

## Magdalena Popczyk

Uniwersytet Śląski, Instytut Nauki o Materiałach, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice, Poland  
Corresponding author. E-mail: magdalena.popczyk@us.edu.pl

Otrzymano (Received) 05.01.2010

# KSZTAŁTOWANIE WŁAŚCIWOŚCI ELEKTROCHEMICZNYCH NIKLOWYCH POWŁOK KOMPOZYTOWYCH ZAWIERAJĄCYCH MOLIBDEN LUB WOLFRAM

Powłoki kompozytowe Ni+Mo oraz Ni+W otrzymano z elektrolitów do niklowania, zawierających dodatkowy składnik kompozytowy (Mo, W) w postaci odrębnej fazy. Charakterystykę aktywności elektrochemicznej otrzymanych powłok w procesie wydzielania wodoru prowadzono metodą stacjonarnych krzywych polaryzacji oraz metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Badania te wykonano w 5 M roztworze KOH za pomocą skomputeryzowanego zestawu do badań elektrochemicznych Autolab. Elektrode pomocniczą stanowiła siatka platynowa, natomiast elektrodą odniesienia była elektroda tlenkowo-rtęciowa - Hg/HgO/6MKOH. Na podstawie otrzymanych widm impedancyjnych, korzystając z programu aproksymacyjnego CNLS, dobrano model obwodu zastępczego CPE1. Parametry tego obwodu, takie jak: opór przeniesienia ładunku elektrycznego  $R_{ct}$ , parametr pojemnościowy  $T$ , współczynnik dyspersji  $\phi$  i opór elektrolitu  $R_s$  pozwoliły obliczyć współczynnik elektrochemicznie czynnej powierzchni  $R_f$ . Wyznaczono również wartości stałych szybkości, na podstawie których obliczono stopień pokrycia powierzchni elektrody zaadsorbowanym wodorem. W celu określenia aktywności wewnętrznej powłok uwzględniono wartość współczynnika elektrochemicznie czynnej powierzchni  $R_f$ , odnosząc wartości stałych szybkości do powierzchni znormalizowanej.

Wykazano, że powłoka kompozytowa Ni+Mo charakteryzuje się podwyższoną aktywnością elektrochemiczną w procesie wydzielania wodoru w porównaniu do powłoki kompozytowej Ni+W. Wysoka aktywność tej powłoki w procesie wydzielania wodoru wynika z właściwości granicy faz związanej z odmienną orientacją krystalitów niklu przy zabudowanym ziarnie molibdenu w porównaniu do ich orientacji w głębi osnowy niklowej. Stwierdzono, że fakt ten ma ścisły związek ze zmianą mechanizmu reakcji wydzielania wodoru i zmiany etapu limitującego, z etapu Heyrovsky'ego na etap Volmera. Tak otrzymana powłoka kompozytowa może być zastosowana jako materiał elektrodowy w procesie wydzielania wodoru.

Słowa kluczowe: powłoka kompozytowa, nikiel, molibden, wolfram, proces wydzielania wodoru (HER), elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS)

## FORMATION OF THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF NICKEL COMPOSITE COATINGS CONTAINING MOLYBDENUM OR TUNGSTEN

Electrodeposition of Ni+Mo and Ni+W composite coatings was conducted with nickel-plating baths, containing additional composite component (Mo, W) in separate phase. The electrochemical activity of these coatings was studied in the process of hydrogen evolution reaction (HER) using steady-state polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods. These measurements were carried out in 5 M KOH solution, using Autolab<sup>®</sup> electrochemical system. The auxiliary electrode was a platinum mesh and the reference electrode was of the type Hg/HgO/6 M KOH. Complex plane plots were analysed using a modified version of a complex non-linear least-squares fitting program (CNLS), from which the experimental parameters of an electrical equivalent circuit were determined. It has been found that impedance behaviour may be well described by the one-CPE electrode model. Approximations of the experimental impedances permitted to determine the following parameters:  $R_{ct}$  charge-transfer resistance,  $R_s$  solution resistance,  $T$  capacity parameter,  $\phi$  coefficient of dispersion and in consequence the surface roughness factor  $R_f$  was estimated. Basing on the results of EIS measurements the rate constants of the HER as well as the surface coverage by adsorbed hydrogen were also determined. Intrinsic activity of the composite coatings is related to the real (per unit of real surface area) rate constants. In order to evaluate the true catalytic effect of the investigated coatings the values of the rate constants divided by the roughness factor.

It was found that Ni+Mo composite coating is characterized by enhanced electrochemical activity towards hydrogen evolution as compared with Ni+W composite coating. High activity of this coating in the hydrogen evolution reaction results from property of phase boundary connected with different orientation of nickel crystallites at the embedded molybdenum grain in comparison with their orientation in the depth of nickel matrix. It was found that this fact has accurate relation with change of mechanism of hydrogen evolution reaction and change of limit stage, with Heyrovsky stage on Volmer stage. Thus obtained composite coating may be useful in application as electrode material for the hydrogen evolution reaction.

Keywords: composite coating, nickel, molybdenum, tungsten, hydrogen evolution reaction (HER), electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

## WSTĘP

Wymagania stawiane nowoczesnej elektrochemii dotyczą m.in. poszukiwania nowych materiałów elektrodowych, których właściwości elektrochemiczne byłyby znacznie lepsze niż materiałów stosowanych dotychczas w różnych procesach elektrochemicznych. Wiele metali i stopów jest aktualnie stosowanych jako materiały elektrodowe. Wśród nich szczególne znaczenie mają metale z grupy żelazowców, a zwłaszcza nikiel, który charakteryzuje się dobrą odpornością korozyjną podczas pracy w agresywnych środowiskach i wysoką aktywnością katalityczną w procesie wydzielania wodoru. Dużą rolę spełniają także wprowadzone do osnowy niklowej składniki kompozytowe, które korzystnie wpływają na różne procesy elektrochemiczne [1-7].

Niniejsza praca dotyczy charakterystyki wpływu rodzaju chromowca (molibdenu i wolframu) na efekty kształtowania elektrochemicznych właściwości powłok kompozytowych Ni+Mo oraz Ni+W, przeznaczonych jako materiały elektrodowe do wydzielania wodoru w środowisku alkalicznym. Wybór rodzaju osnowy i dwóch metali grupy chromowców (Mo i W) jako aktywatorów procesu wydzielania wodoru uzasadniony był stosowaniem stopów niklu z tymi metalami jako materiałów elektrodowych do elektrolitycznego wydzielania wodoru. Celem niniejszej pracy było wykazanie, że wynikiem modyfikacji osnowy niklowej, polegającej na zabudowaniu aktywatora (Mo, W), może być zmiana mechanizmu i kinetyki procesu elektrolitycznego wydzielania wodoru, będąca konsekwencją zmiany struktury krystalitów osnowy niklowej na granicy faz, w porównaniu do ich orientacji w głębi osnowy.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Elektroosadzanie powłok kompozytowych Ni+Mo oraz Ni+W prowadzono z elektrolitów do niklowania, zawierających dodatkowy składnik kompozytowy w postaci odrębnej fazy. Proces osadzania powłok prowadzono w warunkach galwanostatycznych, zgodnie z procedurą opisaną w pracach [3, 4]. Gęstość biegunową płaszczyzn  $p(hkl)$  obliczono, przeprowadzając analizę wartości natężeń poszczególnych refleksów dla niklu, stanowiącego osnowę kompozytu  $I$  w odniesieniu do analogicznych refleksów elektrolitycznie otrzymanego polikrystalicznego niklu  $I_{Ni}$  o chaotycznej orientacji krystalitów. Badania morfologii powierzchni powłok prowadzono na elektronowym mikroskopie skaningowym JEOL JSM - 6480 (obrazy struktury rejestrowano przy napięciu przyspieszającym 15 kV).

Badania procesu wydzielania wodoru powłok Ni+Mo oraz Ni+W prowadzono w 5 M roztworze KOH. Elektrode roboczą stanowiła badana powłoka, elektrodą odniesienia była elektroda tlenkowo-ręciowa - Hg/HgO/6MKOH, połączona z roztworem poprzez kapilarę Ługgina umieszczoną w pobliżu badanej elektrody,

natomiast elektrodą pomocniczą była siatka platynowa o powierzchni 1 dm<sup>2</sup>. Badania te prowadzono za pomocą skomputeryzowanego zestawu do badań elektrochemicznych Autolab®/PGSTAT30 holenderskiej firmy ECO CHEMIE.

Na podstawie otrzymanych stacjonarnych krzywych polaryzacji (steady-state) wyznaczono takie parametry, jak gęstość prądu wymiany  $j_0$  [A cm<sup>-2</sup>] oraz nadpotencjał przy umownie wybranym prądzie równym -0,100 A cm<sup>-2</sup>, które stanowiły kryterium porównania kinetyki wydzielania wodoru.

Badania powłok prowadzone metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej w procesie wydzielania wodoru w środowisku alkalicznym polegały na wykonaniu potencjostatycznych pomiarów impedancji elektrody w 26 punktach pomiarowych w zakresie potencjałów od  $E = -1,230$  V do  $E = -0,950$  V.

Na podstawie otrzymanych widm impedancyjnych, korzystając z programu aproksymacyjnego CNLS, dobierano model obwodu zastępczego CPE1 i porównywano dane doświadczalne z generowaną programowo krzywą modelową. Wyznaczone przez program aproksymacyjny parametry obwodu zastępczego CPE1, takie jak: opór przeniesienia ładunku elektrycznego  $R_{ct}$ , parametr pojemnościowy  $T$ , współczynnik dyspersji  $\phi$  i opór elektrolitu  $R_s$ , pozwoliły obliczyć pojemność elektrycznej warstwy podwójnej  $C$  [8, 9]. Scharakteryzowano wpływ powierzchni powłok na proces wydzielania wodoru, określając dla nich wartości współczynnika elektrochemicznie czynnej powierzchni  $R_f$  jako stosunek obliczonych wartości  $C$  dla danej powłoki do wartości  $C_{dl}$  dla idealnie gładkiej elektrody niklowej (umownie 20  $\mu$ F cm<sup>-2</sup>) [9, 10].

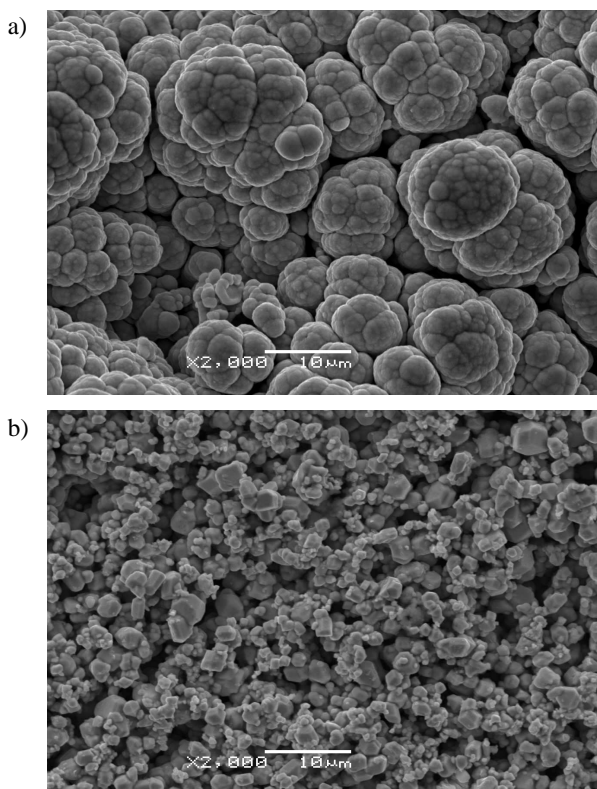
Aby wyznaczyć etap limitujący procesu wydzielania wodoru, przeprowadzono badania w celu określenia stałych szybkości tego procesu ( $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2$  i  $k_{-2}$ ). Wartości tych parametrów kinetycznych w odniesieniu do powierzchni geometrycznej elektrod określają aktywność pozorną, nieuwzględniającą morfologię powierzchni elektrody. Ponieważ w przypadku większości otrzymanych powłok wartości współczynnika elektrochemicznie czynnej powierzchni  $R_f$  są zależne od nadpotencjału  $\Delta E$ , dlatego aktywność rzeczywistą powłok wyznaczono, uwzględniając wartość współczynnika elektrochemicznie czynnej powierzchni dla umownie wybranego nadpotencjału  $\Delta E = -0,200$  V, odpowiadającemu już niewielkim zmianom  $R_f$ . W celu określenia aktywności rzeczywistej uwzględniono więc wartość współczynnika elektrochemicznie czynnej powierzchni  $R_{f200}$ , odnosząc wartość parametru kinetycznego (np. średniej stałej szybkości, wyznaczonej także dla nadpotencjału  $\Delta E = -0,200$  V) do powierzchni znormalizowanej.

Otrzymane wartości stałych szybkości pozwoliły na obliczenie stopnia pokrycia powierzchni elektrody zaadsorbowanym wodorem, zgodnie ze wzorem:

$\theta = (k_1 + k_{-2}) / (k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2})$ , gdzie  $k_1$  i  $k_2$  oznaczają odpowiednio stałe szybkości reakcji Volmera i Heyrovsky'ego. Wartość stopnia pokrycia powierzchni elektrody zaadsorbowanym wodorem wyznaczono także dla nadpotencjału  $\Delta E = -0,200$  V ( $\theta^{200}$ ), gdzie obserwuje się podobnie jak w przypadku współczynnika elektrochemicznie czynnej powierzchni niewielkie zmiany tego parametru. Przy tak wysokiej wartości nadpotencjału, gdzie stopień pokrycia elektrody zaadsorbowanym wodorem osiąga już prawie wartość graniczną, stałe szybkości reakcji odwrotnych można pominąć.

## OMÓWIENIE WYNIKÓW

Otrzymane powłoki kompozytowe Ni+Mo i Ni+W charakteryzują się matową i porowatą powierzchnią. Na powierzchni powłok wyraźnie widoczne są skupiska wbudowanych cząstek aktywatora (Mo, W) (rys. 1). Rozwinięcie powierzchni charakteryzuje się licznymi wzniesieniami i zagłębieniami, które nadają powłokom cechy materiałów powierzchniowo porowatych. Otrzymanie takich powłok jest oparte na adsorpcyjnym mechanizmie osadzania prowadzącym do heterogennej i homogennej zarodkowania i wzrostu osnowy niklowej przy tworzeniu powłoki kompozytowej.



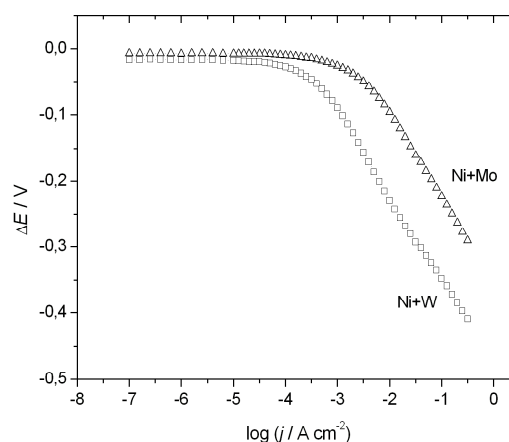
Rys. 1. Morfologia powierzchni powłok kompozytowych: Ni+Mo (a) i Ni+W (b)

Fig. 1. Surface morphology of composite coatings: Ni+Mo (a) and Ni+W (b)

Heterogeny mechanizm oparty jest o adsorpcję jonów niklowych na powierzchni ziaren proszku, natomiast

homogeny na klasycznej elektrokryształizacji niklu na powierzchni katody. Osnowa niklowa może zatem obok chaotycznej orientacji wykazywać dodatkowo uprzywilejowany kierunek wzrostu dla niektórych rodzajów krystalitów, wynikający z dwójakiego mechanizmu tworzenia nowej fazy i obecności aktywatora w jej strukturze. Efekty obudowania ziaren aktywatora niklem oraz zarodkowania niklu na ziarnach aktywatora są bardziej zauważalne w przypadku powłoki kompozytowej Ni+Mo (rys. 1a).

Na podstawie otrzymanych stacjonarnych krzywych polaryzacji dla powłok Ni+Mo oraz Ni+W (rys. 2) porównano wartości nadpotencjału przy umownie wybranym prądzie równym  $-0,100$  A cm<sup>-2</sup>,  $\Delta E_{100}$  oraz wartości gęstości prądu wymiany  $j_0$ .



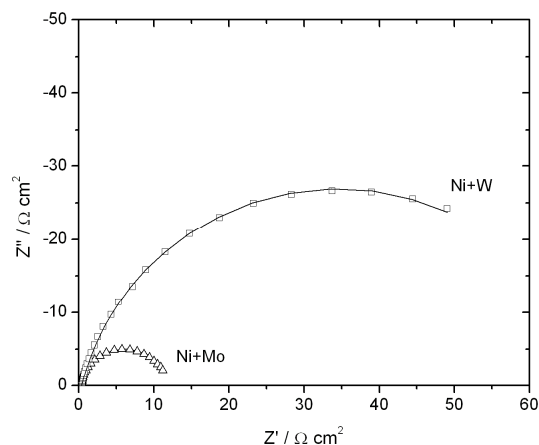
Rys. 2. Zależności  $\Delta E = f(\log j)$  dla procesu wydzielania wodoru na powłokach kompozytowych Ni+Mo i Ni+W

Fig. 2. Dependences of  $\Delta E = f(\log j)$  for the hydrogen evolution reaction on Ni+Mo and Ni+W composite coatings

Wartość  $\Delta E_{100}$  dla powłoki Ni+W jest znacznie wyższa ( $-0,347$  V) niż dla powłoki Ni+Mo ( $-0,222$  V), natomiast wartość  $j_0$  dla powłoki Ni+W jest z kolei wyraźnie niższa ( $1,80 \cdot 10^{-4}$  A cm<sup>-2</sup>) niż dla powłoki Ni+Mo ( $1,23 \cdot 10^{-3}$  A cm<sup>-2</sup>). Świadczy to tym, że powłoka kompozytowa Ni+Mo charakteryzuje się podwyższoną aktywnością elektrochemiczną w procesie wydzielania wodoru w porównaniu do powłoki kompozytowej Ni+W oraz do samej osnowy niklowej ( $0,20 \cdot 10^{-4}$  A cm<sup>-2</sup>) [9]. Podobne spostrzeżenia otrzymano z pomocą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Porównanie wartości oporu przeniesienia ładunku  $R_{ct}$ , otrzymanego dla nadpotencjału  $\Delta E = -0,100$  V, pozwala ocenić przydatność tych materiałów do elektrolitycznego wydzielania wodoru. Mniejsze wartości  $R_{ct}$  obserwuje się dla powłoki kompozytowej Ni+Mo, co potwierdza jej lepszą przydatność do wydzielania wodoru (rys. 3).

W celu porównania kinetyki wydzielania wodoru na obu rodzajach powłok kompozytowych obliczono zarówno wartości stałych szybkości procesu wydzielania wodoru, jak i średnią stałą szybkości w potencjale równowagowym. Otrzymane wartości wskazują na wzrost aktywności elektrochemicznej w przypadku powłoki

Ni+Mo w porównaniu do powłoki Ni+W (tab. 1). Wartości tych parametrów kinetycznych w odniesieniu do powierzchni geometrycznej elektrod określają aktywność pozorną, nieuwzględniającą morfologii powierzchni elektrody. W celu określenia aktywności rzeczywistej uwzględniono więc wartość współczynnika elektrochemicznie czynnej powierzchni (tab. 2).



Rys. 3. Zależność  $Z'' = f(Z')$  dla powłok kompozytowych Ni+Mo i Ni+W, otrzymana przy nadpotencjale  $\Delta E = -0,100$  V ( $\square, \Delta$  - punkty doświadczalne, — - linia aproksymacji - model CPE1)

Fig. 3. Dependence of  $Z'' = f(Z')$  for the Ni+Mo and Ni+W composite coatings, obtained at the overpotential of  $\Delta E = -0,100$  V ( $\square, \Delta$  - experimental points, — - approximation line - one-CPE electrode model)

TABELA 1. Stałe szybkości procesu wydzielania wodoru (w potencjale równowagowym)

TABLE 1. The rate constants of the HER (at the equilibrium potential)

Rodzaj powłoki	$k_1^0$ mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	$k_{-1}^0$ mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	$k_2^0$ mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	$k_{-2}^0$ mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	$k_{sf}^0$ mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>
Ni+Mo	$9,14 \cdot 10^{-9}$	$7,01 \cdot 10^{-7}$	$1,12 \cdot 10^{-8}$	$1,46 \cdot 10^{-10}$	$5,03 \cdot 10^{-9}$
Ni+W	$9,35 \cdot 10^{-10}$	$1,43 \cdot 10^{-8}$	$1,15 \cdot 10^{-11}$	$7,52 \cdot 10^{-13}$	$1,14 \cdot 10^{-11}$

TABELA 2. Stałe szybkości procesu wydzielania wodoru wyznaczone dla nadpotencjału  $\Delta E = -0,200$  V, przeliczone na jednostkę elektrochemicznie aktywnej powierzchni

TABLE 2. The rate constants of the HER determined for the overpotential of  $\Delta E = -0,200$  V, converted on unit of electrochemical active surface

Rodzaj powłoki	$R_{200}$	$\theta^{200}$	$k_1^{200}/R_{200}$ mol cm <sup>2</sup> s	$k_{-1}^{200}/R_{200}$ mol cm <sup>2</sup> s	$k_2^{200}/R_{200}$ mol cm <sup>2</sup> s	$k_{-2}^{200}/R_{200}$ mol cm <sup>2</sup> s	$k_{sf}^{200}/R_{200}$ mol cm <sup>2</sup> s
Ni+Mo	652	0,449	$1,47 \cdot 10^{-9}$	$4,71 \cdot 10^{-11}$	$1,81 \cdot 10^{-9}$	$9,80 \cdot 10^{-15}$	$8,11 \cdot 10^{-10}$
Ni+W	171	0,988	$5,66 \cdot 10^{-10}$	$3,60 \cdot 10^{-12}$	$6,96 \cdot 10^{-12}$	$1,89 \cdot 10^{-16}$	$6,87 \cdot 10^{-12}$

W przypadku powłoki Ni+Mo stałe szybkości reakcji Heyrovsky'ego są większe od stałych szybkości reakcji Volmera (tabele 1 i 2), co wskazuje, że reakcja Volmera jest etapem limitującym proces wydzielania wodoru, w odróżnieniu od powłoki Ni+W, gdzie etapem limitującym ten proces jest etap Heyrovsky'ego.

Niższy stopień pokrycia powierzchni zaadsorbowanym wodorem w przypadku powłoki Ni+Mo wynika z podwyższonej szybkości reakcji Heyrovsky'ego i potwierdza, że limitującym etapem procesu jest reakcja Volmera (tab. 2).

Otrzymane wyniki pokazały, że wprowadzenie molibdenu do osnowy niklowej wpłynęło na wzrost aktywności elektrochemicznej w procesie wydzielania wodoru. Wskazuje to na szczególną rolę tego metalu jako aktywatora procesu wydzielania wodoru. Jak wykazano w pracach [4, 6, 8, 11], molibden jest bardzo dobrym aktywatorem różnych procesów elektrochemicznych, a w szczególności procesu wydzielania wodoru. Jego rola w powłokach kompozytowych wydaje się być jednak inna. Analiza przedstawionych wyników wykazała, że kształtowanie właściwości elektrochemicznych powłok kompozytowych odbywa się elektrochemicznie już w momencie ich otrzymywania. Proces zabudowania aktywatora (Mo, W) do powłoki niklowej zachodzi przy równoczesnym współdzielaniu wodoru i współosadzaniu osnowy niklowej. Fakt ten posiada szczególne znaczenie w przypadku otrzymywania powłoki kompozytowej, dla której nie można także wykluczyć heterogennego zarodkowania niklu na powierzchni wbudowanego aktywatora. Proces wydzielania wodoru zachodzi bowiem zarówno na powierzchni osadzanej osnowy niklowej, jak i na powierzchni zabudowywanego aktywatora (Mo, W), a także na powierzchni zarodkującego niklu na wbudowanym aktywatorze. Ta złożoność procesu wywołuje efekt blokowania wzrostu krystalitów osnowy niklowej wokół aktywatora (Mo, W) pęcherzykami wodoru. Jest on proporcjonalny do szybkości jego wydzielania na powierzchni aktywatora i odwrotnie proporcjonalny do szybkości zmniejszania jego powierzchni przez heterogenicznie zarodkujący nikiel. W ten sposób w procesie otrzymywania powłoki kompozytowej ustala się równowaga zachodzących reakcji elektrochemicznych homogennego i heterogennego zarodkowania niklu, a także wydzielania wodoru na krystalitach osnowy niklowej, krystalitach niklu na obudowanym aktywatorze oraz wolnej, niepokrytej jeszcze powierzchni aktywatora. W konsekwencji oznacza to, że wokół zabudowanego aktywatora utworzyło się pole inaczej zorientowanych krystalitów osnowy względem krystalitów niklu na powierzchni aktywatora. To natężenie odmienniej tekstury wzrostu krystalitów jest uzależnione od rodzaju aktywatora. Fakt ten wykazano po analizie gęstości biegunowej dla wybranych orientacji krystalitów niklu.

Stwierdzono, że podczas otrzymywania powłok Ni+Mo i Ni+W obecność ziaren proszku aktywatora w powłoce kompozytowej wywiera wpływ na zmianę gęstości biegunowej  $p(hkl)$  osnowy niklowej (tab. 3). Obecność molibdenu w strukturze powłoki jest przyczyną wyższej wartości gęstości biegunowej w tej powłoce dla płaszczyzn (111) w porównaniu do powłoki zawierającej wolfram. Udział krystalitów zorientowa-



nych płaszczyznami (111) równoległe do podłoża, w porównaniu z ilością tak samo zorientowanych krystalitów w polikrystalicznym niklu o chaotycznej orientacji, jest porównywalny dla powłoki zawierającej molibden oraz dla powłoki niklowej. Wystąpienie tendencji wzrostu krystalitów w kierunku [111] prostopadłym do powierzchni podłoża jest spowodowane blokowaniem wzrostu w pozostałych kierunkach. Porównanie wartości gęstości biegunowej charakterystycznych dla innych głównych płaszczyzn krystalograficznych w powłokach wskazuje na znaczne ich różnice w odniesieniu do odpowiednich wartości dla osnowy elektrolitycznego niklu. Przyczyna tego zjawiska może mieć charakter elektrochemiczny. W czasie elektrolitycznego otrzymywania powłok kompozytowych na płaszczyznach tych może zachodzić reakcja współwydzielania wodoru. Efekty te hamują przebieg reakcji redukcji jonów niklowych na tych płaszczyznach i zmniejszają liczbę krystalitów zorientowanych tymi płaszczyznami równoległe do podłoża (tab. 3). Oznacza to, że w powłokach kompozytowych udział krystalitów zorientowanych płaszczyznami (200) i (220) równoległe do podłoża w porównaniu z ilością tak samo zorientowanych krystalitów w polikrystalicznym niklu o chaotycznej orientacji jest znacznie mniejszy wskutek zablokowania ich wzrostu współwydzielanym wodorem.

TABELA 3. Wartości gęstości biegunowej płaszczyzn  $p(hkl)$  niklu w powłokach Ni+Mo, Ni+W oraz Ni  
TABLE 3. Values of the polar density of planes  $p(hkl)$  of nickel in the Ni+Mo, Ni+W and Ni coatings

$(hkl)$	Ni $p(hkl)$	Ni+Mo $p(hkl)$	Ni+W $p(hkl)$
(111)	1,16	1,14	1,03
(200)	0,88	0,35	0,51
(220)	0,90	0,26	0,33
(311)	0,95	0,93	0,73

Efekt blokowania wzrostu tych krystalitów jest największy dla powłoki kompozytywnej zawierającej molibden. Dla powłoki kompozytywnej zawierającej wolfram blokowanie tych płaszczyzn współwydzielanym wodorem jest mniejsze. Taka struktura udziału zorientowanych krystalitów niklu w powłoce zawierającej molibden może tłumaczyć jej odmienną aktywność w procesie wydzielania wodoru w porównaniu do powłoki zawierającej wolfram. W obu rodzajach powłok występuje zatem synergetyzm tekstury wzrostu krystalitów niklu z niepokrytą jeszcze powierzchnią aktywatora, sprzyjający zróżnicowaniu aktywności elektrochemicznej w procesie wydzielania wodoru.

W przypadku powłoki Ni+Mo stałe szybkości reakcji Heyrovsky'ego są większe od stałych szybkości reakcji Volmera, z czego wynika, że reakcja Volmera jest etapem limitującym szybkość procesu wydzielania wodoru. Z analogicznego porównania wartości stałych

szybkości poszczególnych etapów wydzielania wodoru na powłoce Ni+W wynika, że reakcja Heyrovsky'ego jest etapem limitującym szybkość tego procesu. Po uwzględnieniu współczynnika elektrochemicznie czynnej powierzchni  $R_f$  zunifikowano wpływ czynnika powierzchni na przebieg procesu elektrochemicznego, co nie zmieniło wniosków o mechanizmie procesu na tych powłokach. Fakt ten wskazuje na występowanie dodatkowych efektów związanych z większym niż w powłoce Ni+W udziałem uprzywilejowanych orientacji krystalitów, będących wynikiem kształtowania właściwości elektrochemicznych materiałów przeznaczonych do elektrolitycznego wydzielania wodoru.

Aktywne elektrochemicznie centra procesu wydzielania wodoru na powierzchni powłoki Ni+Mo wynikają zatem z właściwości granicy faz związanej z odmienną orientacją krystalitów niklu przy zabudowanym ziarnie molibdenu w porównaniu do ich orientacji w głębi osnowy niklowej. Wskazuje to na związek struktury krystalitów powłoki kompozytywnej Ni+Mo z odmiennym mechanizmem reakcji elektrochemicznego wydzielania wodoru na ich powierzchni, w porównaniu do powłoki kompozytywnej Ni+W i elektrolitycznego niklu. Większa aktywność powłoki kompozytywnej Ni+Mo w procesie wydzielania wodoru nie wynika więc tylko z samego wzrostu rozwinięcia powierzchni, ale jest także wynikiem synergetyzmu ukształtowania odpowiedniej struktury krystalitów na granicy faz z zabudowanym aktywatorem.

## WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

- W procesie elektroosadzania powłok niklowych istnieje możliwość kształtowania ich właściwości elektrochemicznych poprzez wprowadzenie do osnowy składnika chromowca (Mo, W) w postaci proszkowej, pełniącego rolę aktywatora procesu wydzielania wodoru. W takim przypadku otrzymane powłoki mają charakter kompozytowy, charakteryzujący się znacznym rozwinięciem powierzchni.
- Zabudowanie ziarna aktywatora w strukturę osnowy niklowej jest przyczyną zmiany orientacji krystalitów bezpośrednio do niego przyległych, w porównaniu do orientacji krystalitów wewnątrz osnowy. Fakt ten ma związek z ograniczeniem ich wzrostu przez obecność aktywatora w strukturze osnowy i współwydzielany na nim wodór, dodatkowo blokujący wzrost najbliższych krystalitów niklu. Efekt ten jest zależny od rodzaju chromowca (Mo, W) i w różny sposób decyduje o uprzywilejowanej orientacji tych krystalitów na granicy faz ziarno-osnowa.
- Wynikiem wprowadzenia aktywatora (Mo, W) do osnowy są konsekwencje rozwinięcia powierzchni i zmiany tekstury krystalitów niklu, szczególnie na

granicy faz z zabudowanym aktywatorem. Ukształtowane w procesie wzrostu oddziaływania aktywatora z krystalitami na granicy faz z osnową w różny sposób wpływają na mechanizm i kinetykę procesu elektrolitycznego wydzielania wodoru.

- Powłoka kompozytowa Ni+Mo wykazuje lepsze właściwości elektrochemiczne w procesie wydzielania wodoru w środowisku alkalicznym w porównaniu z powłoką Ni+W. Wysoka aktywność tej powłoki w procesie wydzielania wodoru wynika z właściwości granicy faz związanej z odmienną orientacją krystalitów niklu przy zabudowanym ziarnie molibdenu, w porównaniu do ich orientacji w głębi osnowy niklowej. Wykazano, że fakt ten ma ścisły związek ze zmianą mechanizmu reakcji wydzielania wodoru i zmiany etapu limitującego, z etapu Heyrovsky'ego na etap Volmera.

## LITERATURA

- [1] Karimi-Shervedani R., Lasia A., Studies of the hydrogen evolution reaction on Ni-P electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 1997, 144(2), 511-519.
- [2] Paseka I., Vielicka J., Hydrogen evolution and hydrogen sorption on amorphous smooth Me-P(x) (Me = Ni, Co and Fe-Ni) electrodes, *Electrochim. Acta* 1997, 42(2), 237-242.
- [3] Popczyk M., Electrolytic production and characterization of nickel composite and alloy coatings containing tungsten, *Kompozyty (Composites)* 2009, 9, 1, 62-66.
- [4] Popczyk M., The hydrogen evolution reaction on electrolytic nickel-based coatings containing metallic molybdenum, *Materials Science Forum* 2010, 636-637, 1036-1041.
- [5] Popczyk M., Serek A., Budniok A., Production and properties of composite layers based on an Ni-P amorphous matrix, *Nanotechnology* 2003, 14, 341-346.
- [6] Popczyk M., The hydrogen evolution reaction on electrolytic Ni+W+Si and Ni+W+Mo+Si composite coatings, *Physics and Chemistry of Solid State* 2007, 8(4), 767-770.
- [7] Panek J., Serek A., Budniok A., Rówiński E., Łagiewka E., Ni+Ti composite layers as cathode materials for electrolytic hydrogen evolution, *Int. J. Hydrogen Energy* 2003, 28, 169-175.
- [8] Karimi-Shervedani R., Lasia A., Study of the hydrogen evolution reaction on Ni-Mo-P electrodes in alkaline solutions, *J. Electrochem. Soc.* 1998, 145(7), 2219-2225.
- [9] Karimi-Shervedani R., Lasia A., Kinetics of hydrogen evolution reaction on nickel-zinc-phosphorous electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 1997, 144(8), 2652-2657.
- [10] Shervedani R.K., Lasia A., Evaluation of the surface roughness of microporous Ni-Zn-P electrodes by *in situ* methods, *J. Appl. Electrochem.* 1999, 29, 979-986.
- [11] Navarro-Flores E., Chong Z., Omanovic S., Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium, *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 226, 179-197.