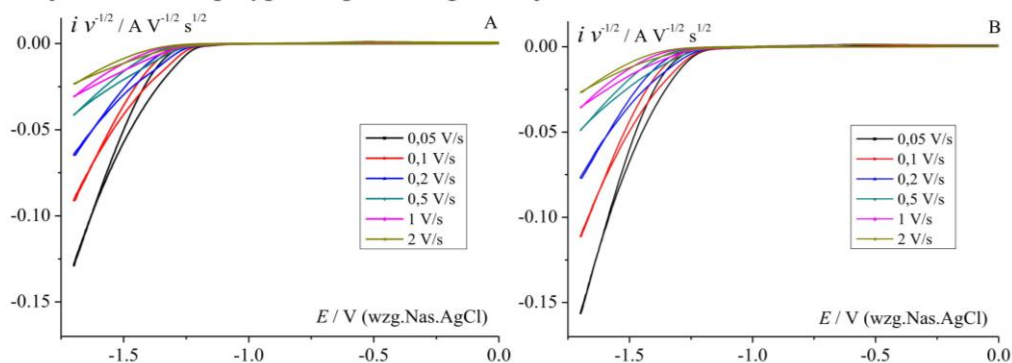
3.4.2. Wydzielanie wodoru w NaOH

W przypadku serii CV wydzielania wodoru w elektrolicie alkalicznym, również zastosowano tę samą normalizację, dzięki której możliwa jest analiza krzywych rejestrowanych z różną szybkością polaryzacji. Rysunek 8 przedstawia krzywe wydzielania wodoru na podłożu chromoniklowym. Wykres (A) reprezentuje serię w zakresie szybkości polaryzacji od 0,05 do 2 V/s , natomiast wykres (B) uwzględnia opisaną wyżej normalizację.



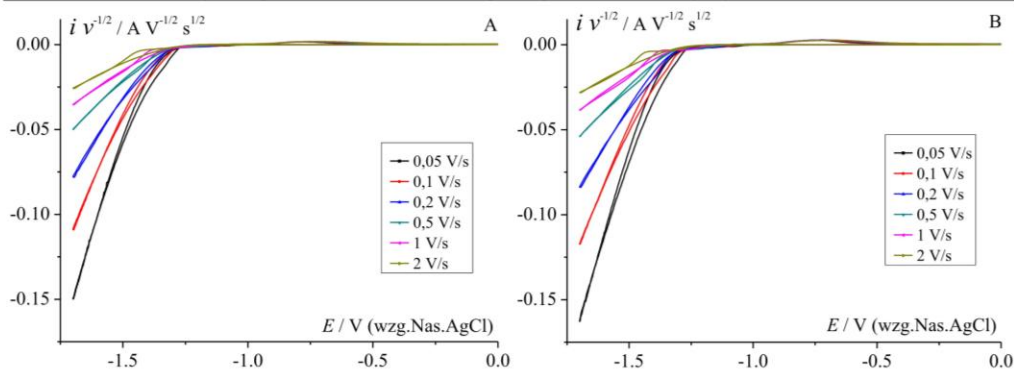
Rysunek 8. Krzywe wydzielania wodoru w środowisku alkalicznym na powierzchni chromoniklowej. Wykres (A) przedstawia zależność natężenia prądu i w funkcji potencjału E jako serię w zakresie szybkości polaryzacji od 0,05 do 2 V/s, natomiast wykres (B) przedstawia te zależności z uwzględnieniem normalizacji [opracowanie własne]

Na rysunku 9 przedstawiono wydzielanie wodoru na powłokach niklowych o grubości 1 i 5 μm odpowiednio na wykresach (A) oraz (B). Zdecydowanie wyższy i_{max} zarejestrowano w przypadku powłoki grubszej.



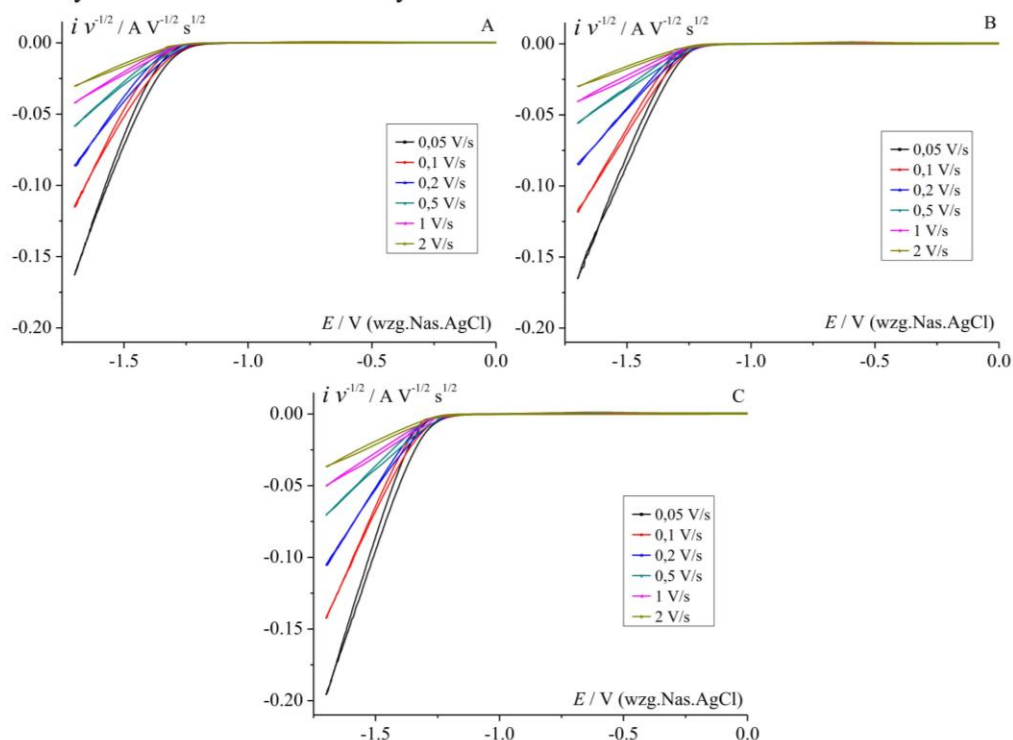
Rysunek 9. Znormalizowane krzywe wydzielania wodoru w środowisku alkalicznym na powłokach niklowych osadzanych przy gęstości prądu równej 1 A/dm^2 o grubości 1 μm (A) oraz 5 μm (B) [opracowanie własne]

W przypadku powłok kobaltowych, których krzywe przedstawiono na rysunku 10, również powłoka grubsza wykazuje lepsze właściwości katalityczne.



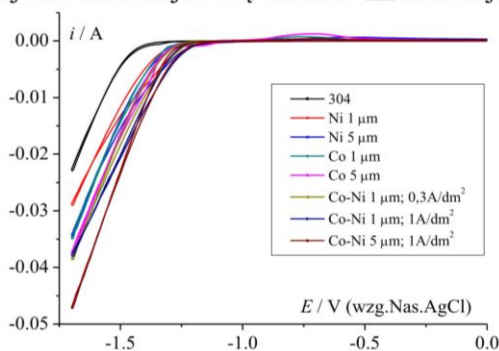
Rysunek 10. Znormalizowane krzywe wydzielenia wodoru w środowisku alkalicznym na powłokach kobaltowych osadzanych przy gęstości prądu równej $0,3 \text{ A/dm}^2$ o grubości $1 \mu\text{m}$ (A) oraz $5 \mu\text{m}$ (B) [opracowanie własne]

Wydzielenie wodoru w NaOH na powłokach stopowych zostało przeprowadzone z wykorzystaniem trzech powłok osadzanych z zastosowaniem różnych parametrów. Krzywe wydzielenia H_2 przedstawiono na rysunku 11. Różnica między powłokami o grubości $1 \mu\text{m}$ osadzanych przy $0,3$ oraz 1 A/dm^2 jest niewielka, oznacza to, że można stosować osadzanie przy większej gęstości prądu oszczędzając czas. Próbką charakteryzującą się grubszą powłoką wykazała największe i_{max} w zestawieniu wszystkich próbek badanych w środowisku alkalicznym.



Rysunek 11. Znormalizowane krzywe wydzielenia wodoru w środowisku alkalicznym na powłokach stopowych o grubości $1 \mu\text{m}$ (A) i (B) oraz $5 \mu\text{m}$ (C), osadzanych przy gęstości prądu równej $0,3 \text{ A/dm}^2$ (A) oraz 1 A/dm^2 (B) i (C) [opracowanie własne]

Krzywe wydzielania wodoru w 1 M NaOH zarejestrowane dla wszystkich próbek przy szybkości polaryzacji 0,2 V/s przedstawia rysunek 12. Najlepiej pod względem prądowym, jak i potencjałowym sprawdzają się powłoki stopowe, a przede wszystkim powłoka o grubości 5 μm osadzana przy gęstości prądu 1 A/dm². Oznacza to, że wydzielanie wodoru rozpoczyna się najwcześniej i w sposób najbardziej wydajny. Powłoki kobaltowe wykazują lepsze właściwości katalityczne w porównaniu do powłok niklowych. Natomiast w tych warunkach chromonikiel znacznie odbiega wydajnością, gdyż dla tego materiału zarejestrowano najniższą wartość i_{max} oraz najwyższy nadpotencjał.



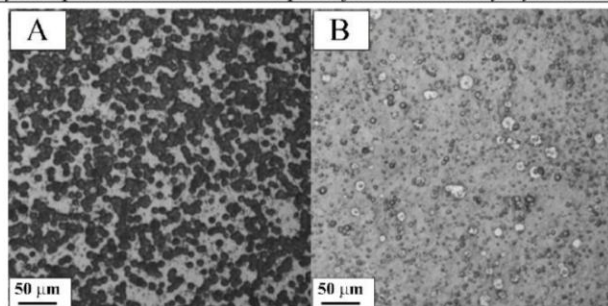
Rysunek 12. Zestawienie krzywych wydzielania wodoru w 1 M NaOH na powłokach niklowych, kobaltowych i stopowych podczas szybkości skanowania równej 0,2 V/s [opracowanie własne]

3.5. Porównanie morfologii przed i po wydzielaniu wodoru

W celu zbadania wpływu parametrów osadzania na morfologii otrzymywanych struktur wykonano zdjęcia za pomocą mikroskopu optyczno-cyfrowego. Ponowne wykonanie zdjęć po rejestracji krzywych wydzielania wodoru, pozwoliło na zweryfikowanie czy powłoka o najlepszych właściwościach katalitycznych sprawdza się pod względem wytrzymałości. Zdjęcia wykonano z wykorzystaniem techniki jasnego pola (BF, ang. *Bright Field*) oraz powiększenia 693x.

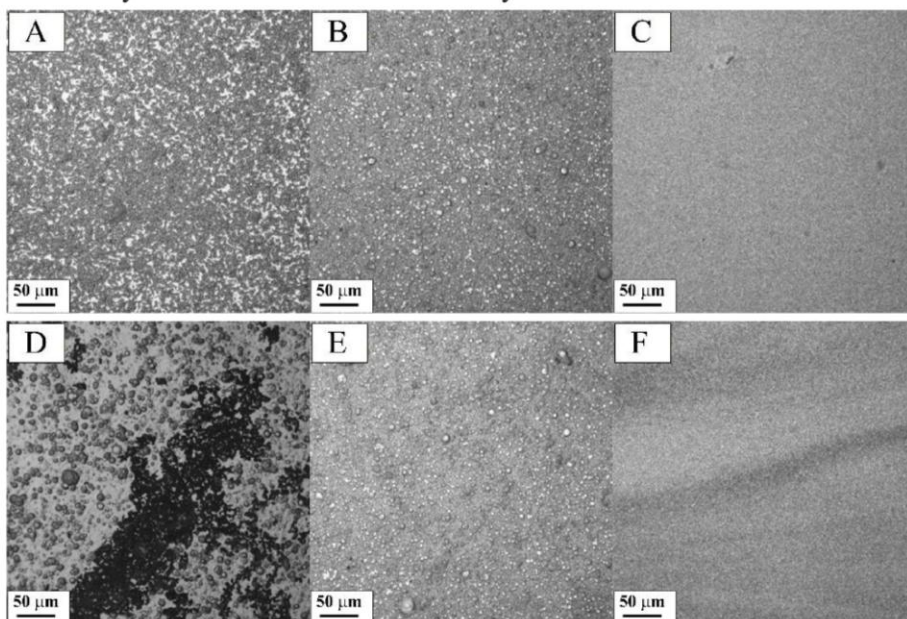
3.5.1. Powłoki stosowane do elektrolizy w środowisku kwasowym

Na podstawie analizy krzywych wydzielania wodoru w środowisku kwasowym jako najlepszą wskazano powłokę kobaltową o grubości 5 μm . Rysunek 13 reprezentuje wspomnianą strukturę przed (A) oraz po (B) wydzielaniu wodoru. Zauważyć można, że teoretyczna grubość równa 5 μm nie zapewniła pełnego pokrycia podłoża. Po wydzielaniu wodoru zaobserwowano wyraźny ubytek powłoki kobaltowej. Zróżnicowanie struktury mogło powodować zwiększenie powierzchni wydzielania gazu, co wyjaśnia zarejestrowany najwyższy prąd maksymalny. Niestety brak jednolitej struktury i gruboziarnistość wpłynęły na niską wytrzymałość powłoki. Powłoka kobaltowa, mimo że wykazała duże właściwości katalityczne w środowisku kwasu okazała się mało trwała i uległa zniszczeniu.



Rysunek 13. Struktura powłoki kobaltowej o grubości 5 µm osadzonej przy gęstości prądu równej 0,3 A/dm² przed (A) oraz po wydzieleniu wodoru (B) w środowisku kwasowym [opracowanie własne]

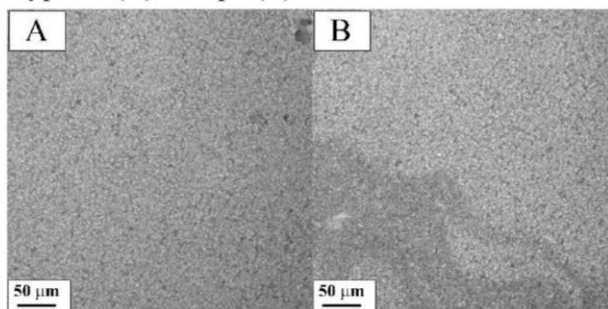
W środowisku kwasowym powłoki stopowe charakteryzowały się gorszymi wynikami pod względem właściwości katalitycznych, jednakże należy zwrócić uwagę na ich wytrzymałość. Rysunek 14 przedstawia powłoki kobaltowe o grubości 1 µm (A, B, D, E) oraz 5 µm (C, F) osadzanych przy gęstości prądu 0,3 A/dm² (A, D) oraz 1 A/dm² (B, C, E, F) odpowiednio przed procesem wydzielenia wodoru (A-C) oraz po nim (D-F). Porównanie struktury na obrazach (A) i (D) pozwala stwierdzić, że podczas wydzielenia wodoru część powłoki oderwała się od podłoża i wyraźnie ściemniała. Natomiast powłoka o tej samej teoretycznej grubości osadzana przy większej gęstości prądu (B) po elektrolizie (E) nie zmieniła się, dlatego w tym przypadku lepiej zastosować powłokę osadzaną krócej. Powłoka najgrubsza (C) wykazywała najlepsze pokrycie podłoża, a po przeprowadzeniu serii wydzielenia wodoru nie zaobserwowano ubytków. Struktury stopowe osadzone przy gęstości 1 A/dm² charakteryzują się dużą wytrzymałością podczas elektrolizy wodoru w środowisku kwasowym.



Rysunek 14. Struktury powłok stopowych o grubości 1 µm (A, B, D, E) oraz 5 µm (C, F) osadzanych przy gęstości prądu 0,3 A/dm² (A, D) oraz 1 A/dm² (B, C, E, F) odpowiednio przed (A-C) oraz po (D-F) wydzieleniu wodoru w środowisku kwasowym [opracowanie własne]

3.5.2. Powłoki stosowane do elektrolizy w środowisku alkalicznym

W przypadku środowiska alkalicznego powłoki stopowe sprawdziły się najlepiej pod względem wydajności prądowej, a przede wszystkim powłoka o grubości 5 μm . Na podstawie zdjęć stwierdzono, że struktura po przeprowadzeniu kilku serii wydzielania wodoru nie uległa zmianie. Należy pamiętać, że środowisko alkaliczne jest łagodniejsze w stosunku do kwasowego, dlatego nie zaobserwowano zmian w strukturze. Rysunek 15 przedstawia powłokę przed (A) oraz po (B) elektrolizie.



Rysunek 15. Struktura powłoki stopowej o grubości 5 μm osadzonej przy gęstości prądu równej 1 A/dm^2 przed (A) oraz po wydzielaniu wodoru (B) w środowisku alkalicznym [opracowanie własne]

4. Podsumowanie

Na podstawie osadzania niklu i kobaltu z zastosowaniem różnych parametrów określono wartość gęstości prądu, która pozwala na uzyskanie powłok trwale związanych z chromoniklowym podłożem.

Analiza SEM-EDS powłoki stopowej wykazującej podobieństwo do kobaltu pod względem potencjału osadzania pozwoliła na określenie jej składu i potwierdzenie znacznego udziału Co w porcji osadzonego materiału.

Elektrolizę przeprowadzono w dwóch roztworach, różniących się warunkami pH oraz mechanizmem wydzielania wodoru. Zastosowanie osadzonych struktur jako elektrokatalizatory oraz rejestracja krzywych CV pozwoliła na określenie, który z metali lub stop sprawdzi się najlepiej pod względem wydajności prądowej procesu. Wszystkie powłoki wykazywały większą wydajność niż materiał ze stali chromoniklowej 304. Na tej podstawie stwierdzono, że powłoka kobaltowa o grubości 5 μm wykazuje największą wydajność w środowisku kwasowym, natomiast powłoka stopowa o tej samej grubości w środowisku alkalicznym.

Porównanie zdjęć wykonanych za pomocą mikroskopu optyczno-cyfrowego pozwoliło na określenie wytrzymałości powłok w środowisku elektrolizy. Powłoki stopowe wykazują najlepszą wytrzymałość, co jest szczególnie istotnym wynikiem dla procesów wykorzystujących mocne kwasy jako elektrolity.

Literatura

1. Öberg S., Odenberger M., Johnsson F., *Exploring the competitiveness of hydrogen-fueled gas turbines in future Energy systems*, International Journal of Hydrogen Energy, 47, 2022, s. 624-644.
2. Bahadoran A., Liu Q., Ramakrishna S., Sadeghi B., De Castro M.M., Cavaliere P.D., *Hydrogen Production as a Clean Energy Carrier through Heterojunction Semiconductors for Environmental Remediation*, Energies, 15, 2022, s. 3222.
3. Walter V., Göransson L., Taljegard M., Öberg S., Odenberger M., *Low-cost hydrogen in the future European electricity system – Enabled by flexibility in time and space*, Applied Energy, 330, 2023, 120315.
4. Hren R., Vujanović A., Van Fan Y., Klemeš J.J., Krajnc D., Čuček L., *Hydrogen production, storage and transport for renewable energy and chemicals: An environmental footprint assessment*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 173, 2023, 113113.
5. Riera J.A., Lima R.M., Knio O.M., *A review of hydrogen production and supply chain modeling and optimization*, International Journal of Hydrogen Energy, 48, 2023, s. 13731-13755.
6. Shiva Kumar S., Lim H., *An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production*, Energy Reports, 8, 2022, s. 13793-13813.
7. Chmielniak T., *Wodór w energetyce*, ACADEMIA – magazyn Polskiej Akademii Nauk, 1, 2021, s. 72-78.
8. Guan J., Bai X., Tang T., *Recent progress and prospect of carbon-free single-site catalysts for the hydrogen and oxygen evolution reactions*, Nano Research, 15, 2022, s. 818-837.
9. Bepalko S., Mizeraczyk J., *Overview of the Hydrogen Production by Plasma-Driven Solution Electrolysis*, Energies, 15, 2022, 7508.
10. Gomez Vidales A., Choi K., Omanovic S., *Nickel-cobalt-oxide cathodes for hydrogen production by water electrolysis in acidic and alkaline media*, International Journal of Hydrogen Energy, 43, 2018, s. 12917-12928.
11. Zhao Z., Wu H., He H., Xu X. Jin Y., *A High-Performance Binary Ni-Co Hydroxide-based Water Oxidation Electrode with Three-Dimensional Coaxial Nanotube Array Structure*, Advanced Functional Materials, 24, 2014, s. 4698-4705.
12. Skitał P.M., Domańska A.J., *Modeling of the Simultaneous Hydrogen Evolution and Cobalt Electrodeposition*, ChemPhysChem, 23, 2022, e202200148.
13. Wu G., Li n., Zhou D., Mitsuo K., *Electrodeposited Co-Ni-Al₂O₃ composite coatings*, Surface and Coatings Technology, 176, 2004, s. 157-164.
14. Grdeń M., Jerkiewicz G., *Influence of Surface Treatment on the Kinetics of the Hydrogen Evolution Reaction on Bulk and Porous Nickel Materials*, Electrocatalysis, 10, 2019, s. 173-183.
15. Mitov M., Chorbadzhiyska E., Rashkov R., Hubenova Y., *Novel nanostructured electrocatalysts for hydrogen evolution reaction in neutral and weak acidic solutions*, International Journal of Hydrogen Energy, 37, 2012, s. 16522-16526.
16. Gamburg Y.D., Zangari G., *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*, Springer Science+Business Media, USA 2011, s. 355-357.
17. Mohanty B., Bhanja P., Jena B.K., *An overview on advances in design and development of materials for electrochemical generation of hydrogen and oxygen*, Materials Today Energy, 23, 2022, 100902.

Elektrolityczne powłoki metaliczne oraz stopowe jako katalizatory wydzielania wodoru

Streszczenie

Elektroliza wody jest alternatywą dla innych, mniej ekologicznych metod otrzymywania wodoru. Ograniczenie kosztów tego procesu pozwoli na zwiększenie udziału elektrolitycznego wodoru w światowej produkcji. Celem przeprowadzonych badań było chronopotencjometryczne osadzanie powłok niklowych, kobaltowych oraz stopowych Co-Ni o grubościach równych 1 oraz 5 μm na podłożu chromoniklowym (304). Ze względu na różne właściwości mechaniczne każdy materiał osadzano z indywidualnie dobranymi parametrami prądowymi. Powłoki te zostały wykorzystane jako katody w procesie wydzielania wodoru w środowisku kwasowym (0,5 M H_2SO_4) oraz alkalicznym (1 M NaOH). Wykorzystując różne wartości szybkości polaryzacji (0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2 V/s) zarejestrowano cykliczne krzywe voltamperometryczne jako zależności natężenia prądu w funkcji potencjału. Analiza krzywych oraz porównanie natężenia prądu i nadpotencjału pozwoliły na wyselekcjonowanie powłok, które sprawdziły się najlepiej jako elektrokatalizatory wydzielania wodoru w warunkach elektrolizy. Z zastosowaniem mikroskopu optyczno-cyfrowego przedstawiono strukturę powłok przed i po elektrolizie, co pozwoliło na określenie ich właściwości wytrzymałościowych.

Słowa kluczowe: elektroliza wody, wydzielanie wodoru, elektroosadzanie powłok, kobalt, nikiel

Electrolytic metallic and alloy coatings as catalysts for hydrogen evolution

Abstract



Water electrolysis is an alternative to other, less environmentally friendly methods of obtaining hydrogen. Reducing the cost of this process will help increase the share of electrolytic hydrogen in global production. The purpose of the study was the chronopotentiometric deposition of nickel, cobalt and Co-Ni alloy coatings with thicknesses equal to 1 and 5 μm on a chromonickel (304) substrate. Due to the different mechanical properties, each material was deposited with individually selected current parameters. The coatings were used as cathodes for hydrogen evolution in acidic (0.5 M H_2SO_4) and alkaline (1 M NaOH) environments. Using different values of polarization rates (0.05; 0.1; 0.2; 0.5; 1; 2 V/s), cyclic voltammetric curves were recorded as the dependence of current intensity as a function of potential. Analysis of the curves and comparison of current intensity and overpotential made it possible to select the coatings that performed best as electrocatalysts for hydrogen evolution under electrolysis conditions. Using an optical-digital microscope, the structures of the coatings before and after electrolysis were presented, which made it possible to determine their strength properties.

Keywords: water electrolysis, hydrogen evolution, electrodeposition of coatings, cobalt, nickel

11.4. Mathematical modeling of the hydrogen evolution process on nickel, cobalt, and Co-Ni alloy coatings in acidic and alkaline environments

Chemical and Process Engineering: New Frontiers, 2025, 46(1), e82
DOI: 10.24425/cpe.2025.153667

Mathematical modeling of the hydrogen evolution process on nickel, cobalt, and Co–Ni alloy coatings in acidic and alkaline environments

Aleksandra J. Domańska¹ , Piotr M. Skitał^{2*} 

¹ Doctoral School of the Rzeszów University of Technology, 35-959 Rzeszów, Poland

² Rzeszów University of Technology, Faculty of Chemistry, 35-959 Rzeszów, Poland

* Corresponding author, e-mail:
pskital@prz.edu.pl

Article info:

Received: 18 September 2024

Revised: 18 November 2024

Accepted: 12 December 2024

Abstract

The content of this study discusses the kinetic issues of hydrogen evolution on metallic surfaces. For this purpose, the electrochemical deposition of Ni, Co, and Co–Ni alloy coatings from chloride baths on chromium-nickel steel (304) substrates was conducted. The deposited materials were then used as the cathode for electrolytic hydrogen evolution. Due to differences in electrochemical reaction mechanisms, the studies were carried out in acidic (0.5 M H₂SO₄) and alkaline (1 M NaOH) environments. Using different polarization rates (0.05; 0.1; 0.2; 0.5; 1; 2 V/s), cyclic voltammetry (CV) curves were recorded, showing the current intensity as a function of potential. Based on the experimental H₂ evolution curves and the ESTYM_PDE program, a mathematical model was developed to determine the parameters of the hydrogen evolution reaction (HER) on the metal and alloy coatings.

Keywords

hydrogen evolution reaction, water splitting, electrolysis, alloy Co–Ni

1. INTRODUCTION

The hydrogen evolution reaction (HER) is currently one of the most thoroughly studied electrochemical reactions due to the great interest in hydrogen as an energy carrier. Green hydrogen, obtained by electrolysis, can meet the growing demand for energy (Khan et al., 2023; Chmielniak, 2021). The planned development of the hydrogen economy includes green and potentially blue hydrogen. The former is a gas produced in an environmentally friendly manner, i.e., through electrolysis powered by renewable energy sources (RES) (Yu et al., 2024). The latter, blue hydrogen, is a variant of grey hydrogen, which is produced from fossil fuels. However, in the case of blue hydrogen, carbon capture, utilization, and storage (CCUS) is employed to manage the by-product carbon dioxide (IRENA, 2019). Currently, over 95% of hydrogen is produced from fossil fuels (Komorowska et al., 2023), including steam methane reforming, petroleum reforming, and coal gasification (Riera et al., 2023; Shiva Kumar and Lim, 2022). Cost-effective production of green hydrogen is a crucial element of a sustainable hydrogen economy (Hota et al., 2023; Lohmann-Richters et al., 2021).

Water electrolysis involves the electrochemical splitting of water molecules through the application of an external electric current (Daoudi and Bounahmidi, 2023). The decomposition of water can occur in acidic, neutral, and alkaline environments. The reaction proceeds most favorably with strong electrolytes (H₂SO₄, KOH, NaOH) due to their high conductivity (Bespalko and Mizeraczyk, 2022). The electrochemical

system comprises two electrodes: the hydrogen evolution reaction (HER) occurs at the cathode surface, while the oxygen evolution reaction (OER) takes place at the anode. The electrolyzer equipped with noble metal electrocatalyst such as Pt, Pd, Ir, and Ru enhances the efficiency of hydrogen evolution reaction (Raveendran et al., 2023). However, the high costs and material shortages hinder the large-scale development of energy devices (Li et al., 2023). Transition metals such as nickel and cobalt exhibit electrocatalytic properties for both hydrogen (Chun and Chun, 2024) and oxygen (Krivina et al., 2022) evolution reactions. Nickel alloys can absorb amounts of hydrogen into their structure and subsequently desorb it, which is useful not only for the evolution process but also for hydrogen storage (Baraniak et al., 2024). Enhancing ion adsorption is particularly important in alkaline environments where hydrogen ion concentration is low (Goyal and Koper, 2021). Current literature indicates that modifying the composition or structure of materials based on these metals gives satisfactory results. Li et al. (2022) conducted a finite element method simulation, finding that the electric field of nickel nanoparticles increases ion adsorption, facilitating kinetics and mass transfer on the electrodes. Previous work (Skitał and Domańska, 2022) involving the investigation, parameter determination, and mathematical modeling of the hydrogen evolution process with simultaneous cobalt deposition confirmed the catalytic effect of Co on HER. Gupta et al. (2023), in their review paper, attribute the exceptional catalytic activity of cobalt to its partially filled d orbital. In addition, structural defects, such as vacancies located in the cobalt crystal lattice, make these sites even more catalytically active.



© 2025. The Author(s). This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC-BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

1 of 8

Dymerska et al. (2020) demonstrated that Ni and Co particles as additives enhance the efficiency of the electrocatalyst by providing a large number of active sites.

This study involves the electrochemical deposition of nickel (Ni), cobalt (Co), and their alloy (Co–Ni) coatings to enhance the efficiency of the hydrogen evolution reaction (HER) on chromium-nickel materials. Due to the presence of different electrolysis mechanisms, the electrocatalytic properties for hydrogen evolution in both acidic and alkaline environments are presented. The establishment of a mathematical model for the hydrogen evolution process on electrodeposited coatings allows for the verification of surfaces in terms of process electrocatalysis. Furthermore, it enables the utilization of existing knowledge and relationships to design new and improved solutions that increase and develop the hydrogen economy.

2. EXPERIMENTAL PART AND NUMERICAL PROCEDURES

2.1. Electrodeposition of coatings

The surface of the chromium-nickel substrate (304) was electropolished for 15 minutes using a current density j of 21 A/dm². The solution used consisted of: 0.3 dm³ of 85% H₃PO₄, analytical grade (CHEMPUR), 0.185 dm³ of concentrated H₂SO₄, analytical grade (CHEMPUR) and 0.015 dm³ of distilled water.

The coatings were deposited using three chloride baths, the compositions and current parameters of which are presented in Table 1. The compounds used were sourced from CHEMPUR and demonstrated analytical purity levels. The deposited chromium-nickel ($d = 4$ mm), platinum electrode, and saturated silver chloride electrode (Ag/AgCl) served as the working electrode, counter electrode, and reference electrode, respectively. The samples were deposited in a thermostated electrolyzer (25 °C) using the chronopotentiometric (CP) technique with EPSILON (BASi) equipment.

Table 1. Current parameters of electrodeposition, electrolyte composition, and theoretical coating thicknesses.

Coating designation	Electrolyte composition	Current density, j [mA/cm ²]	Theoretical thicknesses, s [μm]
Ni	0.06 M NiCl ₂	10	1 and 5
	0.5 M H ₃ BO ₃		
Co	0.06 M CoCl ₂	3	
	0.5 M H ₃ BO ₃		
Co–Ni	0.06 M NiCl ₂	3 and 10	1
	0.04 M CoCl ₂		
	0.5 M H ₃ BO ₃	10	5

Based on the theoretical coating thicknesses of 1 and 5 μm, the value of the electric charge required to flow through the system to deposit the amount of material corresponding to the assumed thickness was calculated.

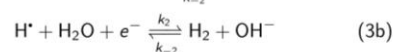
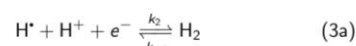
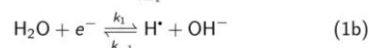
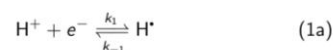
2.2. Hydrogen evolution

The electrodeposited coatings served as the cathode during the electrolytic hydrogen evolution. The process was conducted in two environments: acidic (using 0.5 M H₂SO₄) and alkaline (using 1 M NaOH). The EPSILON (BASi) equipment and the same thermostated setup (25 °C) with an identical electrode arrangement were used again. The potential values were then converted relative to the standard hydrogen electrode (SHE). Cyclic voltammetry (CV) curves were recorded for each surface. Six scanning series were conducted for each sample, using different scan rates v in the following order: 0.05; 0.1; 0.2; 0.5; 1; and 2 V/s. Before starting the measurements, the electrolyte was deaerated with argon for 15 minutes, and for 3 minutes between series. Before each subsequent scan, i.e., before changing the scan rate, the system was deaerated for 20 seconds. Depending on the reaction environment, different reversal potentials were used for the studies. In sulfuric acid, gaseous hydrogen desorption occurred faster at lower scan rates, disrupting the measurement; hence, individual reversal potentials were set for each surface. In NaOH, a constant value of –1.501 V was used for all coatings and scan rates.

2.3. Mathematical modeling

Electrochemical calculations were conducted using the ES-TYM_PDE software. This program solves and estimates parameters of one-dimensional mass and heat transfer coupled with chemical and electrochemical reactions based on partial differential equations (PDE). Bard et al. (2022) have thoroughly described the diffusion PDE based on Fick's second law, along with boundary conditions defining the concentration dependence over time. The presented model accounts for HER without oxidation reactions.

The mathematical model of the process accounts for the catalytic effect of hydrogen evolution by relating (conditioning) the hydrogen evolution rate as a function of the type and thickness of the layer deposited on the electrode. The model describes the following set of electrochemical and chemical reactions:



The mass balance of the individual chemical compounds is described by a set of Equations (4)–(6) for a planar electrode:

$$\frac{\partial c_{H^+}}{\partial t} = D_{H^+} \frac{\partial^2 c_{H^+}}{\partial x^2} \quad (4a)$$

$$\frac{\partial c_{H_2O}}{\partial t} = D_{H_2O} \frac{\partial^2 c_{H_2O}}{\partial x^2} \quad (4b)$$

$$\frac{\partial c_{H\cdot}}{\partial t} = D_{H\cdot} \frac{\partial^2 c_{H\cdot}}{\partial x^2} - k_{H\cdot} c_{H\cdot}^2 \quad (5)$$

$$\frac{\partial c_{H_2}}{\partial t} = D_{H_2} \frac{\partial^2 c_{H_2}}{\partial x^2} + k_{H\cdot} c_{H\cdot}^2 \quad (6)$$

along with the relevant conditions.

1. Initial conditions

$$\text{for } t = 0 \text{ and } x \geq 0: c_{H^+} = c_{H^+}^0, c_{H\cdot} = c_{H_2} = 0 \quad (7a)$$

$$\text{for } t = 0 \text{ and } x \geq 0: c_{H_2O} = c_{H_2O}^0, c_{H\cdot} = c_{H_2} = 0 \quad (7b)$$

2. Boundary conditions

2.1. for $t > 0$ and $x = 0$:

$$D_{H^+} \frac{\partial c_{H^+}}{\partial x} = +k_1 c_{H^+} \exp\left(-\frac{\alpha_1 F (E - E_0)}{RT}\right) - k_{-1} c_{H\cdot} \exp\left(\frac{(1 - \alpha_1) F (E - E_0)}{RT}\right) \quad (8a)$$

$$D_{H_2O} \frac{\partial c_{H_2O}}{\partial x} = +k_1 c_{H_2O} \exp\left(-\frac{\alpha_1 F (E - E_0)}{RT}\right) - k_{-1} c_{H\cdot} \exp\left(\frac{(1 - \alpha_1) F (E - E_0)}{RT}\right) \quad (8b)$$

$$D_{H\cdot} \frac{\partial c_{H\cdot}}{\partial x} = -k_1 c_{H^+} \exp\left(-\frac{\alpha_1 F (E - E_0)}{RT}\right) + k_{-1} c_{H\cdot} \exp\left(\frac{(1 - \alpha_1) F (E - E_0)}{RT}\right) + k_2 c_{H\cdot} \exp\left(-\frac{\alpha_2 F (E - E_0)}{RT}\right) - k_{-2} c_{H_2} \exp\left(\frac{(1 - \alpha_2) F (E - E_0)}{RT}\right) \quad (9)$$

$$D_{H_2} \frac{\partial c_{H_2}}{\partial x} = -k_2 c_{H\cdot} \exp\left(-\frac{\alpha_2 F (E - E_0)}{RT}\right) + k_{-2} c_{H_2} \exp\left(\frac{(1 - \alpha_2) F (E - E_0)}{RT}\right) \quad (10)$$

where, c_{H^+} are the ion concentrations in solution (mol/cm^3), $c_{H\cdot}$ is the hydrogen radical concentration. The symbol E_0 means the standard potential of the redox system ($E_{H^+}^0 = 0.000 \text{ V}$ and $E_{H_2O}^0 = -0.828 \text{ V}$), α the transfer coefficient of the cathodic process and x indicates the distance from the electrode surface. The $k_{H\cdot}$ constant value was estimated to be greater than 10^5 s^{-1} , resulting in no oxidation peak on the theoretical curve (according to the experiment).

2.2. for $t > 0$ and $x \rightarrow \infty$:

$$c_{H^+} = c_{H^+}^0, c_{H\cdot} = c_{H_2} = 0 \quad (11a)$$

$$c_{H_2O} = c_{H_2O}^0, c_{H\cdot} = c_{H_2} = 0 \quad (11b)$$

The diffusion layer thickness δ considered in the model defines the relation diffusion coefficient D and experimental time t in the form of dependencies $\delta = 6\sqrt{D \cdot t}$.

By solving the system of Equations (1)–(6) along with the relevant initial and boundary conditions (7)–(11), the concentration-time dependence of all chemical compounds on the electrode and in the solution can be found.

The current can be described by the equations:

$$I_1 = FAD_{H^+} \frac{\partial c_{H^+}}{\partial x} \quad (12a)$$

$$I_1 = FAD_{H_2O} \frac{\partial c_{H_2O}}{\partial x} \quad (12b)$$

$$I_2 = FAD_{H^+} \frac{\partial c_{H^+}}{\partial x} + FAD_{H\cdot} \frac{\partial c_{H\cdot}}{\partial x} \quad (13a)$$

$$I_2 = FAD_{H_2O} \frac{\partial c_{H_2O}}{\partial x} + FAD_{H\cdot} \frac{\partial c_{H\cdot}}{\partial x} \quad (13b)$$

$$I_{\text{Total}} = I_1 + I_2 \quad (14)$$

Simulations were performed until the degree of fit was the best possible, as indicated by the constant value of the ASD% parameter.

$$\text{ASD}\% = \frac{\sqrt{\sum (y - \hat{y})^2}}{\sqrt{\sum (y)^2}} \cdot 100\% \quad (15)$$

where: y – experimental current intensity, \hat{y} – calculated current intensity.

3. RESULTS AND ANALYSIS

3.1. Hydrogen evolution reaction curves

The recorded HER curves are summarized in Fig. 1 including measurements for all surfaces at scan rate 0.2 V/s . Graphs A and B represent an acidic and alkaline environment, respectively. Depending on the electrolyte used, it is possible to indicate the structure that exhibits the smallest overpotential and the maximum current obtained. In an alkaline environment, the best parameters are achieved by an alloy coating (Co-Ni) with a thickness of $5 \mu\text{m}$, while in an acidic environment, a cobalt coating of the same thickness shows the best parameters. The highest efficiency obtained for cobalt coating in acidic medium can be explained by the fact that cobalt, with three unfilled d orbitals (compared to two for Ni), forms bonds that are neither too strong nor too weak. This ensures

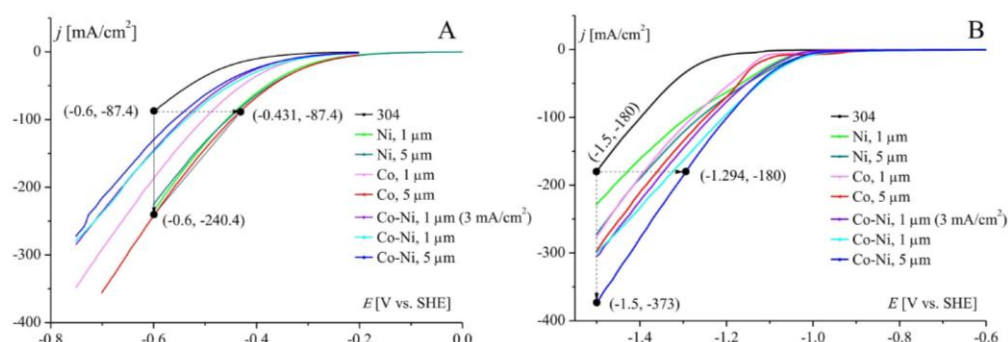


Figure 1. HER curves of all surfaces at scan rate 0.2 V/s. Graph A represents an acidic environment, while B represents an alkaline environment.

optimal absorption of chemical individuals reaching the catalyst surface and desorption of the product (Gupta et al., 2023). Hydrogen release in an alkaline medium is preceded by a slow dissociation of water, so the process is slower than in an acidic electrolyte (Đurović et al., 2021). Lyu et al. (2024) indicate in their work the synergistic effect of Ni and Co in alkaline medium. Lupi et al. (2009), on the other hand, explain that the synergistic effect of this alloy is that Ni provides a low hydrogen superconducting potential and cobalt provides high hydrogen adsorption. This allows for a higher value of exchange current density.

The reference point was the uncoated 304 electrode surface (black line), and the increase in the value of the current density is 2.75 times and the shift of the potential value in the positive direction is 169 mV for the acidic environment. In an alkaline environment, the values are 2.07 times and 206 mV.

In an acidic environment, the thickness of the nickel coating did not affect the overpotential or the maximum current. In the case of the cobalt coating, increasing the thickness of the deposited Co layer allowed for obtaining a smaller overpotential, while the maximum current values were practically equal. In the alkaline electrolyte, it was noticed that the electrode material affected the overpotential of hydrogen evolution, while increasing the coating thickness allowed for achieving higher values of maximum currents.

3.2. Kinetic parameters of hydrogen evolution

Mathematical modeling of hydrogen reduction involved the estimation and determination of kinetic parameters such as the reaction rate constant k and the transfer coefficient α . The reaction rate constant indicates the efficiency of the electrochemical reaction. Surfaces that exhibited the highest value of the rate constant are characterized by the best catalytic properties in the given environment. Table 2 presents the estimated values of the parameters. The lowest value of the rate constant

was determined for the electropolished chromium-nickel (304) surface. Hydrogen evolution in an acidic environment occurs more efficiently than in an alkaline environment due to the higher concentration of H^+ . Higher values of the reaction rate constant in an H_2SO_4 environment confirm the validity of the mathematical model considering Volmer and Tafel reactions, because the absolute values of the rate constants are higher than in alkaline medium. Moreover, in acidic environment the highest value of the constant $k = 5.0 \cdot 10^{-5}$ cm/s recorded for a 5 μm thick cobalt coating is 9.26-times higher compared to uncoated electrode ($k = 5.4 \cdot 10^{-6}$ cm/s). This confirms the validity of co-depositing cobalt as a component of coatings used in the hydrogen evolution process. In an alkaline electrolyte, based on experimental results and conducted estimations, the best catalytic properties are exhibited by alloy coatings deposited using a current density of 10 mA/cm² ($k = 3.3 \cdot 10^{-6}$ cm/s), where a 15-time increase in the rate constant was observed ($k = 2.2 \cdot 10^{-7}$ cm/s).

By analysing the parameter α in a given environment, it can be observed that the values for the coatings differ slightly from each other. The difference is greater when comparing the parameter between the coatings and the chromium-nickel steel surface. However, when compared with the reaction rate constants, it can be concluded that coatings characterized by higher k values show lower α values at the same time.

During the estimation phase, it was observed that curve fitting in a NaOH environment is much worse than in the acid. Therefore, in the process of modeling hydrogen evolution in an alkaline environment, the Heyrovsky reaction was additionally taken into account. The parameters along with their values are presented in Table 3, where the subscript 1 represents the Volmer reaction parameters, and 2 represents the Heyrovsky reaction parameters.

The visual fitting of the described model to the experimental data in both hydrogen evolution environments can be observed in Fig. 2. In these cases, the modeling only considers the

Table 2. Model parameters of the hydrogen evolution process in an acidic and alkaline environment on the chromium-nickel surface and coatings along with the standard deviation, determined considering the Volmer and Tafel reactions.

Material of the working electrode	Parameters in an acidic environment $\pm SD$		Parameters in an alkaline environment $\pm SD$	
	k_1 [cm/s]	α_1	k_1 [cm/s]	α_1
304	$(5.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-6}$	0.221 ± 0.004	$(2.2 \pm 1.2) \cdot 10^{-7}$	0.203 ± 0.019
Ni, 1 μm , 10 mA/cm ²	$(2.6 \pm 0.9) \cdot 10^{-5}$	0.205 ± 0.017	$(1.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	0.129 ± 0.004
Ni, 5 μm , 10 mA/cm ²	$(3.1 \pm 0.9) \cdot 10^{-5}$	0.193 ± 0.014	$(1.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$	0.131 ± 0.005
Co, 1 μm , 3 mA/cm ²	$(2.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$	0.184 ± 0.008	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	0.152 ± 0.005
Co, 5 μm , 3 mA/cm ²	$(5.0 \pm 1.2) \cdot 10^{-5}$	0.174 ± 0.011	$(1.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	0.142 ± 0.007
Co-Ni, 1 μm , 3 mA/cm ²	$(2.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$	0.183 ± 0.007	$(2.2 \pm 0.6) \cdot 10^{-6}$	0.133 ± 0.007
Co-Ni, 1 μm , 10 mA/cm ²	$(2.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	0.173 ± 0.005	$(3.2 \pm 0.8) \cdot 10^{-6}$	0.118 ± 0.008
Co-Ni, 5 μm , 10 mA/cm ²	$(1.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	0.182 ± 0.006	$(3.3 \pm 1.1) \cdot 10^{-6}$	0.125 ± 0.010

Table 3. Parameters of the hydrogen evolution process in an alkaline environment on the chromium-nickel surface and coatings along with the standard deviation, determined considering the Volmer, Tafel, and Heyrovsky reactions.

Material of the working electrode	Parameters in an alkaline environment $\pm SD$			
	k_1 [cm/s]	k_2 [cm/s]	α_1	α_2
304	$(2.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-7}$	$(7.5 \pm 3.2) \cdot 10^{-8}$	0.170 ± 0.005	0.661 ± 0.086
Ni, 1 μm , 10 mA/cm ²	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	$(1.5 \pm 1.0) \cdot 10^{-5}$	0.115 ± 0.005	0.551 ± 0.029
Ni, 5 μm , 10 mA/cm ²	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	$(1.6 \pm 1.0) \cdot 10^{-5}$	0.126 ± 0.006	0.734 ± 0.014
Co, 1 μm , 3 mA/cm ²	$(8.5 \pm 0.9) \cdot 10^{-7}$	$(7.5 \pm 7.0) \cdot 10^{-7}$	0.132 ± 0.003	0.671 ± 0.112
Co, 5 μm , 3 mA/cm ²	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	$(6.3 \pm 6.1) \cdot 10^{-7}$	0.122 ± 0.005	0.673 ± 0.089
Co-Ni, 1 μm , 3 mA/cm ²	$(1.5 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	$(4.0 \pm 2.2) \cdot 10^{-6}$	0.116 ± 0.007	0.580 ± 0.043
Co-Ni, 1 μm , 10 mA/cm ²	$(1.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	$(2.0 \pm 3.0) \cdot 10^{-6}$	0.111 ± 0.004	0.783 ± 0.034
Co-Ni, 5 μm , 10 mA/cm ²	$(1.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$	$(2.9 \pm 4.0) \cdot 10^{-5}$	0.182 ± 0.006	0.182 ± 0.030

Volmer and Tafel reactions (VT model). It can be noted that the fitting of the model curves to the experimental ones for the base is significantly worse compared to the acid. Analysing the curves and comparing them with the set that only considers the Tafel reaction indicates a significantly better fit of the curves by including the Heyrovsky reaction (VTH model).

In Fig. 2 we can visually observe the degree of fit of the models to the experimental data, but a more precise comparison (mathematical) requires the use of an appropriate parameter. The ASD% parameter defines the degree of mismatch in percentage terms, so the smaller its value, the better the fit of the model data to the experimental data. The information on the fit of the model data to the experimental data presented in Fig. 3 corresponds to the visual fit shown in Fig. 2. Including the Heyrovsky reaction in the case of hydrogen evolution in NaOH increases the fit, and consequently, the model better describes the electrochemical process. Moreover, this reaction is necessary to obtain a fit similar to that of hydrogen evolution in acid, which is described only by two reactions (Volmer and Tafel). This is consistent with the statement that the

mechanism of hydrogen evolution in acid is less complicated. The acidic environment provides the presence of H⁺ ions, which are adsorbed on the electrode surface. In the alkaline environment, the initial stage is the slow dissociation of water, which reduces the rate of HER (Wang et al., 2021).

The determined parameter values of the approximated percentage standard deviation (ASD%) obtained by mathematical modeling of the hydrogen evolution process are between 6.2% and 24.1%. The best fit in NaOH solution was achieved for a 1 μm cobalt-coated electrode, and the weakest fit without coating. On the other hand, in H₂SO₄ solution, the best match between calculated and experimental results was obtained for 5 μm Co-Ni coating, and the weakest for 5 μm Ni coating. As can easily be seen, they depend heavily on the type of coating, so a more clear picture is obtained when we count the corresponding average values along with the standard deviation. They are respectively: 9.2 ± 1.6 , 15.6 ± 3.8 and 9.0 ± 1.9 for the VT model in H₂SO₄, the VT model in NaOH and the VTH model in NaOH.

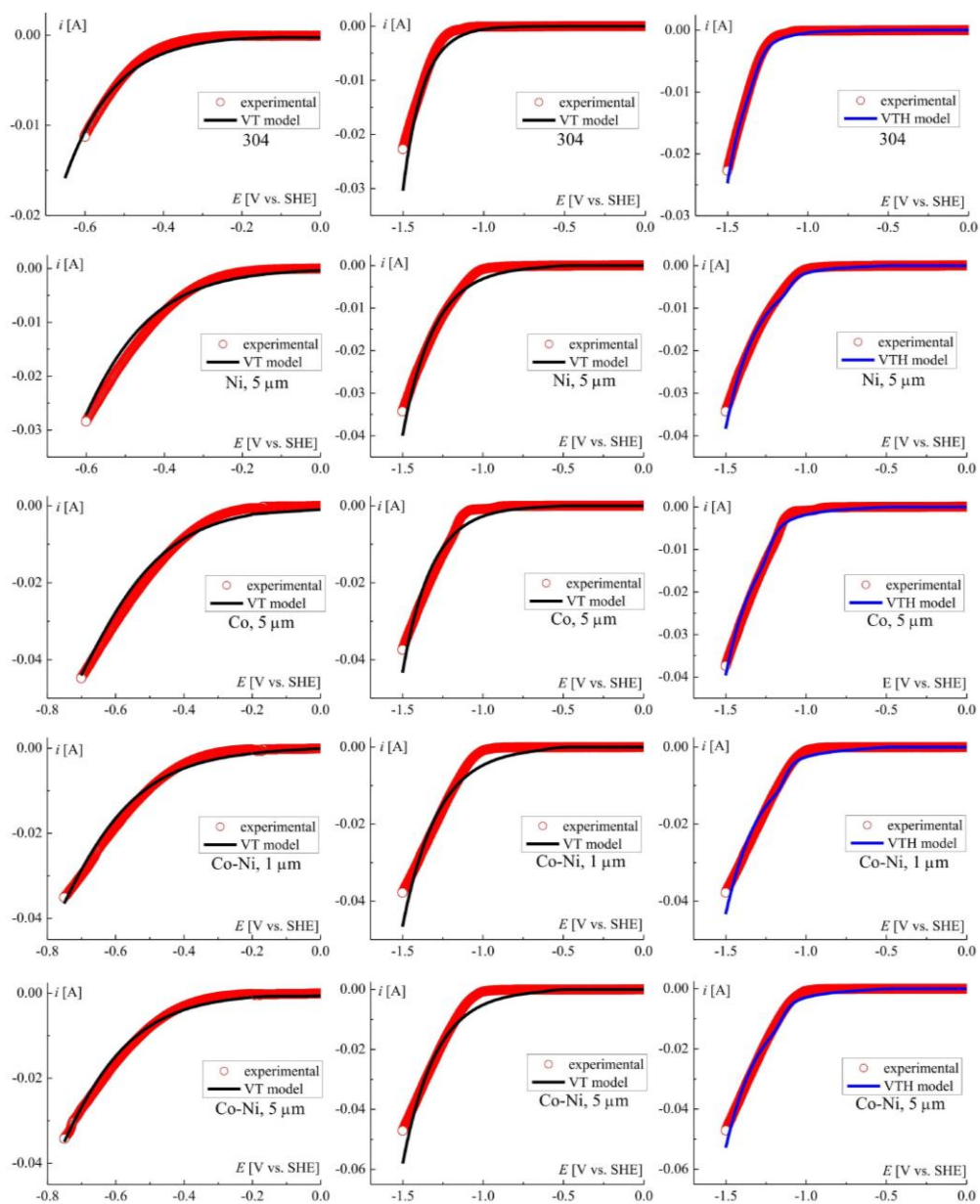


Figure 2. Qualitative fit of the VT (black lines) and VTH (blue lines) models to the experimental data (red dots) recorded at a scan rate of 0.2 V/s in acidic (column 1) and alkaline environments (columns 2, 3).

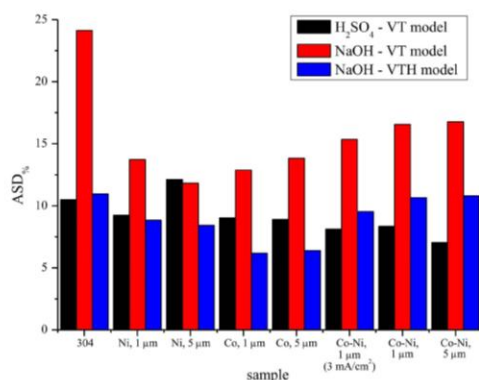


Figure 3. Quantitative degree of fit of the model to the experimental data; the lower the value of the ASD% parameter, the better the fit.

4. CONCLUSIONS

1. The presence of a coating of Ni, Co and Co–Ni alloy on the chromonickel electrodes has a significant effect on the hydrogen evolution process, where the process occurs with greater efficiency.
2. The thickness of the deposited coating affects the hydrogen evolution process. Coatings with a thickness of 5 μm showed the best performance during the hydrogen evolution process in both acidic and alkaline environments.
3. The rate constants k , determined by mathematical modeling, show higher values on electrodes with deposited coatings compared to electrodes without coatings. In an acidic environment, there is no clear difference (trend) between coatings, except for the thickest cobalt coating, which shows the greatest catalytic effect. In an alkaline environment, the rate of hydrogen evolution on Co–Ni alloy coatings is higher with respect to coatings made of single metals.
4. The model presented in this paper using only the Volmer-Tafel reaction allows for a very good fit in an acidic environment. In order to obtain a similar level of fit in NaOH environment, the Heyrovsky reaction had to be included in the model.

ACKNOWLEDGMENTS

Financed by the Minister of Science and Higher Education Republic of Poland within the program "Regional Excellence Initiative", agreement no. RID/SP/0032/2024/01.

SYMBOLS

j current density, A/dm², mA/cm²
 d diameter of the working electrode, mm

s theoretical thickness of the coating, μm
 v scan rate, V/s
 k reaction rate constant, cm/s
 D diffusion coefficient, cm²/s
 c concentration, mol/dm³, mol/cm³
 k_{H^+} recombination constant, cm³/(mol·s)
 t time, s
 x distance from the electrode, cm
 F Faraday constant
 E potential, V
 E_0 zero potential, V
 R gas constant,
 T temperature, K
 I, i current, A, mA
 A electrode area, cm²
 y experimental current intensity, A
 \hat{y} calculated current intensity, A
 SD standard deviation

Greek symbols

α transition factor
 δ diffusion layer thickness, cm

REFERENCES

- Baraniak M., Staszak K., Kruszelnicka I., Ginter-Kramarczyk D., Góra W., Lota G., Regel-Rosocka M., 2024. From nickel waste solution to hydrogen storage alloys – an excellent example of circular economy implementation. *Sep. Purif. Technol.*, 328, 125063. DOI: [10.1016/j.seppur.2023.125063](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125063).
- Bard A.J., Faulkner L.R., White H.S., 2022. *Electrochemical methods. Fundamental and applications*. 3rd edition, Wiley, New York.
- Bespalko S., Mizeraczyk J., 2022. Overview of the hydrogen production by plasma-driven solution electrolysis. *Energies*, 15, 7508. DOI: [10.3390/en15207508](https://doi.org/10.3390/en15207508).
- Chmielniak T., 2021. Harnessing hydrogen. *Academia PAS*, 1, 72–78. DOI: [10.24425/academiaPAS.138416](https://doi.org/10.24425/academiaPAS.138416).
- Chun J., Chun J.H., 2024. Hydrogen and deuterium adsorptions and their equilibrium isotope effect on tungsten in alkaline solutions. *Int. J. Hydrogen Energy*, 57, 121–125. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2024.01.016](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.01.016).
- Daoudi C., Bounahmidi T., 2023. Overview of alkaline water electrolysis modeling. *Int. J. Hydrogen Energy*, 49, Part C, 646–667. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2023.08.345](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.345).
- Đurovič M., Hnát J., Bouzek K., 2021. Electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in alkaline and neutral media. A comparative review. *J. Power Sources*, 493, 229708. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2021.229708](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229708).
- Dymerska A., Kukułka W., Wenelska K., Mijowska E., 2020. Two-dimensional molybdenum diselenide tuned by bimetal Co/Ni nanoparticles for oxygen evolution reaction. *ACS Omega*, 5, 28730–28737. DOI: [10.1021/acsomega.0c04024](https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04024).

- Goyal A., Koper M.T.M., 2021. The interrelated effect of cations and electrolyte pH on the hydrogen evolution reaction on gold electrodes in alkaline media. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 60, 13452–13462. DOI: [10.1002/anie.202102803](https://doi.org/10.1002/anie.202102803).
- Gupta S., Fernandes R., Patel R., Spreitzer M., Patel N., 2023. A review of cobalt-based catalysts for sustainable energy and environmental applications. *Appl. Catal., A: General*, 661, 119254. DOI: [10.1016/j.apcata.2023.119254](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119254).
- Hota P., Das A., Maiti D.K., 2023. A short review on generation of green fuel hydrogen through water splitting. *Int. J. Hydrogen Energy*, 48, 523–541. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2022.09.264](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.09.264).
- IRENA, 2019. *Hydrogen: A renewable energy perspective*. International Renewable Energy Agency. 2nd Hydrogen Energy Ministerial Meeting, Tokyo, Japan. Available at: https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2019/Sep/IRENA_Hydrogen_2019.pdf
- Khan N.A., Rahman G., Nguyen T.M., Shah A.U.H.A., Pham C.Q., Tran M.X., Nguyen D.L.T., 2023. Recent development of nanostructured nickel metal-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: A review. *Top. Catal.*, 66, 149–181. DOI: [10.1007/s11244-022-01706-2](https://doi.org/10.1007/s11244-022-01706-2).
- Komorowska A., Mokrzycki E., Gawlik L., 2023. Hydrogen production in Poland – the current state and directions of development. *Polityka Energetyczna – Energy Policy J.*, 26, 81–98. DOI: [10.33223/epj/170913](https://doi.org/10.33223/epj/170913).
- Krivina R.A., Lindquist G.A., Beaudoin S.R., Stovall T.N., Thompson W.L., Twight L.P., Marsh D., Grzyb J., Fabrizio K., Hutchison J.E., Boettcher S.W., 2022. Anode catalysts in anion-exchange-membrane electrolysis without supporting electrolyte: Conductivity, dynamics, and ionomer degradation. *Adv. Mater.*, 34, 2203033. DOI: [10.1002/adma.202203033](https://doi.org/10.1002/adma.202203033).
- Li H.J.W., Cai C., Wang Q., Chen S., Fu J., Liu B., Hu Q., Hu K., Li H., Hu J., Liu Q., Chen S., Liu M., 2022. High-performance alkaline water splitting by Ni nanoparticle-decorated Mo-Ni microdots: enhanced ion adsorption by the local electric field. *Chem. Eng. J.*, 435, 134860. DOI: [10.1016/j.cej.2022.134860](https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134860).
- Li M., Wang X., Liu K., Zhu Z., Guo H., Li M., Du Han., Sun D., Li H., Huang K., Tang Y., Fu G., 2023. Ce-induced differentiated regulation of Co sites via gradient orbital coupling for bifunctional water-splitting reactions. *Adv. Energy Mater.*, 13, 2301162. DOI: [10.1002/aenm.202301162](https://doi.org/10.1002/aenm.202301162).
- Lohmann-Richters F.P., Renz S., Lehnert W., Müller M., Carmo M., 2021. Review—Challenges and opportunities for increased current density in alkaline electrolysis by increasing the operating temperature. *J. Electrochem. Soc.*, 168, 114501. DOI: [10.1149/1945-7111/ac34cc](https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac34cc).
- Lupi C., Dell’Era A., Pasquali M., 2009. Nickel–cobalt electrodeposited alloys for hydrogen evolution in alkaline media. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 2101–2106. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2009.01.015](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.01.015).
- Lyu L.-M., Li H.-J., Tsai R.-S., Chen C.-F., Chang Y.-C., Chuang Y.-C., Li C.-S., Chen J.-L., Chiu T.-W., Kuo C.-H., 2024. In operando X-ray spectroscopic and DFT studies revealing improved H₂ evolution by the synergistic Ni–Co electron effect in the alkaline condition. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 16, 27329–27338. DOI: [10.1021/acscami.4c02613](https://doi.org/10.1021/acscami.4c02613).
- Raveendran A., Chandran M., Dhanusuraman R., 2023. A comprehensive review on the electrochemical parameters and recent material development of electrochemical water splitting electrocatalysts. *RSC Adv.*, 13, 3843–3876. DOI: [10.1039/d2ra07642j](https://doi.org/10.1039/d2ra07642j).
- Riera J.A., Lima R.M., Knio O.M., 2023. A review of hydrogen production and supply chain modeling and optimization. *Int. J. Hydrogen Energy*, 48, 13731–13755. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2022.12.242](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.242).
- Shiva Kumar S., Lim H., 2022. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. *Energy Rep.*, 8, 13793–13813. DOI: [10.1016/j.egy.2022.10.127](https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.10.127).
- Skitał P.M., Domańska A.J., 2022. Modeling of the simultaneous hydrogen evolution and cobalt electrodeposition. *ChemPhysChem*, 23, e202200148. DOI: [10.1002/cphc.202200148](https://doi.org/10.1002/cphc.202200148).
- Wang S., Lu A., Zhong C.-J., 2021. Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. *Nano Convergence*, 8, 4. DOI: [10.1186/s40580-021-00254-x](https://doi.org/10.1186/s40580-021-00254-x).
- Yu X., Wei D., Habib S., Liu H., Mahmud S., 2024. Efficient hydrogen evolution activity of NiMoP electrodeposited on stainless steel mesh. *Colloids Surf., A*, 696, 134278. DOI: [10.1016/j.colsurfa.2024.134278](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.134278).

11.5. Electrodeposition of Alloy Nanostructures (Co-Ni) in the Presence of Sodium Benzene Sulfonate (SBS) and Their Application in Alkaline Hydrogen Evolution



Article

Electrodeposition of Alloy Nanostructures (Co-Ni) in the Presence of Sodium Benzene Sulfonate (SBS) and Their Application in Alkaline Hydrogen Evolution

Aleksandra J. Domańska^{1,*} and Piotr M. Skitał^{2,*}

¹ Doctoral School of the Rzeszow University of Technology, 35-959 Rzeszów, Poland

² Faculty of Chemistry, Rzeszow University of Technology, 35-959 Rzeszów, Poland

* Correspondence: a.domanska@stud.prz.edu.pl (A.J.D.); pskital@prz.edu.pl (P.M.S.); Tel.: +48-17-8651760 (P.M.S.)

Abstract: The galvanostatic electrodeposition of cobalt–nickel alloy coatings performed out on a 304 stainless steel substrate. The electrolyte baths contained metals salts, along with boric acid and sodium benzene sulfonate (SBS) as an organic additive in the deposition process. Structural and topographic analyses were performed using SEM-EDS and AFM techniques, respectively. The findings confirm the formation of nanostructured coatings. The images depicting various stages of coating formation indicated the inhibitory role of the organic additive. The presence of SBS enabled the formation of a coating composed of grains with diverse geometries and significantly reduced surface roughness. Hydrogen evolution was conducted in an alkaline environment (1 M NaOH). Overpotentials for the different structures were recorded at 10 mA/cm², yielding 196 mV and 225 mV for the coatings deposited with and without SBS, respectively. Additionally, experiments were performed in a laboratory-designed electrolyzer, which allowed for the measurement of gas volumes (H₂ and O₂) generated under constant voltage and current conditions. The results demonstrated that the obtained coatings perform more effectively as hydrogen evolution cathodes than currently used materials, particularly under higher current densities. Electrolysis was conducted for 8 h, revealing improved stability of the coating deposited in the presence of SBS.

Keywords: hydrogen evolution reaction; cobalt–nickel alloy; coating nanostructure; hydrogen overpotential; electrolysis efficiency



Academic Editor: Li Du

Received: 13 March 2025

Revised: 10 April 2025

Accepted: 13 April 2025

Published: 15 April 2025

Citation: Domańska, A.J.; Skitał, P.M.

Electrodeposition of Alloy Nanostructures (Co-Ni) in the Presence of Sodium Benzene Sulfonate (SBS) and Their Application in Alkaline Hydrogen Evolution. *Molecules* **2025**, *30*, 1771. <https://doi.org/10.3390/molecules30081771>

Copyright: © 2025 by the authors.

Licensee MDPI, Basel, Switzerland.

This article is an open access article

distributed under the terms and

conditions of the Creative Commons

Attribution (CC BY) license

(<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Declarations and decisions regarding the energy transition of the European Union and other regions pose numerous challenges for scientists [1]. A significant portion of these challenges concerns hydrogen energy production [2,3]. Hydrogen has enormous potential as an energy carrier due to its high energy density of approximately 140 MJ/kg [4,5]. However, the transportation and storage of this gas remain key issues requiring the development of effective solutions [6]. The greatest expectations are associated with green hydrogen, which is produced through electrolysis powered by renewable energy sources (RES) [7,8]. This ensures environmentally friendly, zero-emission production of pure H₂. Current research on electrolysis focuses on improving energy efficiency and reducing production costs [9]. Commonly used electrolyzers employ noble metals such as Pt [10] or Ir and Rh [11] as electrodes to enhance hydrogen evolution reaction (HER) efficiency. Unfortunately, these materials are scarce and significantly increase production costs [12–14]. It is important

to note that process efficiency is influenced not only by the catalytic properties of the electrodes but also by the entire system. Electrolyzers inherently exhibit resistance, which lowers overall efficiency. As reported in a review paper [15], the total energy demand (ΔH) for hydrogen production ranges from 283.5 to 291.6 kJ/mol H_2 in the temperature range of 0 to 1000 °C. Other studies [16,17] indicate that under standard conditions (25 °C), the energy requirement for producing 1 mole of H_2 is 285.8 kJ, equivalent to 0.07939 kWh/mol H_2 . When converted to mass, this corresponds to 39.38 kWh/kg H_2 or 25.39 g H_2 /kWh. It is important to recognize that these values assume 100% efficiency, while current technologies consume between 70.1 and 53.4 kWh to produce 1 kg of hydrogen [18], translating to an efficiency range of 56–74%.

Numerous studies on hydrogen evolution highlight the high catalytic activity of transition metals [19], such as cobalt [20,21] and nickel [22–24], used both individually and in alloyed forms [25–28]. Researchers have attributed the satisfactory performance of bimetallic transition metal alloys to their high conductivity and a large number of active sites [29]. In particular, the Co-Ni alloy exhibits enhanced efficiency due to lattice strain differences. Zhang et al. [30] have reported the high activity and stability of Ni-Co electrocatalysts not only in hydrogen evolution but also in the more demanding oxygen evolution reaction (OER). The catalytic activity for both HER and OER can be further improved through surface modifications [31]. Given the crucial role of cathode surface properties in hydrogen evolution, conductive substrates can be used for the deposition of metallic coatings [32]. The electrode surface should be sufficiently developed to increase the number of active electrochemical reaction sites [33]. At the same time, it should be noted that smoother surfaces facilitate faster and more efficient release of hydrogen gas. This is because smoother surfaces reduce diffusion resistance, allowing more efficient hydrogen release [34]. Rough surfaces, on the other hand, can impede release due to increased diffusion resistance and surface interactions [35].

Metallic coatings can be obtained through electrodeposition in solution, a technique characterized by its simplicity [36] despite the complexity of the process itself [37]. Multiple parameters influence the electrodeposition process, directly affecting the properties of the resulting coating [38,39]. Electroplating techniques often involve the introduction of additives to control deposition. The presence of additives in electrolytes promotes the formation of smooth, often glossy coatings [40]. As noted by Lv [41], coatings may contain inclusions from these additives, potentially affecting their properties. The effectiveness of an additive depends on its adsorption onto the cathode surface during electrodeposition [42]. Adsorbed additive molecules can alter activation energy and charge transfer kinetics while blocking active sites for adatom formation, thereby influencing the electrocrystallization mechanism and reducing nucleation rates [43]. A widely used additive is boric acid, which acts as a buffer in the cathode region [44–46]. Previous studies [47,48] have employed sodium benzene sulfonate ($C_6H_5NaO_3S$) as an organic additive. The aromatic ring of this compound enhances mass transport from the electrolyte toward the electrode, thereby modifying electrodeposition kinetics. Meanwhile, lone electron pairs from oxygen atoms adsorb onto the cathode surface, blocking it [49]. This leads to a controlled deposition process and the formation of well-ordered crystalline networks. As a result, fine-grained coatings with improved mechanical properties can be obtained [50].

This study focuses on the electrodeposition of Co-Ni alloy coatings and the impact of SBS on their surface and catalytic properties. The coatings were evaluated as hydrogen evolution cathodes in an alkaline environment. The results were compared with platinum and stainless steel samples. The research presented in this work aims to contribute to increasing the share of electrolytic hydrogen in global production.

2. Results and Discussion

2.1. Coating Structures and Compositions

SEM images of cobalt–nickel structures are presented in Figure 1, where image A shows the coating deposited without the additive, while image B represents the structure obtained in the presence of SBS. The applied current parameters and chloride-based electrolyte enabled the deposition of alloy coatings that achieved complete coverage of the chromonickel substrate. The coating consists of grains of varying diameters but with a uniform spherical shape. Comparing the SEM images, a distinct difference in the grain size distribution and morphology can be observed. Deposition in the presence of the organic additive allowed the simultaneous formation of spherical grains but also the formation of characteristic structures composed of elongated, sharply pointed grains, which are marked in Figure 1B. The coating deposited with the additive exhibited a glossy appearance, as indicated by the brighter, spherical structures. This confirms the smoothing effect of SBS, which slows down grain growth.

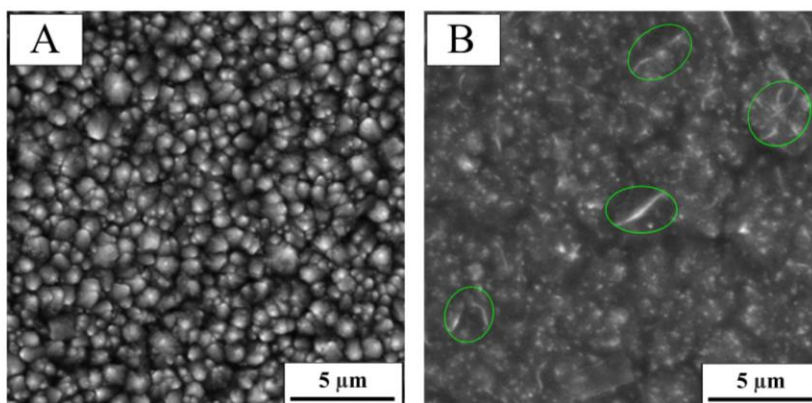


Figure 1. SEM images of alloy coatings: (A) Co-Ni, (B) Co-Ni(SBS), with a magnification of 10.0 kx. Characteristic elongated structures are highlighted with green circles.

To observe crystal growth, successive layers with different theoretical thicknesses were deposited, followed by SEM imaging of each sample. The structures shown in Figure 2A–C represent co-deposition of cobalt and nickel, while the structures D–F correspond to alloy coatings deposited in the presence of SBS. Coatings A and D represent a thickness of 0.1 μm, B and E correspond to 1 μm, and C and F show coatings with a thickness of 5 μm. Analyzing the structure of the thinnest layer, spherical grains were observed in both cases, as well as the surface-blocking effect caused by SBS during deposition. A comparison of images B and E reveals variations in crystal growth between coatings deposited with and without the organic additive. The presence of SBS led to the formation of not only spherical grains but also elongated, sharp-ended structures. Further growth resulted in a uniform, fine-grained structure for the coating deposited without the additive (C), while the coating deposited with SBS (F) exhibited a more complex and varied surface morphology.

SEM-EDS analysis was used to determine the elemental composition of the deposited coatings (5 μm), with the results summarized in Table 1. The presence of chromium and iron indicates a slight contribution of the substrate in the composition analysis, confirming the accuracy of the coating coverage. The sample deposited in the presence of SBS exhibits

better substrate coverage, as the amounts of Cr and Fe are lower compared to the coating deposited without the additive.

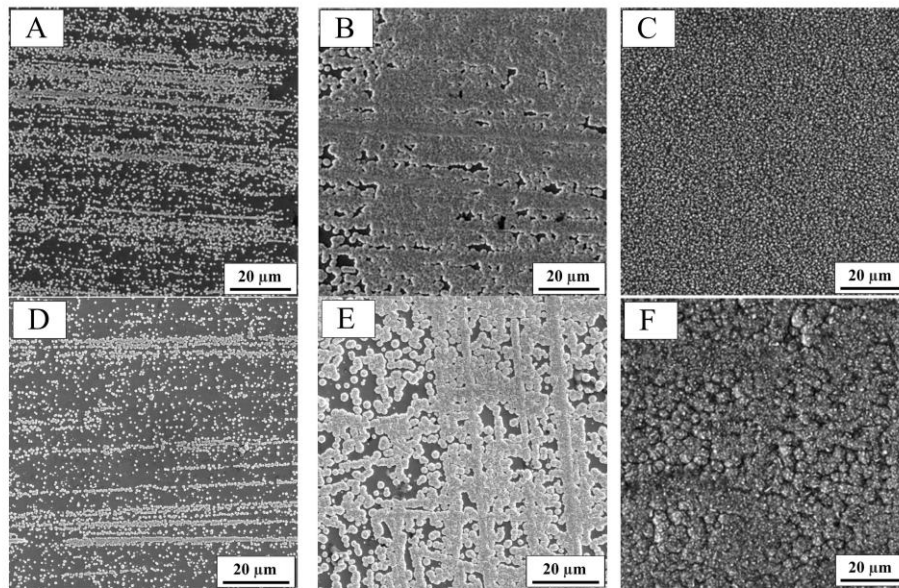


Figure 2. SEM images of alloy coating formation stages: (A) Co-Ni, thickness 0.1 μm , (B) Co-Ni, thickness 1 μm , (C) Co-Ni, thickness 5 μm , (D) Co-Ni(SBS), thickness 0.1 μm , (E) Co-Ni(SBS), thickness 1 μm , (F) Co-Ni(SBS), thickness 5 μm .

Table 1. Elemental percentage composition [% wt] and standard deviation (SD) of samples based on SEM-EDS analysis.

Coating Designation	Elemental Content [% wt] \pm SD						Co/Ni
	C	O	Cr	Fe	Co	Ni	
Co-Ni	2.06 \pm 0.93	1.30 \pm 0.74	0.50 \pm 0.04	0.61 \pm 0.08	70.23 \pm 0.91	25.30 \pm 0.44	2.78
Co-Ni(SBS)	1.51 \pm 0.49	0.80 \pm 0.38	0.22 \pm 0.03	0.25 \pm 0.03	72.65 \pm 0.52	24.58 \pm 0.57	2.95

Despite using a bath with a higher molar concentration of nickel, both coatings predominantly consist of cobalt (over 70%). A characteristic feature of nickel and cobalt co-deposition is the anomalous nature of this process. The obtained Co/Ni ratio confirms the preferential deposition of cobalt, even though it is a less noble metal [51]. The higher nickel content in the sample deposited without the additive is likely due to a greater contribution of the chromonickel substrate compared to the second sample.

To examine the surface topography and determine the roughness parameters of the obtained coatings, atomic force microscopy (AFM) was used. AFM images are presented in Figure 3 as three-dimensional (3D) and two-dimensional (2D) topography images. In both cases, the images confirm the presence of nanostructures with diameters below 100 nm. Similar to the SEM analysis, the same characteristic elongated, narrow islands were observed in the sample deposited with SBS. The analysis of surface profiles within an area of 500×500 nm ($0.25 \mu\text{m}^2$) indicates that the organic additive influenced grain size, resulting in smaller grain diameters.

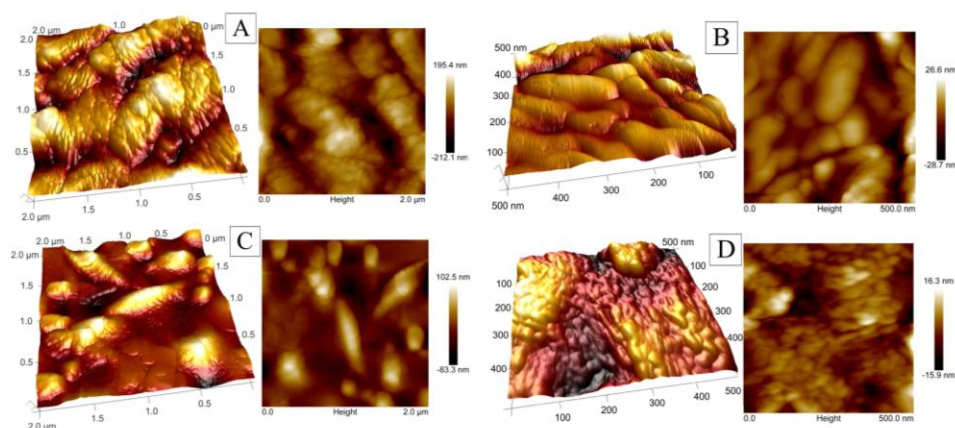


Figure 3. 3D and 2D topography images of Co–Ni alloy coatings (A,B) and Co–Ni(SBS) organic additive deposited coatings (C,D) obtained by AFM at two magnifications.

Surface roughness parameters were determined based on scans of areas measuring 0.25, 1, and 4 μm^2 . Table 2 presents numerical values for parameters such as R_a (average roughness), R_q (root mean square roughness), R_z (average distance between the highest peak and the lowest valley), R_p (maximum peak height), and R_v (maximum valley depth) [52]. The addition of SBS to the Co–Ni coating leads to a significant reduction in surface roughness. The decrease in roughness parameters in the Co–Ni(SBS) coating indicates a smoother structure with fewer surface irregularities. This effect may positively influence tribological properties and enhance resistance to mechanical wear. These findings confirm the effectiveness of SBS as an additive for reducing surface roughness, making it a valuable solution for applications requiring homogeneous and smooth surfaces. The hydrogen evolution process is complex, and its efficiency is influenced by many factors, not just structure. Smoother surfaces provide fewer active sites than more elaborate structures but reduce diffusion resistance, allowing more efficient release of hydrogen gas. On the other hand, rough surfaces can impede gas release due to increased diffusion resistance and surface interactions.

Table 2. Individual surface roughness parameters of coatings obtained by AFM.

Roughness Parameter	Coating Designation	Scanning Surface [μm^2]		
		0.25	1	4
R_a [nm]	Co–Ni	5.61	16.0	47.5
	Co–Ni(SBS)	2.90	8.17	18.3
R_q [nm]	Co–Ni	7.17	20.7	58.4
	Co–Ni(SBS)	3.71	10.8	24.7
R_z [nm]	Co–Ni	8.07	52.9	122
	Co–Ni(SBS)	7.18	28.2	67.6
R_p [nm]	Co–Ni	25.1	62.4	179
	Co–Ni(SBS)	14.4	42.8	121
R_v [nm]	Co–Ni	−34.9	−87.9	−198
	Co–Ni(SBS)	−16.0	−41.7	−83.0

2.2. Determination and Comparison of Hydrogen Evolution Overpotential for Various Materials

The minimum potential required for hydrogen evolution in an alkaline environment, relative to the standard hydrogen electrode (SHE) at 25 °C, is -0.828 V at the cathode and 0.401 V at the anode, resulting in an approximate total of 1.23 V. The additional energy in the form of potential required to drive a given reaction at a specific rate is known as the overpotential [53]. The actual energy required to initiate the process under real conditions exceeds the theoretical minimum.

To compare the overpotential of the deposited coatings with standard materials (304 stainless steel and Pt), current density was measured as a function of potential. The conversion of potentials relative to the reversible hydrogen electrode (RHE) allowed for the presentation of this relationship in terms of overpotential, as shown in Figure 4A. The recorded overpotential values at a current density of 10 mA/cm² are 392, 225, 196, and 66 mV for 304 stainless steel, Co-Ni alloy coating, Co-Ni(SBS) coating, and platinum (Pt), respectively. The coating deposited with the SBS additive exhibits a lower overpotential in the low current density range. Based on Sabatier's principle and the volcano plot [54], it is evident that platinum exhibits the best kinetic performance. However, as current density increases and new intermediate products form, active sites become blocked, leading to a decrease in HER efficiency. Therefore, the material must be sufficiently catalytic while also allowing for the facile desorption of reduction products [55]. Figure 4B presents the recorded overpotential values at specific current densities. The logarithmic representation of current density in this context is known as the Tafel relationship.

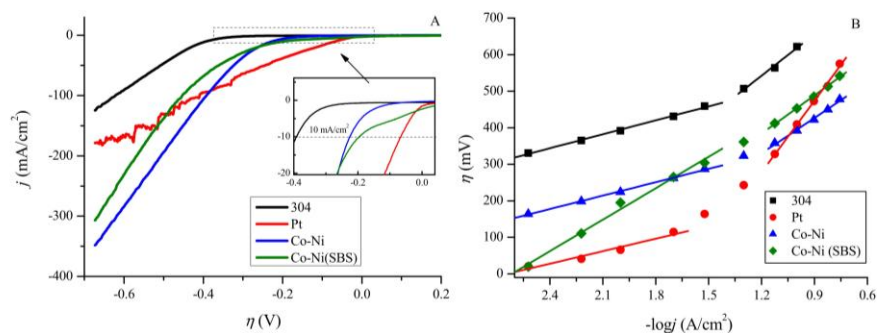


Figure 4. (A) Relationship between current density and overpotential for 304, Pt, Co-Ni, and Co-Ni(SBS) electrode obtained by linear voltammetry. (B) Dependence of overpotential as a function of the logarithm of current density. Parameters of fitted linear equations for low current densities ($-\log j$ from 2.5 to 1.5) and high current densities ($-\log j$ from 1.5 to 0.7) along with R^2 coefficients are presented in Table 3.

The dependence presented in Figure 4B reveals the presence of two distinct regions for all examined electrodes. In the low current density region, as expected, platinum exhibits the lowest overpotential, making it the most efficient material. As the current increases, the slope of the curve first rises for platinum at $-\log j = 2$, followed by stainless steel 304 and Co-Ni at $-\log j = 1.4$. A characteristic feature of the Co-Ni(SBS) coating is its ability to maintain a constant slope as the current density increases, which is a favorable operational property. In the high current density region, the slope increases significantly for the 304 and Pt electrodes (by 250.9 mV and 540.2 mV, respectively), while the increase is lower for the Co-Ni coating (201.0 mV) and the lowest for Co-Ni(SBS), at only 61.7 mV.

Table 3. Determined Tafel parameters.

Sample Determination	Low Current Density Values			High Current Density Values		
	Tafel Slope [mV]	$-\log j_0$ [A/cm ²]	R ²	Tafel Slope [mV]	$-\log j_0$ [A/cm ²]	R ²
304	127.3	5.5	0.9985	378.2	8.4	0.9947
Pt	114.2	2.6	0.9793	654.4	9.0	0.9979
Co-Ni	122.4	4.0	0.9992	323.4	6.1	0.9965
Co-Ni(SBS)	287.1	6.4	0.9955	348.8	6.8	0.9987

2.3. Hydrogen Evolution at Constant Voltage

Figure 5 presents the relationships determined by recording the current cathode potential (E_c) and anode potential (E_a) as a function of applied voltage (U) during electrolysis. Figure 5A represents the parameters for individual electrodes. When analyzing the performance of the cathode, the Co-Ni(SBS) coating exhibits the most favorable potential characteristics. On the other hand, in the case of the anode, stainless steel 304 demonstrates better performance, particularly when paired with the Co-Ni coating, which influences the overall electrode system performance. The curves in Figure 5B show the total work of the electrode array as a current density in the function of system voltage. Analysis of the curves indicates that the alloy coating enables a higher current density compared to stainless steel 304 and platinum at the same applied voltage. The current characteristics of the Co-Ni(SBS) coating are the same as those of the coating deposited without it, except for the maximum current density.

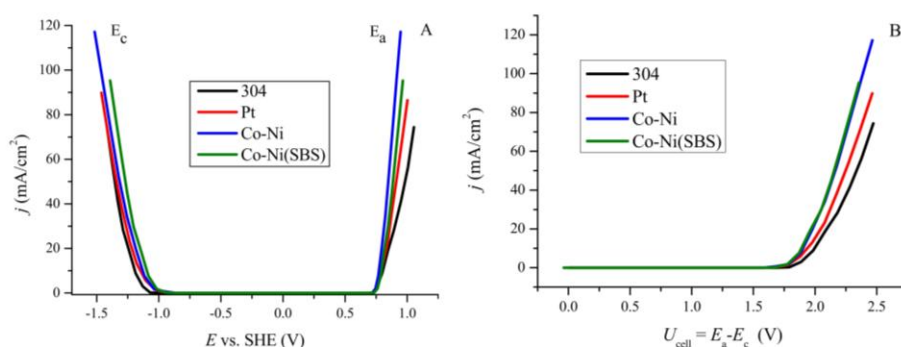


Figure 5. Dependence of current density as a function of individual potential values for cathode E_c and anode E_a (A) and hydrogen evolution process voltage (B).

When using stainless steel 304 as the anode material, in addition to achieving higher current density in combination with the Co-Ni coating, a significant overpotential was observed on the anode side. The reactions occurring at the electrodes complement each other, meaning that overpotential at one electrode can limit the reaction at the other. This suggests that to improve system efficiency, the next step should involve modifying the anode, where the oxygen evolution reaction (OER) occurs in an alkaline environment.

2.4. Hydrogen Evolution at Constant Current

Hydrogen evolution was also studied under constant current conditions for all samples. The volume of evolved gases remained the same, as the supplied energy corresponded

to the decomposition of a specific amount of water. Measurements were conducted by separately recording the cathode and anode potentials. This allowed for an evaluation of the cathode–anode system performance, highlighting differences in potential requirements to sustain a given current, as shown in Figure 6A. Platinum, as a cathode, exhibits the most favorable properties, whereas anode performance is limited and insufficient. The cathode–anode system operates most efficiently with the Co-Ni coating. The overall system performance is presented in Figure 6B. In the initial stage, at a current density of 25 mA/cm², platinum requires the lowest energy input in the form of voltage. However, this trend changes above 100 mA/cm², where the alloy coating deposited without additives requires less energy input. The 304 stainless steel sample exhibits the highest voltage values across the entire investigated current range.

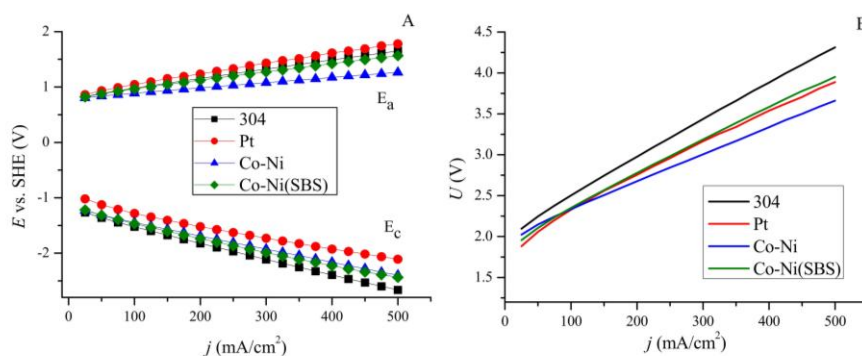


Figure 6. Dependence of electrode potential (A) and system voltage (B) as a function of current.

2.5. Efficiency of Structures in the Hydrogen Evolution Process

The previously described characteristics translate into material efficiency, as illustrated in Figure 7A. Under low-current and low-potential conditions, platinum exhibits the highest efficiency. However, hydrogen evolution under these conditions is slow and economically unfeasible. In industrial applications, the focus is on designing electrolyzers that operate at high current densities. As shown in the results, the efficiency of platinum decreases significantly with increasing current density. Therefore, Co-Ni alloy coatings are a more cost-effective solution, both in terms of material costs and performance improvements. An eight-hour hydrogen evolution process at a current density of 10 mA/cm² was conducted by recording voltage variations over time, as presented in Figure 7B. The regression line-derived R² parameter indicates better stability for the coating deposited with the additive. Based on this observation, it can be concluded that the presence of the additive during deposition allows the maintenance of the properties of Co-Ni alloy coatings in the electrolysis environment.

The measurement of the gas volume generated during electrolysis provided a set of performance parameters for the coatings, offering a quantitative assessment of material quality and enabling comparisons with other electrolyzer configurations. The individual values are listed in Table 4. These parameters represent the energy efficiency of the process, calculated using different units. Current technological solutions achieve efficiencies in the range of 56–74%. Depending on the applied current density and material, the constructed system achieves comparable values. Operating at a current density of 500 mA/cm², the system reaches an efficiency of approximately 40%. It is important to note that the results were obtained under laboratory conditions at room temperature. The developed

alloy coatings could be implemented in industrial electrolyzers as alternative materials to stainless steel plates and platinum-based surfaces.

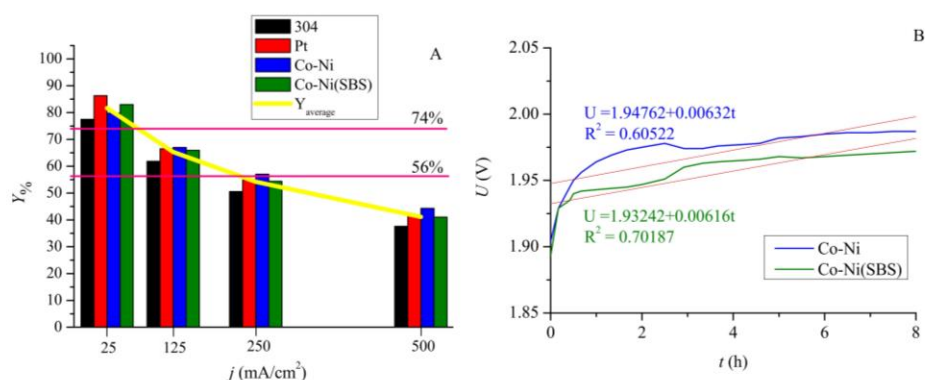


Figure 7. (A) Hydrogen evolution yields of individual materials measured at current densities of 25, 125, 250, and 500 mA/cm². (B) Stability of alloy coatings at 10 mA/cm² during an eight-hour hydrogen evolution process.

Table 4. Parameter of hydrogen evolution efficiency of individual surfaces, measured at current density 25, 125, and 250 mA/cm².

Determination of the Cathode Area	Current Density [mA/cm ²]	Hydrogen Evolution Yield Parameter				
		gH ₂ /kWh	kWh/kgH ₂	kJ/molH ₂	kWh/molH ₂	Y _%
304	25	19.68	50.8	369.2	0.103	77.50
	125	15.70	63.7	462.8	0.129	61.83
	250	12.85	77.8	565.6	0.157	50.59
	500	9.55	104.7	760.9	0.212	37.60
Pt	25	21.91	45.6	331.7	0.092	86.27
	125	16.89	59.2	430.3	0.120	66.49
	250	13.92	71.8	521.9	0.145	54.83
	500	10.59	94.4	686.0	0.191	41.71
Co-Ni	25	20.26	49.4	358.6	0.100	79.79
	125	17.01	58.8	427.2	0.119	66.99
	250	14.49	69.0	501.6	0.139	57.05
	500	11.25	88.9	645.9	0.180	44.30
Co-Ni(SBS)	25	21.08	47.4	344.7	0.096	83.01
	125	16.74	59.7	434.0	0.121	65.93
	250	13.81	72.4	526.1	0.146	54.39
	500	10.42	96.0	697.2	0.194	41.04

3. Materials and Methods

3.1. Preparation of the Substrate for Deposition

A chromonickel stainless steel sheet (304, Eurostal-Metale S.A., Rzeszow, Poland) was electropolished (15 min) in a solution containing 300 cm³ of 85% H₃PO₄ (p.a., CHEMPUR,

Piekary Śląskie, Poland), 185 cm³ of concentrated H₂SO₄ (p.a., CHEMPUR), and 15 cm³ of distilled water, using a current density of 21 A/dm².

3.2. Electrodeposition

The electropolished sheet was degreased with acetone and placed in a thermostated electrolyzer (25 °C) containing an electrolyte bath suitable for the deposited material. The qualitative and quantitative compositions of the electrolytes are presented in Table 5, where the first row corresponds to the coating deposited without additives, referred to hereafter as Co-Ni. The second row represents the electrolyte composition for the coating deposited with the SBS additive, designated as Co-Ni(SBS). All compounds were of analytical grade; metal salts were sourced from CHEMPUR, while SBS was obtained from TCI.

Table 5. Qualitative and quantitative compositions of electrolytes used.

Coating Designation	c_{NiCl_2} [mol/dm ³]	c_{CoCl_2} [mol/dm ³]	c_{SBS} [%]	$c_{H_3BO_3}$ [mol/dm ³]
Co-Ni			-	
Co-Ni(SBS)	0.06	0.04	1	0.5

The samples were deposited using PGSTAT100 (Autolab) and Epsilon (BASi) apparatus with the chronopotentiometric (CP) technique, applying a current density j of 1 A/dm². The chromonickel (304) substrate served as the working electrode, nickel plates were used as counter electrodes, and a saturated calomel electrode (SCE) was employed as the reference electrode. The theoretical coating thickness was 5 µm. After metal deposition, the coatings were rinsed with distilled water and dried.

The coatings were analyzed using SEM-EDS (Hitachi S-3400, Hitachi High-Technologies Corporation, Tokyo, Japan) to determine their composition. Topography and surface roughness parameters were studied using a Nanoscope V atomic force microscope (Bruker) with NanoScope 5 Analysis software. Topography mapping was performed using the Tapping-Mode technique, using an RTESPA-300 needle, with a resonance frequency of 300 kHz, a scanning speed of 0.5 Hz, and a resolution of 512 lines.

3.3. Electrolytic Hydrogen Evolution

To determine the hydrogen evolution overpotentials, an Epsilon (BASi) apparatus was used. The polarization curves were recorded at a scan rate of 50 mV/s. A 1 M NaOH solution (p.a., CHEMPUR) was used as the electrolyte.

A laboratory setup was designed and constructed to conduct electrolysis while simultaneously collecting the gases evolved at the cathode (H₂) and anode (O₂). The same electrolyte was used as mentioned above. A chromonickel plate served as the anode. The current i and the potentials of the cathode E_c and anode E_a were recorded while varying the voltage U . Subsequently, at a constant voltage over a specified time, the volume of the evolved gases was measured. In the second technique, E_c and E_a were measured at fixed current values.

4. Conclusions

1. The electrodeposition of alloy coatings enabled the development of materials functioning as cathodes in the electrolysis process. The influence of sodium benzenesulfonate as an additive in the co-deposition process was also examined. The coating structures exhibited complete surface coverage, while the additive facilitated the formation of grains with varying shapes and sizes. The obtained results confirm the effectiveness of SBS in reducing surface roughness.

2. The hydrogen evolution overpotential values were lower than those of stainless steel but higher compared to platinum. The addition of SBS contributed to a reduction in the overpotential of the Co-Ni cathode.

3. Depending on the applied current density, it is possible to determine the material that ensures the highest efficiency of electrolytic hydrogen evolution. Under higher current densities typical for industrial electrolyzers, the alloy coatings demonstrated the best performance.

4. The application of sodium benzenesulfonate enhances the stability of the catalytic material during hydrogen evolution.

Author Contributions: Conceptualization, A.J.D. and P.M.S.; methodology, A.J.D.; validation, A.J.D. and P.M.S.; formal analysis, A.J.D.; investigation, A.J.D.; resources, P.M.S.; data curation, A.J.D.; writing—original draft preparation, A.J.D.; writing—review and editing, A.J.D. and P.M.S.; visualization, A.J.D. and P.M.S.; supervision, P.M.S.; project administration, P.M.S.; funding acquisition, P.M.S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by the Minister of Science and Higher Education Republic of Poland within the program “Regional Excellence Initiative” for Rzeszow University of Technology, 2024–2027, agreement no. RID/SP/0032/2024/01.

Data Availability Statement: The original contributions presented in this study are included in the article. Further inquiries can be directed to the corresponding authors.

Acknowledgments: We are grateful to Rafal Oliwa for providing the atomic force microscope, which influenced the quality of our article.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

Abbreviations

The following abbreviations are used in this manuscript:

AFM	Atomic force microscopy
CP	Reversible hydrogen electrode
HER	Hydrogen evolution reaction
OER	Oxygen evolution reaction
RES	Renewable energy sources
RHE	Reversible hydrogen electrode
SBS	Sodium benzene sulfonate
SCE	Saturated calomel electrode
SEM	Scanning electron microscope
SHE	Standard hydrogen electrode

References

1. Feidenhans, A.; Regmi, Y.N.; Wei, C.; Xia, D.; Kibsgaard, J.; King, L. Precious Metal Free Hydrogen Evolution Catalyst Design and Application. *Chem. Rev.* **2024**, *124*, 5617–5667. [[CrossRef](#)]
2. Scarlat, N.; Prussi, M.; Padella, M. Quantification of the carbon intensity of electricity produced and used in Europe. *Appl. Energy* **2022**, *305*, 117901. [[CrossRef](#)]
3. Kakoulaki, G.; Kougias, I.; Taylor, N.; Dolci, F.; Moya, J.; Jäger-Waldau, A. Green hydrogen in Europe—A regional assessment: Substituting existing production with electrolysis powered by renewables. *Energy Convers. Manag.* **2021**, *228*, 113649. [[CrossRef](#)]
4. Faramarzi, S.; Khavari, A. An innovative mixed refrigerant hydrogen liquefaction cycle to store geothermal energy as liquid hydrogen. *J. Energy Storage* **2023**, *72*, 108008. [[CrossRef](#)]
5. Srivastava, P.; García-Quismondo, E.; Palma, J.; González-Fernández, C. Coupling dark fermentation and microbial electrolysis cells for higher hydrogen yield: Technological competitiveness and challenges. *Int. J. Hydrogen Energy* **2024**, *52*, 223–239. [[CrossRef](#)]

6. Yue, M.; Lambert, H.; Pahon, E.; Roche, R.; Jemei, S.; Hissel, D. Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2021**, *146*, 111180. [\[CrossRef\]](#)
7. Hassan, Q.; Sameen, A.Z.; Salman, H.M.; Jaszczur, M. Large-scale green hydrogen production using alkaline water electrolysis based on seasonal solar radiation. *Energy Harvest. Syst.* **2023**, *11*, 20230011. [\[CrossRef\]](#)
8. Huang, Y.; Chen, Y.; Zhang, Y.; Zhang, H.; Xiong, K.; Ye, X.; Liu, Q.; Zhu, J. Transition-metal atoms embedded MoTe₂ single-atom catalyst for efficient electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *Appl. Surf. Sci.* **2025**, *680*, 161335. [\[CrossRef\]](#)
9. Yang, J.; Chai, C.; Jiang, C.; Liu, L.; Xi, J. MoS₂-CoS₂ heteronanoshet arrays coated on porous carbon microtube textile for overall water splitting. *J. Power Sources* **2021**, *514*, 230580. [\[CrossRef\]](#)
10. Chen, W.; Zhu, X.; Wei, W.; Chen, H.; Dong, T.; Wang, R.; Liu, M.; Ostrikov, K.; Peng, P.; Zang, S.-Q. Neighboring Platinum Atomic Sites Activate Platinum-Cobalt Nanoclusters as High-Performance ORR/OER/HER Electrocatalysts. *Small* **2023**, *19*, 2304294. [\[CrossRef\]](#)
11. Lončar, A.; Jovanović, P.; Hodnik, N.; Gaberšček, M. Determination of the Electroactive Surface Area of Supported Ir-Based Oxygen Evolution Catalysts by Impedance Spectroscopy: Observed Anomalies with Respect to Catalyst Loading. *J. Electrochem. Soc.* **2023**, *170*, 044504. [\[CrossRef\]](#)
12. Hoisang, W.; Sakaushi, K. Key criteria for next-generation dimensionally stable electrodes towards large-scale green hydrogen production by water electrolysis. *Curr. Opin. Electrochem.* **2022**, *36*, 101136. [\[CrossRef\]](#)
13. Chandrasekaran, S.; Khandelwal, M.; Dayong, F.; Sui, L.; Chung, J.S.; Misra, R.D.K.; Yin, P.; Kim, E.J.; Kim, W.; Vanchiappan, A.; et al. Developments and Perspectives on Robust Nano- and Microstructured Binder-Free Electrodes for Bifunctional Water Electrolysis and Beyond. *Adv. Energy Mater.* **2022**, *12*, 2200409. [\[CrossRef\]](#)
14. Lyu, X.; Bai, Y.; Li, J.; Tao, R.; Yang, J.; Serov, A. Investigation of oxygen evolution reaction with 316 and 304 stainless-steel mesh electrodes in natural seawater electrolysis. *J. Environ. Chem. Eng.* **2023**, *11*, 109667. [\[CrossRef\]](#)
15. Buttler, A.; Spliethoff, H. Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *82*, 2440–2454. [\[CrossRef\]](#)
16. Lamy, C.; Millet, P. A critical review on the definitions used to calculate the energy efficiency coefficients of water electrolysis cells working under near ambient temperature conditions. *J. Power Sources* **2020**, *447*, 227350. [\[CrossRef\]](#)
17. Bespalko, S.; Mizeraczyk, J. Overview of the Hydrogen Production by Plasma-Driven Solution Electrolysis. *Energies* **2022**, *15*, 7508. [\[CrossRef\]](#)
18. Turner, J.; Sverdrup, G.; Mann, M.K.; Maness, P.C.; Kroposki, B.; Ghirardi, M.; Evans, R.J.; Blake, D. Renewable hydrogen production. *Int. J. Energy Res.* **2008**, *32*, 379–407. [\[CrossRef\]](#)
19. Zhang, S.; Huang, J.; Tang, J.; Liu, Z.; Deng, X. CNTs-supported noble metal-free high-entropy alloys heterostructure NiMo-CoMnLa/CNTs@Ni for electrochemical hydrogen evolution reaction. *Appl. Surf. Sci.* **2024**, *667*, 160417. [\[CrossRef\]](#)
20. Skitał, P.; Domańska, A. Modeling of the Simultaneous Hydrogen Evolution and Cobalt Electrodeposition. *ChemPhysChem* **2022**, *23*, e202200148. [\[CrossRef\]](#)
21. Irandoos, E.; Barekati, N.S.; Farsi, H.; Farrokhi, A.; Horvath, G.; Li, Z. Cobalt-organic framework as a Bi-functional electrocatalyst for renewable hydrogen production by electrochemical water splitting. *Appl. Energy Combust. Sci.* **2024**, *17*, 100240. [\[CrossRef\]](#)
22. Anantharaj, S.; Kundu, S.; Noda, S. Progress in nickel chalcogenide electrocatalyzed hydrogen evolution reaction. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 4174–4192. [\[CrossRef\]](#)
23. Huang, C.; Wang, Z.; Yao, Z.; Ma, Y.; Guo, F.; Chai, L. Facile fabrication of an enhanced electrodeposited nickel electrode for alkaline hydrogen evolution reaction. *Electrochim. Acta.* **2024**, *477*, 143792. [\[CrossRef\]](#)
24. Hu, X.; Tian, X.; Lin, Y.-W.; Wang, Z. Nickel foam and stainless steel mesh as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, oxygen evolution reaction and overall water splitting in alkaline media. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 31563–31571. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
25. Sam, D.K.; Wang, W.; Gong, S.; Sam, E.K.; Lv, X.; Wang, J.; Liu, J. CO₂ assisted synthesis of silk fibroin driven robust N-doped carbon aerogels coupled with nickel-cobalt particles as highly active electrocatalysts for HER. *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 21525–21533. [\[CrossRef\]](#)
26. Ahmadian, F.; Salarvand, V.; Saghafi, M.; Noghani, M.T.; Yousefifar, A. Production and characterization of high-performance cobalt-nickel selenide catalyst with excellent activity in HER. *J. Mater. Res. Technol.* **2021**, *15*, 3942–3950. [\[CrossRef\]](#)
27. Wang, J.; Shao, H.; Ren, S.; Hu, A.; Li, M. Fabrication of porous Ni-Co catalytic electrode with high performance in hydrogen evolution reaction. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *539*, 148045. [\[CrossRef\]](#)
28. Domańska, A.J.; Skitał, P.M. Mathematical modeling of the hydrogen evolution process on nickel, cobalt, and Co-Ni alloy coatings in acidic and alkaline environments. *Chem. Process Eng. New Front.* **2025**, *46*, e82. [\[CrossRef\]](#)
29. Li, Z.; Wanga, J.; Zhang, J.; Huang, C.; Zhou, J.-J.; Xu, L.; Wang, L.; Lu, S.; Chen, L. MOF-on-MOF in situ-derived hybrid CoNi@C/N-doped C micro-rods arrays as an efficient catalyst for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *Appl. Surf. Sci.* **2024**, *674*, 160920. [\[CrossRef\]](#)
30. Zhang, Y.C.; Han, C.; Gao, J.; Pan, L.; Wu, J.; Zhu, X.D.; Zou, J.-J. NiCo-Based Electrocatalysts for the Alkaline Oxygen Evolution Reaction: A Review. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 12485–12509. [\[CrossRef\]](#)

31. Zhou, B.; Gao, R.; Zou, J.-J.; Yang, H. Surface Design Strategy of Catalysts for Water Electrolysis. *Small* **2022**, *18*, 2202336. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
32. Yang, F.; Xiong, T.; Huang, P.; Zhou, S.; Tan, Q.; Yang, H.; Huang, Y.; Balogun, M.-S. Nanostructured transition metal compounds coated 3D porous core-shell carbon fiber as monolith water splitting electrocatalysts: A general strategy. *Chem. Eng. J.* **2021**, *423*, 130279. [[CrossRef](#)]
33. Zhan, Y.; Zou, J.; Hea, Z.; Zhao, Y.; Kanga, X.; Zhao, Y.; Miao, Z. Facile synthesis of SnO₂ nanostructures for enhanced electrochemical hydrogen evolution reaction. *J. Alloys Compd.* **2021**, *865*, 158597. [[CrossRef](#)]
34. Cuppen, H.M.; Morata, O.; Herbs, E. Monte Carlo simulations of H₂ formation on stochastically heated grains. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **2006**, *367*, 1757–1765. [[CrossRef](#)]
35. Warrier, M.; Rai, A.; Schneider, R. A time dependent model to study the effect of surface roughness on reactive-diffusive transport in porous media. *J. Nucl. Mater.* **2009**, *390–391*, 203–206. [[CrossRef](#)]
36. Xie, Y.; Miche, A.; Vivier, V.; Turmine, M. Electrodeposition of Ni-Co alloys from neat protic ionic liquid: Application to the hydrogen evolution reaction. *Appl. Surf. Sci.* **2023**, *635*, 157693. [[CrossRef](#)]
37. Zhang, D.; Yu, H.; Xue, S.; Song, H.; Zhang, G.; Xia, J.; Miao, X. Effect of graphene oxide on CoCrFeNi high-entropy alloy coatings prepared by the electrodeposition method. *Surf. Coat. Technol.* **2024**, *485*, 130919. [[CrossRef](#)]
38. Guerrero, J.D.M.; Satpathy, B.; Prasad, P.S.; Das, S.; Das, K. Electrodeposition process optimization by response surface methodologies to obtain high-corrosion resistant Zn–Ni coatings. *Surf. Coat. Technol.* **2024**, *479*, 130564. [[CrossRef](#)]
39. Falcón, J.M.; Aoki, I.V. Electrodeposition of Zn–Co alloy coatings on carbon steel and their corrosion resistance. *Surf. Coat. Technol.* **2024**, *481*, 130603. [[CrossRef](#)]
40. Rudnik, E.; Wojnicki, M.; Wloch, G. Effect of gluconate addition on the electrodeposition of nickel from acidic baths. *Surf. Coat. Technol.* **2012**, *207*, 375–388. [[CrossRef](#)]
41. Lv, B.; Hu, Z.; Wang, X.; Xu, B. Electrodeposition of nanocrystalline nickel assisted by flexible friction from an additive-free Watts bath. *Surf. Coat. Technol.* **2015**, *270*, 123–131. [[CrossRef](#)]
42. Wang, Y.; Zhang, G.; He, Z.; Chen, J.; Gao, W.; Cao, P. Superhydrophobic Ni nanocone surface prepared by electrodeposition and its overall performance. *Surf. Coat. Technol.* **2023**, *464*, 129548. [[CrossRef](#)]
43. Ballesteros, J.C.; Díaz-Arista, P.; Meas, Y.; Ortega, R.; Trejo, G. Zinc electrodeposition in the presence of polyethylene glycol 20,000. *Electrochim. Acta.* **2007**, *52*, 3686–3696. [[CrossRef](#)]
44. Zhongfei, W.; Yu, L.; Chengzhi, D.; Haimin, Z.; Ruirui, Z.; Hongyu, C. The critical role of boric acid as electrolyte additive on the electrochemical performance of lead-acid battery. *J. Energy Storage* **2020**, *27*, 101076. [[CrossRef](#)]
45. Vivegnis, S.; Krid, M.; Delhalle, J.; Mekhalif, Z.; Renner, F.U. Use of pyrophosphate and boric acid additives in the copper-zinc alloy electrodeposition and chemical dealloying. *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *848*, 113310. [[CrossRef](#)]
46. Agarwal, S.; Khatri, M.S. Effect of pH and Boric Acid on Magnetic Properties of Electrodeposited Co Nanowires. *Proc. Natl. Acad. Sci. India Sect. A Phys. Sci.* **2022**, *92*, 111–116. [[CrossRef](#)]
47. Skitał, P.M.; Sanecki, P.T.; Saletnik, D.; Kalemekiewicz, J. Electrodeposition of nickel from alkaline NH₄OH/NH₄Cl buffer solutions. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2019**, *29*, 222–232. [[CrossRef](#)]
48. Domańska, A.J.; Skitał, P.M. Electrolytic deposition of zinc-nickel alloy coatings with organic addition. *Ochrona Przed Korozją* **2021**, *64*, 358–362. [[CrossRef](#)]
49. Zhang, M.; Chang, P.; Chen, P.; Hang, T.; Li, M.; Wu, Y. Super-flat and uni-oriented cobalt film electrodeposited by modulating the crystal nucleation and growth behavior. *Appl. Surf. Sci.* **2024**, *645*, 158795. [[CrossRef](#)]
50. Safavi, M.S.; Tanhaei, M.; Ahmadipour, M.F.; Adli, R.G.; Mahdavi, S.; Walsh, F.C. Electrodeposited Ni-Co alloy-particle composite coatings: A comprehensive review. *Surf. Coat. Technol.* **2020**, *382*, 125153. [[CrossRef](#)]
51. Lupi, C.; Dell’Era, A.; Pasquali, M. Nickel–cobalt electrodeposited alloys for hydrogen evolution in alkaline media. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 2101–2106. [[CrossRef](#)]
52. Pariona, M.M.; Telegiński, V.; dos Santos, K.; dos Santos, E.L.R.; Riva, R. AFM study of the effects of laser surface remelting on the morphology of Al–Fe aerospace alloys. *Mater. Charact.* **2012**, *74*, 64–76. [[CrossRef](#)]
53. Bard, A.J.; Faulkner, L.R.; White, H.S. *Electrochemical Methods. In Fundamental and Applications*, 3rd ed.; Wiley: New York, NY, USA, 2022.
54. Zhai, W.; Ma, Y.; Chen, D.; Ho, J.C.; Dai, Z.; Qu, Y. Recent progress on the long-term stability of hydrogen evolution reaction electrocatalysts. *InfoMa* **2022**, *4*, e12357. [[CrossRef](#)]
55. Zhang, C.; Xu, Z.; Han, N.; Tian, Y.; Kallio, T.; Yu, C.; Jiang, L. 2023, Superaerophilic/superaerophobic cooperative electrode for efficient hydrogen evolution reaction via enhanced mass transfer. *Sci. Adv.* **2023**, *9*, eadd6978. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

11.6. Application of anion exchange membranes Fumasep FAA-3-PK-130 and PiperION as components of a laboratory electrolyzer for electrochemical hydrogen evolution



Advances in Science and Technology Research Journal, 2026, 20(1), 152–161
https://doi.org/10.12913/22998624/210473
ISSN 2299-8624, License CC-BY 4.0

Received: 2025.07.26
Accepted: 2025.09.08
Published: 2025.11.21

Application of anion exchange membranes Fumasep FAA-3-PK-130 and PiperION as components of a laboratory electrolyzer for electrochemical hydrogen evolution

Aleksandra J. Domańska¹ , Piotr Maciej Skitał^{2*} 

¹ Doctoral School of the Rzeszow University of Technology, 35-959 Rzeszów, Poland

² Faculty of Chemistry, Rzeszow University of Technology, 35-959 Rzeszów, Poland

* Corresponding author's e-mail: pskital@prz.edu.pl

ABSTRACT

The aim of this study was to investigate the performance of anion exchange membranes in the electrochemical hydrogen evolution process, which is an important issue in the context of the development of sustainable hydrogen technologies. Fumasep FAA-3-PK-130 and PiperION membranes (40 μm) were used, their properties enabling operation in 1 M NaOH solution at room temperature. The cathodes employed were 304 stainless steel and a nanostructured Co-Ni alloy coating obtained by cobalt and nickel co-deposition. The nanostructured coating enabled resistance reductions of 25.50% and 36.61% for FAA-3-PK-130 and PiperION, respectively. Comparative analysis showed that PiperION exhibited lower resistance but also lower conductivity than FAA-3. Membrane thicknesses were examined after activation to the OH⁻ form. PiperION demonstrated higher liquid absorption, with a swelling ratio of 42.50%, compared to 32.31% for FAA-3. Owing to its advanced polymer backbone, PiperION offers lower resistance and improved anion transport selectivity, while maintaining high stability in alkaline environments. These studies allowed us to evaluate the properties of modern AEM membranes under alkaline conditions and compare their potential for use in hydrogen electrolysis.

Keywords: anion exchange membrane, electrolytic hydrogen production, hydrogen efficiency, alkaline water electrolysis.

INTRODUCTION

Hydrogen production by electrolysis powered by renewable energy sources (RES) is an environmentally friendly method of obtaining hydrogen. The resulting hydrogen can be used to generate clean energy [1]. However, global hydrogen production still relies heavily on carbon-based feedstocks [2]. In a report published in 2024, the International Energy Agency (IEA) noted that only 1 Mt of low-emission hydrogen was produced in 2023, of which merely 0.1 Mt originated from electrolysis [3]. The high cost of this method contributes to the low share of green hydrogen in overall production and limits its large-scale industrial deployment [4].

Water electrolysis requires the use of a strong electrolyte, either acidic or alkaline, to ensure

efficient and continuous charge transport between electrodes [5]. Another important component in the electrolyzer setup is the ion-exchange membrane, composed of functional ionic groups attached to a polymer backbone [6]. When the membrane conducts protons (H⁺), the process is referred to as PEM (proton exchange membrane) electrolysis. In contrast, membranes that allow hydroxide ions (OH⁻) to pass are used in AEM (anion exchange membrane) electrolysis [7]. PEM electrolysis enables higher current densities and thus greater efficiency. However, commercially available proton-exchange membranes such as Nafion are expensive. Moreover, the use of noble metals such as platinum, iridium, and ruthenium as catalysts at the cathode and anode further increases costs, due to the strongly acidic

environment of the membrane [8, 9]. Alkaline electrolysis allows for the use of more affordable transition metal catalysts, such as nickel and cobalt [10]. As shown in studies [11, 12], AEM electrolysis can deliver comparable performance while significantly reducing costs, making it a cost-effective alternative [13]. Nevertheless, AEM technology still requires further investigation regarding membrane and catalyst stability, as well as energy efficiency, to increase hydrogen's role in the future energy economy [14, 15].

There are many ion-exchange membranes available on the market. Typically, anion-exchange membranes are constructed of a hydrocarbon backbone with quaternary ammonium groups, which bind water and allow the transport of OH⁻ ions [16]. As indicated by Wijaya et al. [17] Fumasep® FAA-3 series produced by Fumatech are materials that provide performance, durability, versatility of applications and at the same time affordability. The series includes products with different thicknesses but also reinforced options [18]. The Fumasep FAA-3-PK-130 membrane was described by Giovanelli et al. [19], as reported by the authors contains FAA-3 as an ionomer with poly (phenylene oxide) (PPO) as the backbone and polyetheretherketone (PEEK) as the auxiliary polymer matrix. This makes it possible to improve the mechanical properties while mitigating the swelling effect during water adsorption. Due to its high ionic conductivity, durability and favourable cost/efficiency ratio, the Fumasep FAA-3-PK-130 membrane is a benchmark in the evaluation of newly developed anion exchange membranes.

Another example of ion exchange membranes is the PiperION® offered by Versogen™, produced from a functional poly(arylpiperidine) resin. Based on a study by Hyun et al. [20] showed that the PiperION membrane did not show any damage compared to FAA-3, among others. Furthermore, it had better stability due to its higher boundary stress. A variant with microporous poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) reinforcement is also available [21]. The manufacturer indicates that the lack of reinforcement allows a higher ionic conductivity, while the mechanical reinforcement of the membrane provides a higher performance. Rutjens et al. studied the effect of PiperION thickness on CO₂ electroreduction performance. They showed that membranes with thicknesses of 22 and 35 μm provided better performance. In contrast, a membrane

with a thickness of 80 μm introduced a higher internal resistance and resulted in significantly higher cell voltages [22].

The present work deals with the use of commercially available anion exchange membranes and comparisons of their performance in the electrolytic hydrogen evolution process. The electrolyser design used a Fumasep FAA-3-PK-130 membrane and a PiperION® self-supporting membrane (without reinforcement) with a thickness of 40 μm. The role of the cathode was played by 304 steel and a Co-Ni alloy coating, which was obtained by electrodeposition on the surface of 304 steel. By measuring the potential of the electrode system and the voltage of the system as a function of current, the influence of the membrane as an electrolyser element was observed. These results were compared with measurements recorded without membranes, which were published in an earlier paper [23]. The conducted research aims to supplement the current knowledge on the practical application of modern AEM membranes available on the market and to indicate directions for their further optimization in the alkaline electrolysis process as an ecological hydrogen production.

MATERIALS AND METHODS

Preparation of membranes

The membranes were purchased from Fuel Cell Store and were supplied in dry form, Table 1 contains their parameters and properties. As recommended by the manufacturers, the membranes were converted to OH⁻ form by placing them in NaOH solutions. The FAA-3-PK-130 membrane was placed for 24 h in 0.5 M NaOH (p.a., CHEMPUR) at room temperature. The PiperION, on the other hand, was placed in the same conditions and concentration for one hour, after which the solution was replaced with fresh solution and left for another hour, as recommended by the manufacturer. After rinsing with distilled water, the membranes were ready for the electrolysis process.

The amount of phenyl groups and the presence of ether bridges in the polymer backbone determine the susceptibility of the membrane to oxidation. Based on the available literature [19, 24], it can be concluded that FAA-3-PK-130, which contains numerous phenyl groups linked

Table 1. AEM parameters provided by producers

Parameter	AEM	
	FAA-3-PK	PiperION
Nominal thickness [μm]	130	40
Type of functional group	Quaternary ammonium groups	Piperazine groups
Amount of phenyl groups	Very large	Lower concentration
Presence of ether bridges	Yes	None
Range of stability (pH) w 25 °C	0–14	1–14

by ether bridges, is more susceptible to oxidative degradation than PiperION, whose aromatic structure is devoid of such bonds, resulting in higher chemical stability.

Using the Digital Thickness Gauge produced by Mitutoyo (Japan), membrane thicknesses were measured as OH^- by taking measurements on the measured area, then the arithmetic mean was calculated and the standard deviation (\pm SD) was reported.

Electrolytic hydrogen evolution

The designed and constructed set-up of the laboratory electrolyser, which allows simultaneous collection of hydrogen and oxygen. The laboratory electrolyser was made of glass, hence the need to use NaOH solution instead of potassium hydroxide. The upper part of the chambers contained a glass drain, which was connected via rubber hoses to the gas collection system and sintered to the electrolytic key. The gas collection system was filled with water, which was displaced by hydrogen and oxygen, respectively, during the measurement. The electrolytic key used 0.6 M Na_2SO_4 , in which the reference electrode, a calomel electrode, was also immersed. This arrangement was used in earlier work [23]. Hydrogen electrolysis was carried out in 1 M NaOH. A 304 steel sheet acted as the anode, while 304 steel and a 5 μm thick Co-Ni alloy coating were also used as the cathode. To ensure the tightness of the system, silicone gaskets with clamps were used, while the sinters connecting the electrolytic keys to the cell assembly were protected with silicone grease.

The research methodology consisted of establishing a constant current on the power supply and recording the potentials of the cathode E_c and anode E_a . The volume of gases produced was also measured. From these measurements, the efficiencies of the electrolysis process were calculated.

RESULTS AND DISCUSSION

Efficiency of the laboratory electrolyser

During the measurement, the volumes of hydrogen and oxygen produced were measured at a constant current, and the dependence of the total volume of the collected gases produced in one hour was determined, as shown in Figure 1. On the basis of the determined regression and the value of the parameter R^2 , it was determined that this dependence was linear. During the calculation, it is the potential of the cathode and anode that verifies how the component affects the efficiency of the electrolysis process.

A parameter that significantly affects the maximum current density is the distance between the cathode and anode, which is confirmed by the work of [25, 26]. Yuzer et al. [27] investigated the effect of reducing the distance between the electrodes from 2.2 cm to 0.8 cm in the electrolysis process. They showed that the energy yield increased by 34%, the hydrogen production rate by 47% and the current density values by about 42%. Figure 2 shows the effect of the inter-electrode distance at maximum current density in the laboratory electrolyser. Analysis of the voltages recorded at 100 mA/cm^2 allows us to conclude that a six-fold (by 2.5 cm) reduction in distance allowed the system voltage to be reduced by two times under these current conditions.

Hydrogen evolution at constant current values

Hydrogen evolution in alkaline solution was carried out using the aforementioned materials as membranes. By setting a constant current value, the response of the system was recorded in the form of the total voltage, as well as the cathode and anode potential. On this basis, $U(j)$ relationships were plotted, as represented in Figure 3, for the 304 steel cathode (A) and alloy coating (B) measurements.

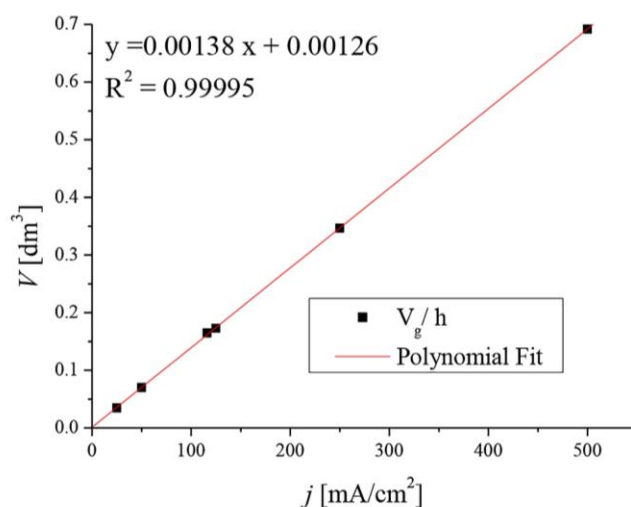


Figure 1. Dependence of the total volume of gases collected on the current density produced in one hour

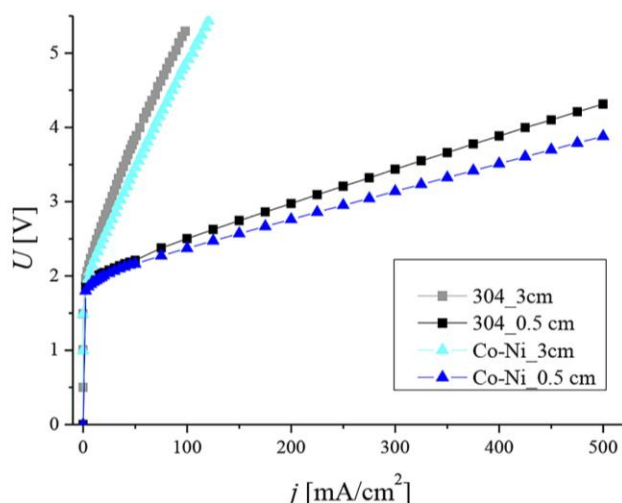


Figure 2. Effect of electrode distance difference in a laboratory electrolyser

Based on the measurements, the PiperION membrane, compared to FAA-3-PK-130, introduces less internal resistance in the electrolyser system, as it exhibits lower voltages at a given current value. The Co-Ni alloy coating nanostructure performs better as a cathode than chromium-nickel steel, in both cases, without and with membranes.

The potential distribution is shown in Figure 4, with graph (A) showing the data for the chromonickel cathode and (B) for the cobalt-nickel coated cathode. The greatest differences were

observed in the potential characteristics of the anode, where the substrate of the electrode reaction is OH⁻, an anion passed through the membranes. The cathode in anion-exchange membrane systems plays a key role in determining overall cell performance, stability and efficiency [28]. The cathodes we used were electropolished (smooth) chromonickel and a Co-Ni alloy nanostructure, characterised by higher roughness. The porosity and hydrophobicity of the cathode affect water distribution, with optimally loaded cathodes supporting better water management and reducing

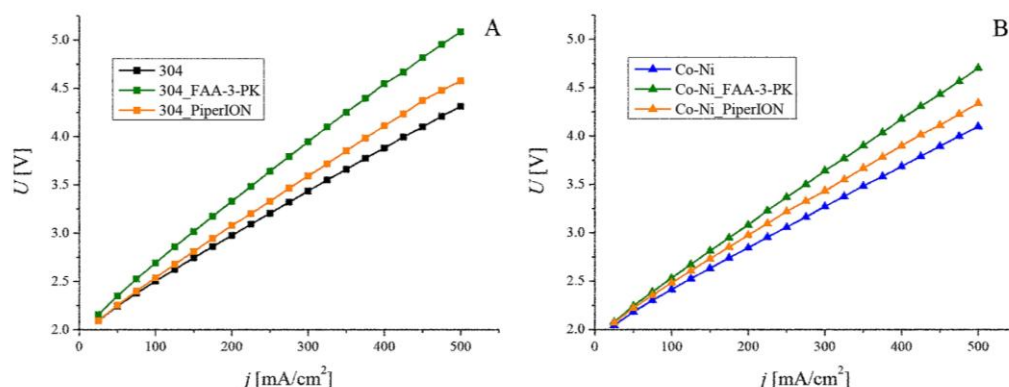


Figure 3. Dependence of electrolyser voltage as a function of current density for the system without membrane, with FAA-3-PK membrane and PiperION for 304 steel cathode (A) and Co-Ni alloy coating (B)

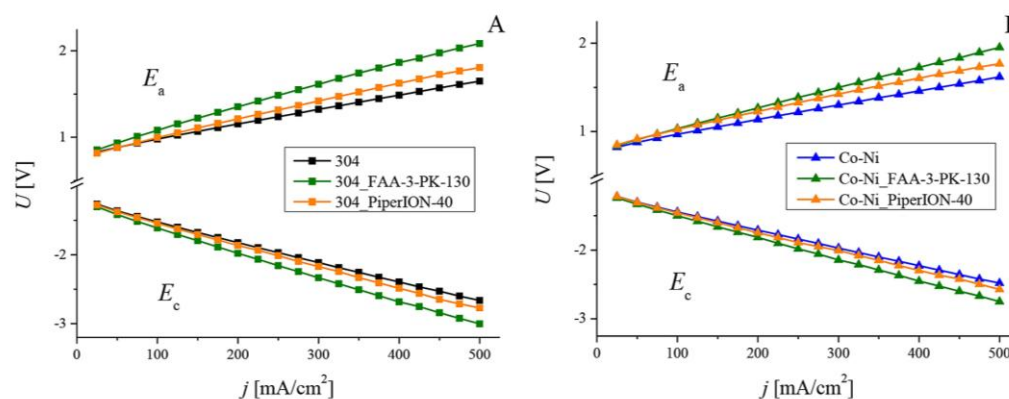


Figure 4. Potentials of cathode E_c and anode E_a as a function of current for (A) – 304 steel and (B) – Co-Ni nanostructure

mass transport losses on the cathode, which indirectly supports anode performance [29]. The studies of Li et al. [30] and Faid et al. [31] indicates that electrochemical oxidation of phenyl groups, located in the membrane, under the influence of OER potentials, can lead to a decrease in local pH, which subsequently reduces catalytic activity. This means that the chromonickel used as anode should be replaced with a more active material, especially when anion exchange membranes are used in the system.

The membranes used in the study differ in material, structure but also in thickness. Hence, the question is whether PiperION, despite its material, would not show inferior properties in terms of performance if its thickness were similar to FAA-3-PK. According to a study by Kong et al. [32], the 80 μm PiperION showed

a surface resistance of $0.344 \Omega\text{cm}^2$, while the 50 μm thick FAA-3 showed a surface resistance of $0.4 \Omega\text{cm}^2$. The authors indicate that the electrolysis performance is significantly dependent on the surface resistance of the membranes. From this, we can conclude that thickness has a significant effect on a membrane of the same type [33], and that it is the material and its properties, such as ion exchange capacity or surface resistivity (as well as volume resistivity), that determine the membrane performance in hydrogen evolution.

Based on the plotting of the $U(I)$ relationship and linear regression, the average resistance R was determined as the slope coefficient of the straight line, as shown in Figure 5. The resistance of the set using membranes was then compared with the resistance characterising the set

without the additional element, the difference representing the contribution of the membrane to the total resistance.

When using 304 steel as the cathode for the FAA-3-PK-130 and PiperION-40 membrane, average resistances of 0.758 and 0.306 Ω were determined, respectively, while 0.604 and 0.224 Ω were determined for the Co-Ni coating. The nanostructure of the alloy coating resulted in lower resistances of 25.50 % and 36.61 % for FAA-3-PK-130 and PiperION-40, respectively. These results confirm the important role played by the cathode material in electrolysis with anion-exchange membranes.

The system we present here involves a membrane that is in the field region parallel between the electrodes while not adjacent to them, so the Through-Plane (TP) method, which takes into account the direction of the current through the thickness of the membrane, was used to determine the ionic conductivity σ [34]. The value of σ [mS/cm] can be calculated from Equation 1 given in the paper [35]:

$$\sigma = \frac{l}{A \cdot R} \quad (1)$$

where: *l* – membrane thickness [cm], *R* – measured resistance [Ω], *A* – contact area of measuring electrodes [cm²].

The surface resistance *ASR* [Ωcm²], defined as the product of membrane area and its resistance, was also taken into account [36], as shown in Equation 2:

$$\sigma = \frac{l}{ASR} \quad (2)$$

The active area refers to the part of the membrane through which current flows, i.e., the cross-sectional area between the electrodes. Assuming that the current flows through an area equal to the surface of the cathode facing the membrane (as it limits the cross-sectional area of current flow), the surface resistance (*ASR*) value in this case is equal to the measured resistance *R*. Based on the *ASR* values, the ionic conductivity σ was calculated. Somayyed et al. [37], in their calculations involving the FAA-3-PK-130 membrane, used the area of the membrane immersed in the electrolyte, which does not necessarily match the electrode surface. Considering the membrane area between the seals (in contact with the electrolyte), the value amounts to 5.3025 cm². Numerical results are presented in Table 2. The values vary depending on the adopted assumptions, highlighting the importance of evaluating not only experimental parameters and conditions but also calculation methods and underlying assumptions.

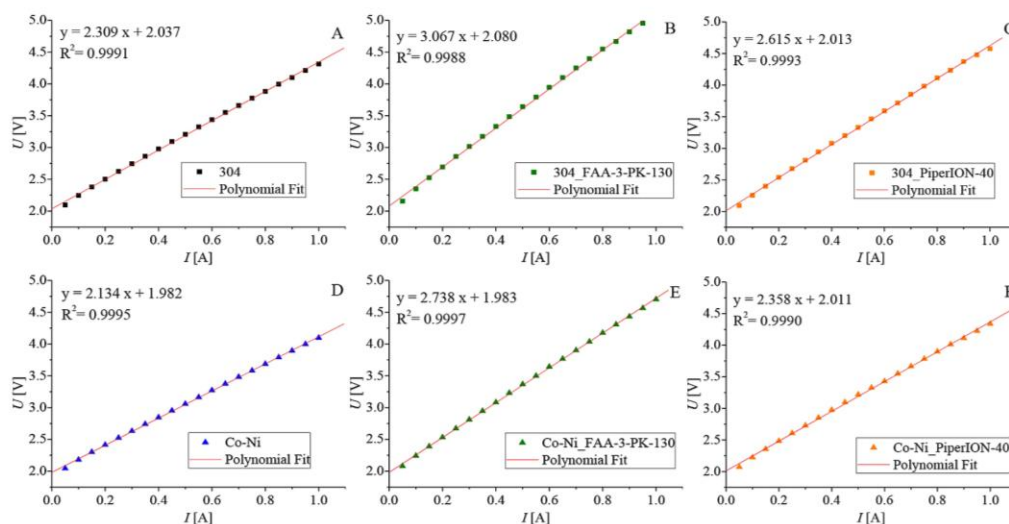


Figure 5. Dependence of system voltage as a function of current with linear regression for (A, B, C) – 304 steel and (D, E, F) – Co-Ni nanostructure. The results shown as (A, D) represent measurements without the use of membranes, while (B, E) and (C, F) are results recorded with the FAA-3-PK-130 and PiperION-40 membranes, respectively

Literature sources also provide information on the method for determining the “true hydroxide conductivity”, which takes into account the membrane thickness after activation, i.e., after swelling [18]. The thickness was measured using a micrometer, with average values of 0.172 ± 0.003 mm and 0.057 ± 0.002 mm for FAA and PiperION, respectively. Based on these measurements, the membrane swelling ratio $SR_{\%}$ was calculated using Equation 3, where the subscripts w and d refer to the membrane in the wet and dry states, respectively. The $SR_{\%}$ values indicate that the membranes increased their thickness by 32.31% and 42.50%, with PiperION showing a greater liquid uptake capacity.

$$SR_{\%} = \frac{l_w - l_d}{l_d} \cdot 100\% \quad (3)$$

(3A comparative analysis of the two membranes tested indicated that PiperION has lower resistance, but also conductivity. This phenomenon is explained by Luo et al. [38], indicating a more amorphous microstructure in the case of PiperION. There are quaternary ammonium groups on the rigid backbone of its polymer. This reduces the dissimilarity between the backbone and the ionic groups. In contrast, FAA-3 has a

less rigid backbone because it contains ether groups. In general, conductivity increases with water uptake. On the other hand, according to the information found in the paper [39], an increase in water uptake can counteract the conductivity of the material by decreasing the concentration of mobile ions in the hydrophilic phase.

The resistances discussed above refer to average values calculated over a wide current range (0.05–1 A). The difference in voltage at individual measurement points relative to the data recorded without the membrane shows the contribution of the membrane to the lowering of the electrolyser system potential at a given current value. From these results, shown in Figure 6, it is noted that the operation of the PiperION membrane is less dependent on the cathode material than that of the FAA-3-PK, which may be due to its better stability [20].

Influence of membranes on hydrogen evolution efficiency

Measuring the volume of gases produced during alkaline electrolysis allowed the performance of the process with anion exchange membranes to be presented and compared with electrolysis without

Table 2. Calculated values for the average resistance R and the surface resistance ASR of the membranes

Cathode material	304		Co-Ni		Based on the equation reported in the literature
	FAA-3-PK-130	PiperION-40	FAA-3-PK-130	PiperION-40	
ASR [Ωcm^2] (=R)	0.758	0.306	0.604	0.224	[34]
σ [mS/cm]	17.15	13.07	21.52	17.86	[36]
	3.234	2.465	4.059	3.374	[37]

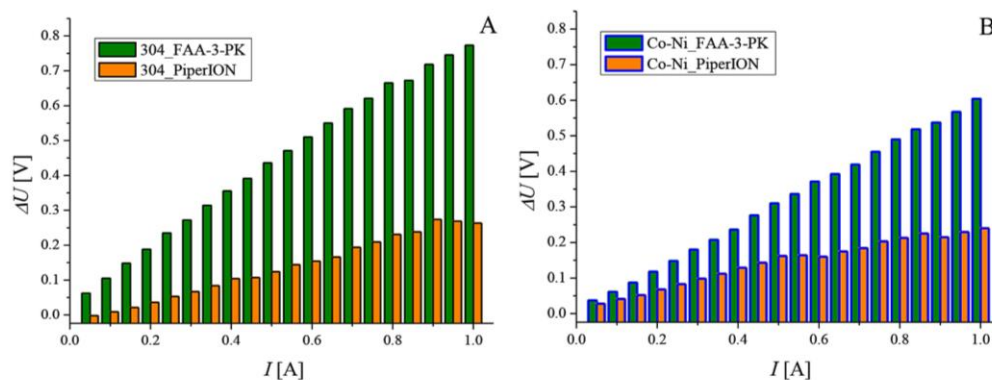


Figure 6. Point voltage difference as a function of current relative to data recorded without the membrane for (A) – 304 steel and (B) – Co-Ni nanostructure

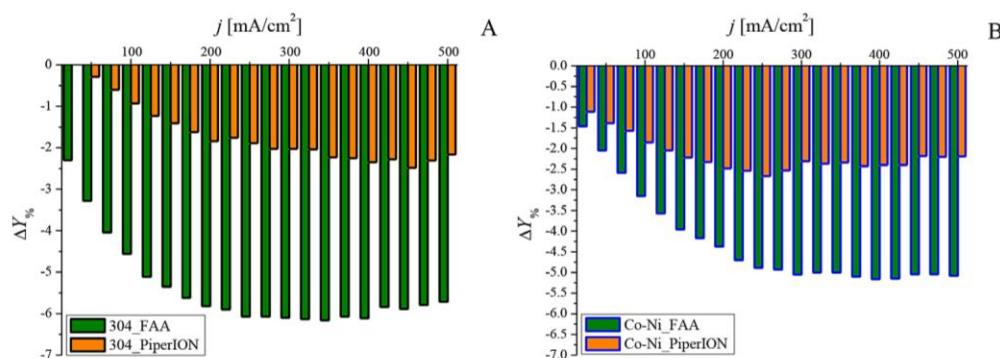


Figure 7. Decrease in percentage yield $Y_{\%}$ of the electrolysis process relative to measurements carried out without AEM for (A) – 304 steel and (B) – Co-Ni nanostructure

Table 3. Hydrogen evolution yield parameters measured at a current density of 250 mA/cm²

Cathode material	304			Co-Ni		
Parameter	Without membrane	FAA-3-PK-130	PiperION-40	Without membrane	FAA-3-PK-130	PiperION-40
$Y_{\%}$	50.66	44.60	48.78	55.05	50.16	52.38
gH ₂ /kWh	12.87	11.32	12.39	13.98	12.69	13.28
kJ/molH ₂	564.8	641.6	586.6	519.8	573.1	547.4

their membranes. Figure 7 shows the decrease in the percentage yield $Y_{\%}$ of the electrolysis process relative to measurements carried out without the use of AEM. The largest difference in membrane performance was registered for the 304 surface, the Co-Ni nanostructure stabilises the hydrogen evolution reaction (HER), and the PiperION membrane causes a smaller decrease in performance. The PiperION membrane showed a smaller drop in efficiency compared to the Co-Ni cathode, but at very low current densities, values which are not considered in industrial electrolyzers. Table 3 represents the characteristic parameters for determining the hydrogen evolution efficiency calculated from measurements at a current density of 250 mA/cm².

CONCLUSIONS

1. The introduction of an additional membrane element into the system resulted in an increase in resistance and a concomitant increase in electrolyser system voltage. However, this element provides less permeation and mixing of gases (H₂, O₂), which can affect the efficiency of product separation.
2. As a classical membrane, FAA-3-PK-130 is a good reference system, but has a higher

ionic resistance. PiperION, thanks to its modern polymer carrier, offers lower resistance and better selectivity for anion transport, while maintaining high durability in alkaline environments.

3. Despite their higher cost, piperazine membranes have greater chemical durability and lower gas permeability, making them an attractive alternative to classical membranes based on quaternary ammonium groups.
4. The lower resistance in the AEM leads to a higher yield and improved hydrogen release efficiency. Combined with the enhanced durability and selectivity of modern membranes, this creates promising prospects for the development of next-generation alkaline electrolyzers. Future studies could focus on balancing cost, chemical stability and scalability to enable broader industrial implementation.

Acknowledgments

This research was funded by the Minister of Science and Higher Education Republic of Poland within the program “Regional Excellence Initiative” for Rzeszow University of Technology, 2024–2027, agreement no. RID/SP/0032/2024/01.

REFERENCES

- Mazzeo D., Herdem M., Matera N., Wen J. Green hydrogen production: Analysis for different single or combined large-scale photovoltaic and wind renewable systems. *Renewable Energy*. 2022; 200: 360–378. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.09.057>
- Kumar S., Lim H. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. *Energy Rep.* 2022; 8: 13793–13813. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.10.127>
- IEA. Global Hydrogen Review 2024. IEA, Paris; 2024. <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2024>
- Badgett A., Ruth M., James B., Pivovar B. Methods identifying cost reduction potential for water electrolysis systems. *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2021; 33: 100714. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2021.100714>
- Domańska A., Skitał P. Mathematical modeling of the hydrogen evolution process on nickel, cobalt, and Co-Ni alloy coatings in acidic and alkaline environments. *Chem. Process Eng. NEW. FRONT.* 2025; 46(1): e82. <https://doi.org/10.24425/cpe.2025.153667>
- Hagesteijn K., Jiang S., Ladewig B. A review of the synthesis and characterization of anion exchange membranes. *J. Mater. Sci.* 2018; 53: 11131–11150. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2409-y>
- Carbone A., Campagna Zignani S., Gatto I., Trocino S., Aricò A.S. Assessment of the FAA3-50 polymer electrolyte in combination with a NiMn₂O₄ anode catalyst for anion exchange membrane water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2020; 45(16): 9285–9292. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.150>
- Serhat Akyüz E., Telli E., Farsak M. Hydrogen generation electrolyzers: Paving the way for sustainable Energy. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2024; 81: 1338–1362. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.07.175>
- Campagna Zignani S., Lo Faro M., Carbone A., Italiano C., Trocino S., Monforte G., Aricò A.S. Performance and stability of a critical raw materials-free anion exchange membrane electrolysis cell. *Electrochim. Acta*. 2022; 413: 140078. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140078>
- Skitał P., Domańska A. Modeling of the simultaneous hydrogen evolution and cobalt electrodeposition. *ChemPhysChem*. 2022; 23: e202200148. <https://doi.org/10.1002/cphc.202200148>
- Bernat R., Milewski J., Dybinski O., Martsinchyk A., Shuhayeu P. Review of AEM electrolysis research from the perspective of developing a reliable model. *Energies*. 2024; 17(20): 5030. <https://doi.org/10.3390/en17205030>
- Pandiarajan T., John Berchmans L., Ravichandran S. Fabrication of spinel ferrite based alkaline anion exchange membrane water electrolyzers for hydrogen production. *RSC Adv.* 2015; 5(43): 34100–34108. <https://doi.org/10.1039/C5RA01123J>
- Chae J.E., Choi J., Lee S., Park C., Kim S. Effects of fabrication parameters of membrane-electrode assembly for high-performance anion exchange membrane fuel cells. *J. Ind. Eng. Chem.* 2024; 133: 255–262. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.11.063>
- Vincent I., Bessarabov D. Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: A review. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2018; 81: 1690–1704. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.258>
- Zakaria, Z. and Kamarudin, S.K. A review of alkaline solid polymer membrane in the application of AEM electrolyzer: Materials and characterization. *Int J Energy Res.* 2021; 45(13): 18337–18354. <https://doi.org/10.1002/er.6983>
- Barnes A.M., Liu B., Buratto S.K. Humidity-dependent surface structure and hydroxide conductance of a model quaternary ammonium anion exchange membrane. *Langmuir*. 2019; 35(44): 14188–14193. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02160>
- Wijaya G.H.A., Im K.S., Nam S.Y. Advancements in commercial anion exchange membranes: A review of membrane properties in water electrolysis applications. *Desalin. Water Treat.* 2024; 320: 100605. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100605>
- Khalid H., Najibah M., Park H.S., Bae C., Hensmeier D. Properties of anion exchange membranes with a focus on water electrolysis. *Membranes*. 2022; 12(10), 989. <https://doi.org/10.3390/membranes12100989>
- Giovanelli A., Pozio A., Pucci A., Geppi M., Martini F. Fumasep FAA-3-PK-130: Exploiting multinuclear solid-state NMR to shed light on undisclosed structural properties. *Polymer*. 2024; 311: 127536. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2024.127536>
- Hyun J., Kim H. Powering the hydrogen future: current status and challenges of anion exchange membrane fuel cells. *Energy Environ. Sci.* 2023; 16(12): 5633–5662. <https://doi.org/10.1039/D3EE01768K>
- Endrödi B., Kecsenovity E., Samu A., Halmágyi T., Rojas-Carbonell S., Wang L., Yan Y., Janáky C. High carbonate ion conductance of a robust PiperION membrane allows industrial current density and conversion in a zero-gap carbon dioxide electrolyzer cell. *Energy Environ. Sci.* 2020; 13(11): 4098–4105. <https://doi.org/10.1039/D0EE02589E>
- Rutjens B., von Foerster K., Schmid B., Weinrich H., Sanz S., Tempel H., Eichel R. Impact of the PiperION anion exchange membrane thickness on the performance of a CO₂-to-HCOOH three-compartment electrolyzer. *Ind. Eng. Chem. Res.*

- 2024; 63(9): 3986–3996. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c04459>
23. Domańska A., Skitał P. Electrodeposition of alloy nanostructures (Co-Ni) in the presence of sodium benzene sulfonate (SBS) and their application in alkaline hydrogen evolution. *Molecules*. 2025; 30(8): 1771. <https://doi.org/10.3390/molecules30081771>
 24. Pan D., Bakvand P.M., Pham T.H., Jannasch P. Improving poly(arylene piperidinium) anion exchange membranes by monomer design. *J. Mater. Chem. A*. 2022; 10: 16478–16489. <https://doi.org/10.1039/D2TA03862E>
 25. Li X., Zhao L., Yu J., Liu X., Zhang X., Liu H., Zhou W. Water splitting: From Electrode to green energy system. *Nano-Micro Lett.* 2020; 12: 131. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00469-3>
 26. Darband G.B., Aliofkhaezai M., Shanmugam S. Recent advances in methods and technologies for enhancing bubble detachment during electrochemical water splitting. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2019; 114: 109300. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109300>
 27. Yuzer B., Selcuk H., Chehade G., Demir M.E., Dincer. Evaluation of hydrogen production via electrolysis with ion exchange membranes. *Energy*. 2020; 190: 116420. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116420>
 28. Wang R., Ohashi M., Ishida M., Ito H. Water transport analysis during cathode dry operation of anion exchange membrane water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2022; 47(97): 40835–40848. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.09.181>
 29. Tricker A.W., Lee J.K., Shin J.R., Danilovic N., Weber A.Z., Peng X. Design and operating principles for high-performing anion exchange membrane water electrolyzers. *J. Power Sources*. 2023; 567: 232967. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.232967>
 30. Li D., Matanovic I., Lee A.S., Park E.J., Fujimoto C., Chung H.T., Kim Y.S. Phenyl Oxidation Impacts the Durability of Alkaline Membrane Water Electrolyzer. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019; 11(10): 9696–9701. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b00711>
 31. Faid A.Y., Xie L., Barnett A.O., Seland F., Kirk D., Sunde S. Effect of anion exchange ionomer content on electrode performance in AEM water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2020; 45(53): 28272–28284. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.202>
 32. Kong T.H., Thangavel P., Shin S., Kwon S., Choi H., Lee H., Park N., Woo J.-J., Kwon Y. In-situ ionomer-free catalyst-coated membranes for anion exchange membrane water electrolyzers. *ACS Energy Lett.* 2023; 8(11): 4666–4673. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.3c01418>
 33. Caielli T., Ferrari A.R., Bonizzoni S., Sedi-va E., Capri A., Santoro M., Gatto I., Baglio V., Mustarelli P. Synthesis, characterization and water electrolyzer cell tests of poly(biphenyl piperidinium) Anion exchange membranes. *J. Power Sources*. 2023; 557: 232532. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232532>
 34. Cooper K. Characterizing through-plane and in-plane ionic conductivity of polymer electrolyte membranes. *ECS Trans.* 2011; 41: 1371–1380. <https://doi.org/10.1149/1.3635668>
 35. Lin X., Kirk D.W. An improved hydroxide conversion process of anionic exchange membranes for alkaline fuel cells. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 2019; 22(4): 173–178. <https://doi.org/10.14447/jnmes.v22i4.a01>
 36. Henkensmeier D., Najibah M., Harms C., Žitka J., Hnát J., Bouzek K. Overview: state-of-the-art commercial membranes for anion exchange membrane water electrolysis. *J. Electrochem. En. Conv. Stor.* 2021; 18(2): 024001. <https://doi.org/10.1115/1.4047963>
 37. Rakhshani S., Araneo R., Pucci A., Rinaldi A., Giuliani C., Pozio A. Synthesis and characterization of a composite anion exchange membrane for water electrolyzers (AEMWE). *Membranes*. 2023; 13(1) 109. <https://doi.org/10.3390/membranes13010109>
 38. Luo X., Rojas Carbonell S., Yan Y., Kusogil A. Structure-transport relationships of poly(aryl piperidinium) anion-exchange membranes: Effect of anions and hydration. *J. Membr. Sci.* 2020; 598: 117680. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117680>
 39. Kim Y.S. and Pivovar B.S. Moving beyond mass-based parameters for conductivity analysis of sulfonated polymers. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2010; 1(1): 123–148. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-073009-101309>