UNIWERSYTET
WARMIŃSKO-MAZURSKI
W OLSZTYNIE

WYDZIAŁ: Rolnictwa i Leśnictwa

Dziedzina: Nauki inżynieryjno-techniczne

Dyscyplina: Inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka

mgr Mateusz Kuczyński

Rozprawa doktorska

Optymalizacja efektywności reakcji wydzielania tlenu w procesie alkalicznej elektrolizy wody w oparciu o innowacyjne materiały anodowe

Optimization of oxygen evolution reaction's efficiency in alkaline water electrolysis via development of advanced anodic materials

Praca wykonana w Katedrze Chemii

pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Bogusława Pierożyńskiego

promotor pomocniczy dr inż. Tomasz Mikołajczyk

Katedra Chemii, Wydział Rolnictwa i Leśnictwa, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Plac Łódzki 4, 10-727 Olsztyn, Polska

Olsztyn, 2024

Wykaz artykułów naukowych składających się na rozprawę doktorską

I Łuba, M., Mikołajczyk, T., **Kuczyński, M**., Pierożyński, B., & Kowalski, I. M. (2021). *Enhancing the Effectiveness of Oxygen Evolution Reaction by Electrodeposition of Transition Metal Nanoparticles on Nickel Foam Material*. Catalysts, 11(4), 468. **IF$_{(2021)}$=4,146; punkty ministerialne: 100**

II **Kuczyński, M.**, Mikołajczyk, T., & Pierożyński, B. (2023). *Alkaline Water Splitting by Ni-Fe Nanoparticles Deposited on Carbon Fibre and Nickel-Coated Carbon Fibre Substrates*. Catalysts, 13(12), 1468. **IF$_{(2023)}$=3,800; punkty ministerialne: 100**

III **Kuczyński, M.**, Mikołajczyk, T., Pierożyński, B., & Karczewski, J. (2024). *Optimizing NiFe-Modified Graphite for Enhanced Catalytic Performance in Alkaline Water Electrolysis: Influence of Substrate Geometry and Catalyst Loading*. Molecules, 29(19), 4755. **IF$_{(2024)}$=4,200; punkty ministerialne: 140**

IV **Kuczyński, M.**, Mikołajczyk, T., Pierożyński, B., Bramowicz, M., & Kulesza, S. (2024). *An Impact of Prolonged Electrolysis on the Electrochemical Performance and Surface Characteristics of NiFe-Modified Graphite Electrodes for Alkaline Water Electrolysis*. Molecules, *29*(24), 5820. **IF$_{(2024)}$=4,200; punkty ministerialne: 140**

Mój indywidualny wkład w powstanie przedstawionych prac naukowych jest wiodący. Oświadczenia współautorów wraz z określeniem indywidualnego wkładu w ich powstanie zostały zamieszczone w załącznikach.

Spis treści

Wykaz artykułów naukowych składających się na rozprawę doktorską 2

Lista skrótów i symboli 4

1. Streszczenie 6

2. Abstract 7

3. Wstęp 8

3.1. Proces elektrolizy wody 8

3.1.1. Reakcja katodowego wydzielania wodoru 10

3.1.2. Reakcja anodowego wydzielania tlenu 10

4. Cel pracy 13

5. Materiały i metody 14

5.1. Techniki pomiarowe 14

5.2. Roztwory, materiały i ich modyfikacja 17

6. Wyniki i dyskusja 20

6.1. Reakcja wydzielania tlenu 20

6.2. Długotrwałe testy stabilności stosu alkalicznego elektrolizera wody 38

7. Wnioski 44

Piśmiennictwo 46

Dalsze Plany Rozwoju 54

Lista Rysunków 55

Lista Tabel 57

Pozostały dorobek naukowy 58

Załączniki 61

Lista skrótów i symboli

AEM – Adsorbate Evolution Mechanism; proces wydzielania tlenu poprzedzony adsorpcją jonów hydroksylowych

AFM – Atomic Force Microscopy; mikroskopia sił atomowych

AWE – Alkaline Water Electrolyzer; alkaliczny elektrolizer wody

b_a – anodowy współczynnik Tafela

C_{Ads} – adsorption pseudocapacitance; pseudopojemność procesu elektrosorpcji

C_{dl} – double-layer capacitance; pojemność podwójnej warstwy elektrycznej

CE – Counter Electrode; przeciwelektroda

CF – Carbon Fibre; włókno węglowe

Co-Ni foam – pianka niklowa zmodyfikowana kobaltem

CV – Cyclic Voltammetry; woltamperometria cykliczna

E – potencjał elektrody

EDS – Energy Dispersive Spectroscopy; spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii

EIS – Electrochemical Impedance Spectroscopy; elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

FRA – Frequency Response Analyser; analizator częstotliwości

HER – Hydrogen Evolution Reaction; reakcja wydzielania wodoru

j_0 – exchange current-density; gęstość prądu wymiany

j_c – cathodic current-density; gęstość prądu katodowego

LOM – Lattice Oxygen Mediated mechanism; procesu wydzielania tlenu oparty o miejsca aktywne z wbudowanym tlenem

Mo-Ni foam – pianka niklowa zmodyfikowana molibdenem

Ni foam – pianka niklowa

NiCCF – Nickel-Coated Carbon Fibre; włókno węglowe pokryte niklem

NiFe – stop niklu i żelaza

OER – Oxygen Evolution Reaction; reakcja wydzielania tlenu

OZE – Odnawialne Źródła Energi

PEM – Proton-Exchange Membrane; elektrolizer typu PEM

R_{Ads} − adsorption charge-transfer resistance; rezystancja przeniesienia ładunku dla procesu elektrosorpcji

R_{ct} − charge-transfer resistance; rezystancja przeniesienia ładunku

RHE – Reversible Hydrogen Electrode; odwracalna elektroda wodorowa

SEM – Scanning Electron Microscopy; skaningowa mikroskopia elektronowa

WE – Working Electrode; elektroda pracująca

XRD – X-Ray Diffraction; dyfrakcja rentgenowska

1. Streszczenie

W obliczu rosnących potrzeb energetycznych oraz globalnego dążenia do redukcji emisji gazów cieplarnianych, rozwój technologii produkcji zielonego wodoru staje się coraz bardziej istotny. Jednym z kluczowych wyzwań w tej dziedzinie jest zwiększenie wydajności procesu elektrolizy wody, ze szczególnym uwzględnieniem reakcji wydzielania tlenu (OER: oxygen evolution reaction), która wymaga dużego nakładu energii i wpływa znacząco na koszty produkcji wodoru. W pracy tej podjęto próbę opracowania innowacyjnych materiałów anodowych, które charakteryzują się wysoką aktywnością katalityczną, stabilnością oraz relatywnie niskimi kosztami wytwarzania.

Przedmiotem badań są modyfikacje wybranych materiałów bazowych, takich jak pianka niklowa, włókno węglowe oraz grafit. Materiały te poddano modyfikacjom nanostrukturalnym przy użyciu metali bloku d, takich jak kobalt, molibden, nikiel i żelazo, aby zwiększyć powierzchnię aktywną oraz poprawić ich właściwości katalityczne. Przeprowadzone badania wykazały, że wprowadzenie odpowiednich modyfikacji materiałowych prowadzi do obniżenia nadpotencjału reakcji OER materiału bazowego, co przekłada się na zmniejszenie zużycia energii elektrycznej w procesie elektrolizy i podnosi efektywność całego procesu.

Ponadto, zastosowanie bardziej dostępnych materiałów zamiast drogich metali szlachetnych stanowi realną alternatywę ekonomiczną, umożliwiając skalowalność i przemysłowe wykorzystanie zaproponowanych rozwiązań. Wyniki wskazują, że odpowiednio zmodyfikowane materiały bazowe mogą znacząco poprawić wydajność produkcji wodoru, czyniąc go konkurencyjnym źródłem energii. Praca ta przyczynia się do rozwoju technologii magazynowania energii oraz produkcji paliw alternatywnych, wspierając dążenia do globalnej transformacji energetycznej.

Słowa kluczowe: HER, OER, AWE, OZE, pianka niklowa, grafit, nikiel, żelazo, kobalt, molibden, elektrokataliza, elektrolizer wody

2. Abstract

In the face of growing energy demands and global efforts to reduce greenhouse gas emissions, the development of green hydrogen production technologies becomes increasingly important. One of the primary challenges in this field is to enhance the efficiency of water electrolysis process, especially in terms of oxygen evolution reaction (OER), which requires high energy input and thus significantly impacts hydrogen production costs. This work aims to develop innovative anodic materials that would exhibit high catalytic activity and stability along with relatively low manufacturing costs.

The study focuses on modifying selected base materials, such as nickel foam, carbon fibre and graphite. These materials were nanostructurally activated with transition metals, such as cobalt, molybdenum, nickel and iron, in order to increase their active surface area and improve their catalytic properties. Undertaken research activities demonstrate that introduction of appropriate material modifications could considerably reduce the overpotential of the OER reaction, leading to lower electricity consumption in the electrolysis process, thus enhancing its overall efficiency.

Moreover, employment of more abundent materials instead of costly noble metals offers a viable economic alternative, enabling scalability and industrial application of the proposed solutions. The findings indicate that suitably modified base materials could significantly improve the hydrogen production efficiency, making it a competitive renewable energy source. This work contributes to the advancement of energy storage technologies and alternative fuel production, supporting global energy transition efforts.

Keywords: HER, OER, AWE, RES, nickel foam, graphite, nickel, iron, cobalt, molybdenum, electrocatalyst, water electrolyzer

3. Wstęp

3.1. Proces elektrolizy wody

W obliczu kryzysu energetycznego, który wynika z rosnącej konsumpcji i postępu technologicznego, poszukiwane są nowe, bardziej ekologiczne i ekonomiczne metody pozyskiwania energii. Spośród dostępnych alternatyw, odnawialne źródła energii (OZE), takie jak energia słoneczna, wiatrowa, pływowa i biomasa, spełniają te kryteria. OZE mają potencjał do całkowitego wyeliminowania emisji, a także mogą zapewnić stabilność cen energii poprzez zwiększenie niezależności energetycznej krajów nieposiadających wystarczających zasobów paliw kopalnych. Odnawialne źródła energii mają jednak swoje ograniczenia, głównie wynikające z uzależnienia od lokalizacji (pływy wodne, wiatr) i warunków pogodowych oraz pory dnia i sezonu (energia słoneczna), co może prowadzić do niestabilności sieci energetycznej. W związku z tym, konieczne jest wdrożenie systemów magazynowania energii, które umożliwią gromadzenie nadwyżek energii w okresach nadprodukcji i wykorzystanie jej, gdy produkcja jest niewystarczająca (Majhi & Yadav, 2023; Nadeem et al., 2019; Shahzad et al., 2024).

Znanych jest wiele metod magazynowania energii, które można podzielić według wykorzystywanych zjawisk fizycznych i chemicznych. Większość z tych systemów jest przeznaczona do krótkoterminowego magazynowania energii – od kilku sekund dla kondensatorów, przez kilka godzin dla kół zamachowych, aż po kilka dni dla baterii i sprężonego powietrza. W porównaniu z nimi, wodór i paliwa syntetyczne stanowią najbardziej korzystne rozwiązania, ponieważ umożliwiają długoterminowe magazynowanie energii, nawet na okres roku (Blanco & Faaij, 2018; Elalfy et al., 2024; Iulianelli et al., 2018; Kim et al., 2018; Lakhan et al., 2024; Nadeem et al., 2019; Y. Zhang et al., 2017).

Wodór, zarówno jako magazyn energii, jak i paliwo, ma potencjał, aby na globalną skalę ułatwić przejście z systemów opartych na paliwach kopalnych do systemów zeroemisyjnych. Obecnie zaledwie (4 %) wytwarzanego wodoru na świecie pochodzi z procesu elektrolizy oraz procesów fermentacyjnych. Natomiast 96% produkowanego wodoru pochodzi z przetwórstwa paliw kopalnych w tym: z reformingu gazu ziemnego (48%), odzysku produktów ubocznych rafinacji ciężkich węglowodorów (30%) oraz gazyfikacji węgla (18%), co wiąże się ze znaczącą emisją dwutlenku węgla do atmosfery (szary wodór) lub z magazynowaniem dwutlenku węgla (niebieski wodór). W kontekście globalnych dążeń do dekarbonizacji przemysłu, powyższe metody stają się coraz mniej akceptowalne. Alternatywą jest produkcja

tzw. zielonego wodoru, który może być wytwarzany za pomocą elektrolizy wody (lub w procesach fermentacji) zasilanej odnawialnymi źródłami energii (Dawood et al., 2020; M & G, 2023; Navas-Anguita et al., 2021; Saha et al., 2024). W takiej konfiguracji wodór ma potencjał stać się rewolucyjnym, zeroemisyjnym paliwem oraz efektywnym magazynem energii, umożliwiającym jej długoterminowe przechowywanie. Zielony wodór jest uważany za jedyny przyjazny środowiskowo nośnik energii, którego zasoby są praktycznie niewyczerpane. Proces spalania wodoru prowadzi do powstania cząsteczek wody oraz uwolnienia energii cieplnej (Q), zgodnie z równaniem (1):

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + Q \quad (1)$$

W porównaniu do paliw kopalnych, wodór charakteryzuje się znacząco wyższą gęstością energetyczną, wynoszącą około 120 MJ kg^{-1}, podczas gdy paliwa wytworzone z ropy naftowej, takie jak diesel i benzyna, osiągają wartości odpowiednio 45 MJ kg^{-1} i 44 MJ kg^{-1} (Rahim Malik et al., 2023).

Szczególną uwagę zwraca technologia alkalicznej elektrolizy wody (AWE: Alkaline Water Electrolysis), która, w przeciwieństwie do elektrolizerów typu PEM z użyciem membrany protonowej (PEM: proton-exchange membrane), nie wymaga użycia kosztownych metali szlachetnych, takich jak platyna, iryd czy pallad, co zmniejsza koszty związane z produkcją elektrolizerów, a tym samym wodoru (Krishnan et al., 2024).

Proces elektrolizy wody składa się z dwóch podstawowych reakcji elektrodowych: katodowego wydzielania wodoru (HER: Hydrogen Evolution Reaction) i anodowego wydzielania tlenu (OER: Oxygen Evolution Reaction). Obie reakcje są zależne od środowiska, które determinuje ich przebieg i efektywność (równania 2-5):

katoda:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow \text{ (środowisko kwaśne)} \quad (2)$$

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \uparrow \text{ (środowisko zasadowe)} \quad (3)$$

anoda:

$$2H_2O \rightarrow O_2 \uparrow + 4e^- + 4H^+ \text{ (środowisko kwaśne)} \quad (4)$$

$$4OH^- \rightarrow O_2 \uparrow + 2H_2O + 4e^- \text{ (środowisko zasadowe)} \quad (5)$$

Obecnie, z punktu widzenia możliwości technologicznych uwzględniających materiały elektrodowe, model elektrolizy w środowisku zasadowym wydaje się bardziej perspektywiczny pod względem ekonomicznym i ekologicznym (Ferriday et al., 2021; Lasia, 2019).

3.1.1. Reakcja katodowego wydzielania wodoru

Proces wydzielania wodoru HER zachodzi przy potencjałach niższych od potencjału odwracalnego elektrody wodorowej. HER w środowisku zasadowym przebiega w dwóch etapach, na dwa sposoby. Pierwszy sposób, obejmujący reakcje Volmera i Heyrowsky'ego (równania 6 i 7), jest dominujący przy niskim stężeniu zaadsorbowanego wodoru. Drugi sposób, który obejmuje reakcję Volmera i Tafela (równania 6 i 8), występuje przy wysokim stężeniu zaadsorbowanego wodoru na miejscach aktywnych elektrod (Alobaid et al., 2018; Lasia, 2003, 2019; Mahmood et al., 2018).

Etap dysocjacji elektrochemicznej (reakcja Volmera):

$$H_2O + e^- + M \rightarrow MH_{Ads} + OH^- \qquad (6)$$

Etap desorpcji elektrochemicznej (reakcja Heyrovsky'ego):

$$H_2O + MH_{Ads} + e^- \rightarrow H_2\uparrow + M + OH^- \qquad (7)$$

Etap rekombinacji katalitycznej (reakcja Tafela):

$$2\ MH_{Ads} \rightarrow H_2\uparrow + 2\ M \qquad (8)$$

gdzie M - to metal (miejsce aktywne na elektrodzie).

3.1.2. Reakcja anodowego wydzielania tlenu

Reakcja OER podczas elektrolizy wody jest kluczowa dla efektywności całego procesu, ponieważ jako wolniejszy etap jest czynnikiem limitującym. Wynika to z faktu, że wytworzenie jednej cząsteczki tlenu wymaga dwa razy więcej elektronów niż produkcja jednej cząsteczki wodoru w przebiegu HER. OER w środowisku alkalicznym można przedstawić za pomocą dwóch mechanizmów. Pierwszy z nich z *ang.* Adsorbate Evolution Mechanism (AEM) opisuje powstawanie cząsteczki tlenu poprzez adsorpcję jonów hydroksylowych na miejscach aktywnych (Rysunek 1). Pierwszy etap tego mechanizmu polega na wytworzeniu kompleksu

hydroksylowego (MOH) poprzez adsorpcję jonu OH^- (równanie 9). Następnie dochodzi do deprotonacji tego kompleksu przy udziale kolejnego jonu OH^-, co prowadzi do powstania kompleksu tlenkowego oraz cząsteczki wody (równanie 10). W dalszym formowaniu się cząsteczki tlenu są dwie możliwe drogi. Pierwsza z nich to desorpcja atomów tlenu z dwóch sąsiednich utlenionych miejsc aktywnych połączona z jednoczesną rekombinacją (Rysunek 1 fioletowa strzałka, równanie 11). Druga natomiast to adsorpcja kolejnej grupy OH^- z wytworzeniem oksy wodorotlenku metalu (równanie 12), a następnie deprotonacja utworzonego kompleksu poprzez reakcję z jonem OH^- przy jednoczesnym wytworzeniu cząsteczek wody i tlenu (reakcja 13) (X. Li et al., 2021; Nannan et al., 2019; Suen et al., 2017).

$$OH^- + M \rightarrow MOH + e^- \quad (9)$$

$$MOH + OH^- \rightarrow MO + e^- + H_2O \quad (10)$$

$$2\,MO \rightarrow 2\,M + O_2 \uparrow \quad (11)$$

$$MO + OH^- \rightarrow MOOH + e^- \quad (12)$$

$$MOOH + OH^- \rightarrow M + O_2 \uparrow + e^- + H_2O \quad (13)$$

Drugi mechanizm nazywany z *ang*. Lattice Oxygen Mediated mechanism (LOM) wykorzystuje miejsca aktywne z wbudowanym w sieć krystaliczną tlenem (Rysunek 1, pomarańczowa część), na których dochodzi do adsorpcji jonów OH^- z wytworzeniem kompleksu OMOOH (równania 14), który następnie podczas reakcji z jonem OH^- ulega deprotonacji w wyniku czego powstają kompleks OMOO i cząsteczka wody (równanie 15). Kolejnym etapem jest desorpcja cząsteczki tlenu z jednoczesnym wytworzeniem kompleksu z wolnym miejscem w sieci krystalicznej powstałym po uwolnieniu się cząsteczki tlenu (równanie 16). Kolejne dwa etapy polegają odpowiednio na adsorpcji jonów OH^- w pustym miejscu sieci krystalicznej i deprotonacji kompleksu OMOH przez reakcję z jonem hydroksylowym (równania 17 i 18). Przedstawiony mechanizm LOM jest jednym z wielu prawdopodobnych mechanizmów. Trzeba pamiętać, że przebieg procesu wydzielania tlenu, a tym samym cały mechanizm formowania się cząsteczki O_2 jest zależny od wielu czynników, tj. od przyłożonego napięcia, temperatury, czy budowy katalizatora. W procesie tym mogą brać udział zarówno atomy tlenu, jak i metalu, a także jeden lub dwa sąsiednie atomy tlenu wbudowane w sieć krystaliczną (Grimaud et al., 2017; X. Li et al., 2021; J. Song et al., 2020; Suen et al., 2017).

$$OMO + OH^- \rightarrow OMOOH + e^- \quad (14)$$

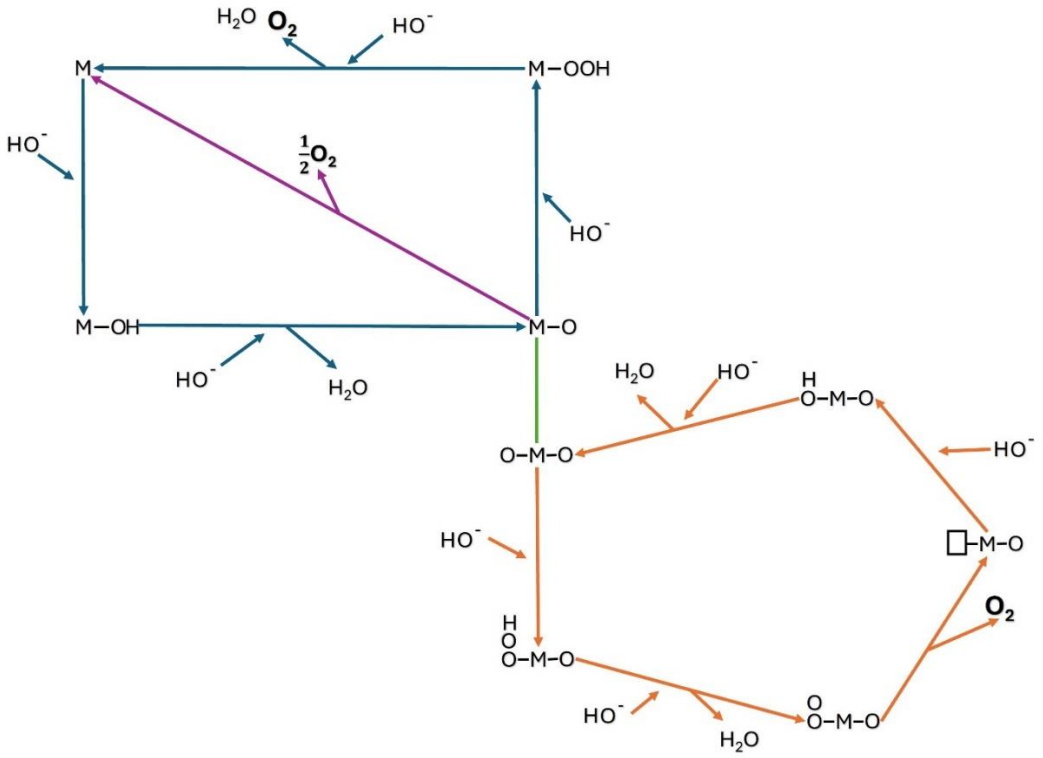
$$OMOOH + OH^- \rightarrow OMOO + H_2O + e^- \quad (15)$$

$$OMOO \rightarrow OM\square + O_2 \uparrow \quad (16)$$

$$OM\square + OH^- \rightarrow OMOH + e^- \quad (17)$$

$$OMOH + OH^- \rightarrow OMO + H_2O + e^- \quad (18)$$

gdzie □ - to puste miejsce w sieci krystalicznej



Rysunek 1. Schemat obrazujący mechanizmy AEM (linie niebieska i fioletowa) oraz LOM (linia pomarańczowa); linia zielona obrazuje tranzycje między mechanizmami (Nannan et al., 2019; J. Song et al., 2020).

Prawdopodobnie, przy długotrwałej ekspozycji elektrody na wydzielający się tlen, możliwe jest pojawienie się miejsc aktywnych z wbudowanym tlenem w sieć krystaliczną przy wcześniejszym braku tlenu w budowie katalizatora. Może to doprowadzić do sytuacji, w której mechanizm wydzielania tlenu zmieni się z AEM na LOM, co obrazuje zielona linia na diagramie (Rysunek 1).

Mechanizm LOM, choć wcześniej uważany za trudny do osiągnięcia ze względu na wysoką energię aktywacji, obecnie wykorzystywany jest do tłumaczenia procesu wydzielania tlenu na katalizatorach opierających się na metalach grup przejściowych. Może to tłumaczyć lepsze właściwości katalityczne tych materiałów od platynowców (w środowisku alkalicznym), zwłaszcza gdy stosowane są ich stopy (J. Song et al., 2020).

4. Cel pracy

W obliczu kryzysu energetycznego i rosnącego zapotrzebowania na zeroemisyjne systemy produkcji energii, wzrasta znacząco zainteresowanie wykorzystaniem wodoru jako paliwa w tych systemach. Z tego powodu podjęto próbę opracowania innowacyjnych anod, które zwiększą wydajność alkalicznego procesu elektrolizy wody, eliminując jednocześnie potrzebę stosowania drogich metali z grupy platynowców.

Cele pracy:

- Opracowanie innowacyjnych materiałów o właściwościach katalitycznych, o stosunkowo niskim koszcie produkcji z zastosowaniem jako anody w procesie elektrolizy wody (publikacje **I**, **II**, **III**) .
- Skonstruowanie i przetestowanie laboratoryjnego systemu alkalicznego elektrolizera wody (publikacja **IV**), bazującego na wyselekcjonowanych układach elektrodowych.

5. Materiały i metody

W niniejszej rozprawie przedstawiono ogólną charakterystykę metod badawczych wykorzystanych w przeprowadzonych badaniach naukowych. Szczegóły dotyczące przygotowania cel pomiarowych, roztworów użytych jako elektrolity, materiałów katalitycznych oraz stosowanych technik pomiarowych wykorzystanych do oceny właściwości elektrochemicznych jak i fizyko-chemicznych przedstawiono w załączonych publikacjach **I-IV**, na podstawie których powstała ta praca.

5.1. Techniki pomiarowe

Elektrochemiczne techniki pomiarowe zastosowane w przeprowadzonych doświadczeniach obejmują: spektroskopię impedancyjną (EIS: electrochemical impedance spectroscopy), krzywe polaryzacji Tafela oraz woltamperometrię cykliczną. Pomiary elektrochemiczne wykonano przy użyciu systemu AUTM 204 + FRA 32M Multi-Autolab oraz oprogramowania Nova 2.1 (Metrohm Autolab B.V., Opacz-Kolonia, Polska). Analizy wyników impedancyjnych przeprowadzono za pomocą programu ZView 2.9 (Scribner Associates, Inc., Berwyn, PA, USA), przy czym widma impedancji dopasowano za pomocą programu J.R. Macdonalda (LEVM 6), wykorzystującego technikę nieliniowego dopasowania metodą najmniejszych kwadratów (Macdonald, 1990).

Krzywe polaryzacji Tafela to typowa technika elektrochemiczna, która polega na rejestrowaniu zależności pomiędzy potencjałem elektrody (E), a odpowiedzią w postaci logarytmu gęstości prądu ($\log j$). Metoda ta jest powszechnie stosowana w badaniach naukowych do oceny kinetyki reakcji elektrochemicznych, uwzględniając procesy korozyjne oraz procesy wydzielania gazów. Pozwala ona na precyzyjne wyznaczanie kluczowych parametrów reakcji, takich jak potencjał oraz szybkość procesów korozyjnych, gęstość prądu wymiany (j_0), współczynniki Tafela (b_a oraz b_c). Krzywe Tafela są szczególnie użyteczne w analizie kinetyki anodowego wydzielania tlenu (OER) oraz katodowego wydzielania wodoru (HER), umożliwiając szczegółową analizę mechanizmów tych reakcji, a tym samym optymalizację stosowanych materiałów katalitycznych.

Jednocześnie, anodowe potencjodynamiczne krzywe polaryzacyjne umożliwiają szczegółową analizę takich zjawisk jak pasywacja, czy proces korozji wżerowej.

Woltamperometria cykliczna (CV, ang. Cyclic Voltammetry) jest popularną techniką elektrochemiczną. Pomiary polegają na rejestrowaniu natężenia prądu na elektrodzie pracującej (WE) i przedstawieniu jego zmian na wykresie (tzw. woltamperogramie) w funkcji zmian

potencjału elektrody, który zmienia się liniowo i jest mierzony względem elektrody referencyjnej. Zmiana potencjału jest ustalana pomiędzy wyznaczonymi granicami dla elektrody pracującej E_1 i E_2, przy stałej szybkości przemiatania s [mV s^{-1}], zaczynając od potencjału początkowego E_0, zgodnie z równaniem 19.

$$E = E_0 + s \times t \tag{19}$$

Technika ta umożliwia określenie potencjałów procesów redoks zachodzących na powierzchni elektrod, a także ocenę odwracalności tych procesów. Dodatkowo, CV pozwala na wyznaczenie aktywnie czynnej powierzchni elektrody, co jest kluczowe w badaniach nad katalizatorami i materiałami elektrodowymi. Dzięki woltamperometrii cyklicznej można także zbadać mechanizmy reakcji elektrochemicznych, czy przeprowadzić analizę kinetyki tych procesów.

Spektroskopia impedancyjna (EIS, ang. Electrochemical Impedance Spectroscopy) to bezinwazyjna technika pomiarowa, wykorzystująca modulację prądu na elektrodzie poprzez nałożenie zmiennej sinusoidalnej (zwykle o amplitudzie < 10 mV), gdzie pomiary impedancyjne prowadzone są w określonym zakresie częstotliwości. Pozwala ona na analizę właściwości elektrycznych materiałów i układów elektrochemicznych. Dodatkowo dostarcza informacji na temat mechanizmów i parametrów reakcji odpowiadających za odpowiedź elektryczną na granicy faz elektroda-elektrolit, takich jak reakcje elektrodowe, procesy dyfuzyjne, czy pojemność podwójnej warstwy elektrycznej. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie informacji o kinetyce reakcji elektrochemicznych (szybkości przeniesienia ładunku), rezystancji elektrolitu, porowatości powierzchni, procesach kontrolowanych dyfuzyjnie, itp.

Do analizy powierzchni przygotowanych materiałów użyto skaningowego mikroskopu elektronowego Quanta FEG 250, wyposażonego w przystawkę Bruker Xflash 6010 EDX (o rozdzielczości 125 eV), mikroskopu sił atomowych Nanosurf AFM wyposażonego w sondę PPP-EFM-10 (dla powierzchni skanu 1×1, 5×5 i 10×10 μm) oraz dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert Pro MPD Philips z promieniowaniem Cu Kα (1,542 Å) w temperaturze pokojowej.

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM, ang. Scanning Electron Microscopy) jest zaawansowaną techniką obrazowania, która polega na oddziaływaniu wiązki elektronów z atomami badanej próbki. W wyniku tych interakcji emitowane są elektrony wtórne, które są zbierane przez detektor i przekształcane w obraz dostarczający informacji o topografii powierzchni materiału, umożliwiając szczegółową analizę jego struktury.

Spektrometria dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS, ang. Energy Dispersive Spectrometry) jest techniką analizy chemicznej często stosowaną w połączeniu z SEM. Podczas interakcji wiązki elektronów z atomami próbki dochodzi do wybijania elektronów z wewnętrznych powłok elektronowych, co z kolei prowadzi do emisji promieniowania rentgenowskiego, charakterystycznego dla poszczególnych pierwiastków chemicznych obecnych w badanym materiale. Detektor EDS rejestruje energię oraz intensywność tego promieniowania, co umożliwia uzyskanie zarówno jakościowych, jak i ilościowych informacji na temat składu pierwiastkowego badanej próbki.

Mikroskopia sił atomowych (AFM, ang. Atomic Force Microscopy) jest zaawansowaną techniką obrazowania powierzchni, wykorzystywaną do badania topografii i właściwości fizycznych materiałów na poziomie atomowym. Technika ta umożliwia uzyskanie trójwymiarowych obrazów powierzchni, analizę chropowatości, badanie właściwości mechanicznych, takich jak twardość i elastyczność oraz identyfikację defektów strukturalnych. Mikroskopia sił atomowych opiera się na pomiarze sił oddziaływania między ostrzem mikroskopu, a atomami powierzchni badanej próbki. Sonda zamocowana jest na elastycznej dźwigni („cantileverze"), która ugina się pod wpływem sił oddziaływania, takich jak siły van der Waalsa, elektrostatyczne, czy siły odpychające wynikające z kontaktu atomów. Ruchy dźwigni są monitorowane za pomocą lasera odbijanego od powierzchni dźwigni, co umożliwia precyzyjne mapowanie topografii powierzchni w skali nanometrycznej.

Dyfrakcja rentgenowska (XRD, ang. X-ray Diffraction) jest fundamentalną techniką spektroskopową stosowaną do analizy struktury krystalicznej materiałów. Technika ta umożliwia identyfikację struktury atomowej i molekularnej, analizę fazową oraz badanie orientacji krystalitów, w tym badania pojedynczych kryształów. Umożliwia również precyzyjne określenie parametrów sieci krystalicznej, wielkości ziaren, a także wykrywanie i charakterystykę defektów krystalicznych.

Dyfrakcja rentgenowska opiera się na zjawisku rozpraszania monochromatycznej wiązki promieniowania rentgenowskiego (ugięcia fali) przez próbkę krystaliczną na płaszczyznach jej sieci. Podstawą analizy dyfrakcji rentgenowskiej jest prawo Bragga, które definiuje warunki, w których promienie rozproszone przez równoległe płaszczyzny sieci krystalicznej ulegają wzmocnieniu interferencyjnemu. Równanie Bragga jest matematycznie wyrażone jako:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \qquad (20)$$

co pokazuje powiązanie długości fali (λ) z odległościami międzypłaszczyznowymi w sieci krystalicznej (d), kątem dyfrakcji (θ) i rzędem ugięcia (n).

5.2. Roztwory, materiały i ich modyfikacja

Roztwory elektrolitów użytych w podczas badań zostały przygotowane na bazie ultra-czystej wody otrzymanej za pomocą systemu oczyszczania wody Spring 30 s firmy Hydrolab (18,2 MΩ cm rezystywności wody), gdzie:

- 0,1 i 1,0 M roztwory NaOH zostały przygotowane z granulatu NaOH o czystości 99,9% (POCH, Gliwice, Polska),
- 0,5 M roztwór H_2SO_4 został sporządzony ze stężonego kwasu siarkowego (98%, Merck, Darmstadt, Niemcy) oraz
- 8,0 M roztwór KOH został przygotowany z granulatu KOH o czystości 99,9% (Sigma-Aldrich, Poznań, Polska).

W pracy użyto 5 rodzajów bazowych materiałów elektrodowych:

- piankę niklową (Ni foam): grubość 1,6 mm, gęstość 346 g m^{-2}, porowatość ≥95%, (MTI, Richmond, USA).
- włókno węglowe pokryte niklem (NiCCF: nickel-coated carbon fibre): 12K50, wstążka (powierzchnia geometryczna ok. 28 cm^2 dla 1 cm długości, średnia grubość powłoki Ni ok. 0,3 μm) składająca się z 12 000 włókienek o średnicy pojedynczego włókienka 7,5 μm (Toho-Tenax, Wuppertal, Niemcy),
- włókno węglowe (CF): 12K AS4C, wstążka (powierzchnia geometryczna ok. 26 cm^2 dla 1 cm długości) składająca się z 12 000 włókienek o średnicy pojedynczego włókienka 7 μm (Hexcel, Stamford, USA),
- Grafit ekspandowany (GE): 99,0% C, grubość 1,0 mm, gęstość 1,1g cm^{-3},
- Grafit prasowany (GP): 99,8% C, grubość 3,0 mm, gęstość 1,8 g cm^{-3}.

Podczas pomiarów elektrochemicznych użyto trójkomorowej celi elektrochemicznej wykonanej ze szkła boro-krzemowego typu Pyrex. Układ pomiarowy składał się z trzech elektrod:

- elektrody pracującej (*WE, ang. Working Electrode*) – materiał bazowy/zmodyfikowany materiał bazowy,
- przeciwelektrody (*CE, ang. Counter Electrode*) – wykonanej z drutu platynowego o średnicy 1,0 mm oraz czystości 99,99% (Sigma-Aldrich, Poznań, Polska),

- elektrody referencyjnej (*RE, ang. Reference Electrode*) w postaci odwracalnej elektrody wodorowej (*RHE, ang. Reversible Hydrogen Electrode*), wykonanej z drutu palladowego o średnicy 1,0 mm i czystości 99,99% (Sigma-Aldrich, Poznań, Polska), przygotowanej zgodnie z procedurą opisaną w publikacji **I**.

Procedury pokrywania materiałów bazowych wybranymi katalizatorami przedstawiono w Tabeli 1. Podczas elektrodepozycji anodę stanowiłą elektroda wykonana z platyny. Przed modyfikacją wszystkie materiały bazowe były czyszczone w acetonie przez 15 min z udziałem ultradźwięków i suszone w powietrzu. Dodatkowo:

- Ni foam była trawiona w 2 M roztworze HCl przez 15 min w temperaturze 333 K,
- CF było czyszczone z pozostałości żywicy epoksydowej (tzw. sizingu) poprzez wyżarzanie w piecu muflowym w temperaturze 623 K w czasie 4 godzin w atmosferze N_2.

W wykonanym stosie elektrolizera użyto membranę Zirfon Perl UTP 500 wykonaną z siarczku polifenylenu i tlenku cyrkonu (Agfa-Gevaert N.V, Mortsel, Belgia).

Tabela 1. Skład kąpieli i parametry środowska podczas elektrodepozycji katalizatorów, zastosowane w poszczególnych publikacjach wchodzących w skład pracy doktorskiej; anoda użyta w procesie depozycji była wykonana z platyny.

Katalizator	Skład kąpieli	Stężenie (M)	Parametry kąpieli	Materiał bazowy	Publikacja
Co	$CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$ (99%, Sigma Aldrich, Saint Louis, MO, USA)	0,10	Temperatura: 303 K Czas depozycji: 300 s Gęstość prądu: 0,52 mA cm^{-2} pH: 4,5	Ni foam	**I**
	NaCl (99,9%, POCH, Gliwice, Polska)	0,02			
Mo	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\ H_2O$ (≥99,3%, Merck, Darmstadt, Niemcy)	$1{,}95 \times 10^{-4}$	Temperatura: 303 K Czas depozycji: 1800 s		

	CH_3COONH_4 (≥98,0%, Merck, Darmstadt, Niemcy)	0,26	Gęstość prądu: 5,2 mA cm^{-2} pH: 6,8		
	CH_3COOK (≥99,0%, Sigma Aldrich, Saint Louis, USA)	0,26			
NiFe	$NiSO_4 \cdot 6\ H_2O$ (99,0%, Sigma Aldrich, Saint Louis, USA)	0,48	Temperatura: 313 K Czas depozycji: 30 s Gęstość prądu: 1 mA cm^{-2} pH: 3,0	CF / NiCCF	**II**
	$NiCl_2 \cdot 6\ H_2O$ (98%, POCH, Gliwice, Polska)	0,58			
	H_3BO_3 (>99,5%, POCH, Gliwice, Polska)	0,73	Temperatura: 313 K Czas depozycji: 0,5 mg 165 s 2,5 mg 825 s 5,0 mg 1651 s 7,5 mg 2477 s Gęstość prądu: 10 mA cm^{-2} pH: 3,0	GE/GP	**III** i **IV**
	$FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ (99%, AKTYN, Suchy Las, Polska)	0,07			

6. Wyniki i dyskusja

Niniejsza rozprawa doktorska opiera się na 4 artykułach naukowych. Publikacje **I**, **II** i **III** prezentują wyniki badań dotyczących elektrod wykonanych z innowacyjnych materiałów katalitycznych, zastosowanych w procesie alkalicznej elektrolizy wody, ze szczególnym uwzględnieniem reakcji wydzielania tlenu (OER). Materiałami bazowymi do wykonania elektrod były pianka niklowa, włókno węglowe, włókno węglowe powłoką niklową, grafit ekspandowany oraz grafit prasowany, które następnie zmodyfikowano poprzez depozycję nanostruktur metali z grup przejściowych w celu poprawy ich właściwości katalitycznych. Artykuł **IV** zawiera wyniki badań długoterminowych dla wybranego katalizatora reakcji OER, wyłonionego na podstawie wcześniejszych badań opisanych w publikacjach **I-III**. Wyniki te uzyskano podczas badań przeprowadzonych w układzie laboratoryjnego, alkalicznego elektrolizera wody.

6.1. Reakcja wydzielania tlenu

Kinetyka procesu elektrolizy wody jest w dużej mierze limitowana przez reakcję anodowego wydzielania tlenu. Reakcja ta wymaga znacznego nadpotencjału, co przekłada się na wyższe zapotrzebowanie na energię elektryczną i tym samym zmniejszoną efektywność całego procesu elektrolizy. Aby zwiększyć wydajność produkcji wodoru, poszukuje się katalizatorów, które są w stanie obniżyć ten nadpotencjał (Duan et al., 2017; Yu et al., 2016). Idealny katalizator powinien charakteryzować się nie tylko wysoką aktywnością katalityczną, ale również stabilnością i odpornością na korozję w środowisku reakcji. Ponadto, ważnym aspektem jest koszt produkcji takich katalizatorów. W kontekście obniżania kosztów produkcji istnieje duża motywacja aby odchodzić od stosowania drogich i rzadkich metali szlachetnych, takich jak platyna, iryd, czy ruten (Joya et al., 2019; Lin et al., 2019; Mikolajczyk & Pierozynski, 2013; Niyitanga & Jeong, 2019). Zamiast tego, opracowywane są katalizatory oparte na bardziej dostępnych materiałach, takich jak metale przejściowe (np. żelazo, nikiel, kobalt) oraz ich stopy i związki (np. tlenki, siarczki, fosforki) (Chang et al., 2015a; Gao et al., 2016; Li et al., 2015; Yu et al., 2016). Jednym z obiecujących kierunków badań jest zastosowanie nanostruktur stopów metali, które mogą oferować synergiczne efekty katalityczne. Dzięki nanostrukturyzacji możliwe jest zwiększenie powierzchni aktywnej katalizatora, co również pozytywnie wpływa na redukcję nadpotencjału OER (X.-L. Yang et al., 2021; Zhan et al., 2017). Przykładem mogą być nanocząstki wykonane ze stopu niklu i żelaza, czy depozyty kobaltu lub molibdenu na materiałach o rozbudowanej strukturze

trójwymiarowej (3D) np. pianka niklowa, czy włókno węglowe, które wykazują obiecujące właściwości jako katalizatory reakcji OER (Ishaque et al., 2020; Liu et al., 2017; Milikić et al., 2021; Nannan et al., 2019; Yu et al., 2016). Powyższymi cechami charakteryzują się materiały wykorzystane w niniejszej pracy, której celem jest przedstawienie katalizatorów na bazie węgla jako alternatywy dla dotychczas stosowanych rozwiązań opartych na materiałach wykonanych głównie z metali, np. pianki niklowej, która jest znacznie droższa od grafitu, czy włókna węglowego.

W publikacji **I** przedstawiono wyniki badań impedancyjnych dla procesu OER w roztworze 0,1 M NaOH (w temp. 293 K) dla pianki niklowej jako materiału bazowego i jej modyfikacji nanocząstkami kobaltu (o średniej wielkości wynoszącej ok. 50 nm) i molibdenu (o średniej wielkości cząstek ok. 510 nm), które stanowiły odpowiednio 1,00% i 0,25% udziału masowego kompozytowych elektrod. Prezentowane wyniki wskazują na zanczący wzrost właściwości katalitycznych materiałów po ich modyfikacji. Zwiększenie wydajności katalitycznej widoczne jest w ok. 3,6 i 2,3-krotnej redukcji wartości parametru rezystancji przeniesienia ładunku (R_{ct}, *ang.* charge-transfer resistance) odpowiednio dla kobaltu i molibdenu (przy nadpotencjale 270 mV). Dodatkowo zaobserwowano ok. 4,5-krotny (dla kobaltu) oraz 6,9-krotny (dla molibdenu), wzrost wartości parametru pojemności podwójnej warstwy elektrycznej (C_{dl}, *ang.* double-layer capacitance), co również odpowiada wzrostowi elektrochemicznie czynnej powierzchni badanych katalizatorów. Wyznaczona gęstość prądu wymiany (j_0) dla zmodyfikowanych elektrod wzrosła z $7{,}1\times10^{-11}$ A cm^{-2} dla niezmodyfikowanej pianki niklowej do $7{,}0\times10^{-8}$ A cm^{-2} i $9{,}8\times10^{-8}$ A cm^{-2} dla pianek niklowych zmodyfikowanych odpowiednio kobaltem i molibdenem. Powyższe wskazuje na znaczącą poprawę właściwości katalitycznych tych materiałów w aspekcie OER.

Wyniki badań elektrochemicznych dla OER często są przedstawiane w formie krzywych polaryzacji Tafela dla nadpotencjału η = 0,3 V lub dla ustalonej gęstości prądu, zazwyczaj 10 mA cm^{-2} (Badruzzaman et al., 2020; Lyons & Brandon, 2010). Zatem uzyskana gęstość prądu przy η = 0,3 V dla elektrody z pianki niklowej zmodyfikowanej kobaltem wyniosła $9{,}2 \times 10^{-5}$ A cm^{-2}, co ma odzwierciedlenie w literaturze dla materiałów anodowych opartych na kobalcie ($7{,}4 \times 10^{-6}$ i $1{,}15 \times 10^{-5}$ A cm^{-2}) (Lyons & Brandon, 2008). Ponadto zauważyć można, że materiały przedstawione w publikacji **I** charakteryzują się większymi, lub zbliżonymi wartościami gęstości prądu ($2{,}89 \times 10^{-4}$ A cm^{-2} i $1{,}04 \times 10^{-4}$ A cm^{-2}, odpowiednio dla elektrod Co-Ni foam i Mo-Ni foam), w porównaniu do materiałów takich jak Pt (4×10^{-5} A cm^{-2}), RuO_2 (5×10^{-4} A cm^{-2}), czy Pd/FTO (pallad osadzony na domieszkowanym fluorem tlenku cyny -

FTO: fluorine-doped tin oxide ~12 × 10^{-3} A cm^{-2}), co wskazuje na zbliżone parametry elektrochemiczne pomimo braku zawartości metali szlachetnych (Cui et al., 2018; Joya et al., 2019; Kalimuthu et al., 2020; Reier et al., 2012). Więcej szczegółów przedstawia Tabela 2 [**I**].

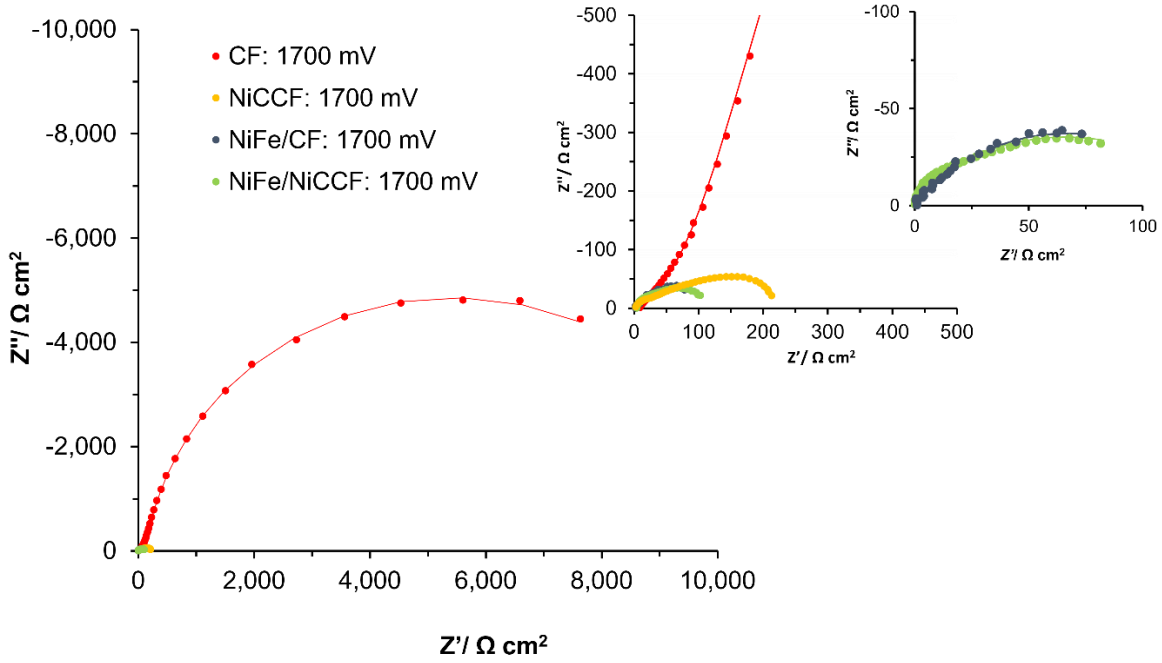
Tabela 2. Porównananie wartości parmetrów gęstości prądu dla nadpotencjału 300 mV ($j_{(\eta = 0,3V)}$) oraz rezystancji przeniesienia ładunku przy wybranych nadpotencjałach dla materiałów opisnaych w publikacji **I** z danymi literaturowymi.

η/mV	Elektrolit	Katalizator	R_{ct}/Ω cm^2	$j_{(\eta = 0,3V)}$/A cm^{-2}	Publikacja
270	0,1 M NaOH	Co-Ni foam	39,1	9,2 × 10^{-5}	**I**
420	0,1 M NaOH	Co-Ni foam	16,6	-	**I**
430	0,1 M KOH	$Co(OH)_2$/C	8,5	-	(Yujun et al., 2018)
420	0,1 M NaOH	Co oxide/Fe	17,5	1,15 × 10^{-5}	(Lyons & Brandon, 2008)
270	0,1 M NaOH	Mo-Nifoam	27,1	1,6 × 10^{-4}	**I**
420	0,1 M NaOH	Mo-Nifoam	22,6	-	**I**
290	1,0 M KOH	$NiMoO_4$ nanowire/Ni foam	981	-	(Choi et al., 2021)
210	30% KOH	Ni-Fe-C-Mo/Ni mesh	364	-	(Wu & He, 2019)
438	1,0 M NaOH	Pt	80	~4 × 10^{-5}	(Cui et al., 2018)
278	0,1 M KOH	RuO_2/GC	142	~5 × 10^{-4}	(Kalimuthu et al., 2020)
250	0,1 M KOH	Pd/FTO	42	~12 × 10^{-3}	(Joya et al., 2019)

Publikacja **II** przedstawia badania włókna węglowego i jego katalitycznie zmodyfikowanych wersji jako materiał anody, do wykorzystania w procesie elektrolizy wody.

Wcześniejsze modyfikacje zarówno CF, jak i NiCCF, przeprowadzone w laboratorium Katedry Chemii UWM, polegały na wykorzystaniu metali szlachetnych (Ru, Pd) oraz na próbach utleniania włókien w celu polepszenia ich właściwości katalitycznych (Mikolajczyk & Pierozynski, 2013; Pierozynski et al., 2015; Pierożyński & Mikołajczyk, 2015). Aby uniknąć stosowania metali szlachetnych, w niniejszej pracy przedstawiono stop niklu i żelaza (NiFe) jako katalizator osadzany na CF i NiCCF. Nanocząstki osadzone na materiale bazowym miały średnią wielkość 40-60 nm, przy czym widoczne były także aglomeraty wielkości 150 nm. Ilość osadzanego stopu stanowiła około 10% wagowych kompozytowej elektrody, co zostało oszacowane metodą wagową oraz potwierdzone za pomocą metody spektroskopowej SEM/EDX. Przy ocenie składu jakościowego i ilościowego próbek stwierdzono, że stosunek wagowy żelaza do niklu wynosił ok. 1:7, co w przeliczeniu daje odpowiednio stosunek atomowy 1: 6,7.

Pomimo polepszenia właściwości katalitycznych, wyniki prezentowane w publikacji **II** wykazują, że powierzchnia elektrod nie jest w całości aktywna, a tym samym, że nadmierne rozbudowanie powierzchni nie przekłada się na zwiększenie reaktywności elektrody. Rozbudowane struktury 3D ograniczają desorpcję pęcherzyków O_2, co z kolei prowadzi do blokowania miejsc aktywnych na elektrodach. W związku z tym, wyniki uzyskane w publikacji **II** zostały zaprezentowane w przeliczeniu na powierzchnię geometryczną i elektrochemicznie czynną, w celu określenia przydatności materiału i właściwości katalitycznych NiFe. Modyfikacja bazowego materiału CF za pomocą 10% masowych NiFe powoduje redukcję ok. 122-krotną parametru R_{ct} (η = 470 mV), gdzie przy użyciu komercyjnego materiału NiCCF (ok. 40% masowych stanowi Ni) rejestrowany wynik R_{ct} jest ok. 84-krotnie mniejszy w porównaniu do niezmodyfikowanego materiału CF. Dodatkowo zauważono, że modyfikacja NiCCF poprzez osadzenie NiFe daje podobny wynik parametru R_{ct} jak aktywacja CF za pomocą NiFe (patrz Rysunek 2).



Rysunek 2. Impedancyjny wykres Nyquist'a reakcji anodowego wydzielania tlenu przeprowadzonej w temperaturze pokojowej, w roztworze 0,1 M NaOH w przeliczeniu na powierzchnię całkowitą, na elektrodach z włókna węglowego (CF), włókna węglowego z powłoką niklową (NiCFF), włókna węglowego pokrytego stopem NiFe (NiFe/CF) oraz włókna węglowego z powłoką niklową zmodyfikowanego stopem NiFe (NiFe/NiCCF) [**II**].

Podobną zależność jak przy wynikach R_{ct} zaobserwowano także dla innych parametrów kinetyki reakcji OER, które przedstawiono w Tabeli 3. Oszacowane wielkości parametrów przygotowanego materiału w przeliczeniu na powierzchnię geometryczną zbliżają się do wartości parametrów materiałów kompozytowych zawierających metale szlachetne (Pt, Ru, Ir) (Cui et al., 2018; Kalimuthu et al., 2020; Reier et al., 2012). Dodatkowo zaobserwowano, że materiały opisane w publikacji **II** charakteryzowały się podobnymi właściwościami katalitycznymi w reakcji OER co materiały z publikacji **I**, pomimo mniejszej ilości użytego katalizatora. W porównaniu do innych materiałów, takich jak Ni/Fe, Co/Fe, NiFe-LDH, NiCo-LDH, czy $MnFe_2O$, materiały przedstawione w publikacji **II** posiadają lepsze, lub zbliżone właściwości katalityczne (Jia et al., 2017; M. Li et al., 2015; Lyons & Brandon, 2008; Suen et al., 2017). Więcej szczegółów można znaleźć w Tabeli 3.

Te same materiały w przeliczeniu na powierzchnię aktywną osiągają następujące parametry b_a: 40, 74 i 60 mV dec^{-1}; $j_{(\eta=0,3\ V)}$: $2{,}4\times10^{-2}$, $1{,}1\times10^{-2}$ i $4{,}9\times10^{-2}$ A cm^{-2}; $\eta_{(j=10\ mA\ cm^{-2})}$: 290, 305 i 270 mV odpowiednio dla NiFe/CF, NiCCF oraz NiFe/NiCCF. Rozbieżność uzyskanych wyników pomiędzy powierzchnią geometryczną, a aktywnie czynną katalizatorów wskazuje na:

a) brak homogeniczności depozycji katalizatora na materiale bazowym wstążki CF (NiCCF) oraz

b) problem z zapewnieniem ciągłości elektrycznej bardzo skomplikowanej struktury elektrody (12000 pojedynczych włókienek) podczas wykonywanych pomiarów elektrochemicznych.

Jednocześnie wyniki zamieszczone w Tabeli 3 wskazują na wyjątkowe właściwości katalityczne otrzymanego stopu NiFe w reakcji OER.

Tabela 3. Porównananie wartości parmetrów gęstości prądu dla nadpotencjału 300 mV ($j_{(\eta = 0,3V)}$), anodowego współczynnika Tafela (b_a) oraz nadpotencjału dla gęstości prądu 10 mA cm^{-2} ($\eta_{(j=10\ mA\ cm^{-2})}$) dla materiałów przedstawionych w publikacji **II** z danymi literaturowymi.

Materiał	Elektrolit	b_a [mV dec^{-1}]	$j_{(\eta=0,3\ V)}$ [A cm^{-2}]	$\eta_{(j=10\ mA\ cm^{-2})}$ [mV]	Publikacja
CF	0,1 M NaOH	261	$9,7\times10^{-6}$	1351	**II**
NiFe/CF	0,1 M NaOH	40	$9,1\times10^{-5}$	510	**II**
NiCCF	0,1 M NaOH	74	$4,1\times10^{-5}$	477	**II**
NiFe/NiCCF	0,1 M NaOH	60	$1,7\times10^{-4}$	407	**II**
RuO_2/GC	0,1 M NaOH	44	$\sim5,0\times10^{-4}$	-	(Reier et al., 2012)
Co_3O_4/GC	0,1 M KOH	69	$5,9\times10^{-6}$	-	(H.-Y. Wang et al., 2015)
$CoAl_2O_4$/GC	0,1 M KOH	56	$3,9\times10^{-7}$	-	(H.-Y. Wang et al., 2015)
$ZnCo_2O_4$/GC	0,1 M KOH	113	$5,6\times10^{-7}$	-	(H.-Y. Wang et al., 2015)
Pt	1,0 M KOH	66	$4,0\times10^{-4}$	-	(Cui et al., 2018)

Ni/Fe	1,0 M NaOH	38	$3,3\times10^{-5}$	-	(Lyons & Brandon, 2008)
Co/Fe	1,0 M NaOH	46	$1,2\times10^{-5}$	-	(Lyons & Brandon, 2008)
IrO_2/GC	1,0 M KOH	76	$3,9\times10^{-3}$	-	(Chang et al., 2015)
CoP/C	1,0 M KOH	71	$5,0\times10^{-3}$	-	(Chang et al., 2015)
NiFe-LDH/GC	1,0 M KOH	35	$\sim9,0\times10^{-4}$	320	(Gong et al., 2013)
$Ni_{0,25}Co_{0,75}O_x$	1,0 M KOH	36	$7,9\times10^{-5}$	377	(F. Song & Hu, 2014)
NiCo-LDH/GC	1,0 M KOH	41	-	335	(Suen et al., 2017)
$MnFe_2O_4$/GC	0,1 M KOH	114	-	470	(M. Li et al., 2015)
$NiFe_2O_4$/GC	0,1 M KOH	98	-	440	(M. Li et al., 2015)

W publikacji **III** postanowiono przeprowadzić badania materiału, o mniej rozbudowanej powierzchni, ale o większej wytrzymałości mechanicznej, co ułatwiłoby jego zastosowanie w przemyśle. W badaniach wykorzystano dwa rodzaje grafitu (ekspandowany oraz prasowany), które różniły się stopniem rozbudowania powierzchni, gęstością upakowania, twardością, liczbą miejsc aktywnych i budową krystaliczną. Powierzchnię GE i GP scharakteryzowano za pomocą mikroskopii AFM i SEM. Wyniki tych analiz pokazały, że grafit ekspandowany i prasowany miały odpowiednio o 2,8% i 20,9% większą powierzchnię w porównaniu z powierzchnią geometryczną. Oznacza to, że grafit prasowany charakteryzuje się bardziej rozbudowaną powierzchnią. Dodatkowo wyznaczono powierzchnię elektrochemicznie czynną

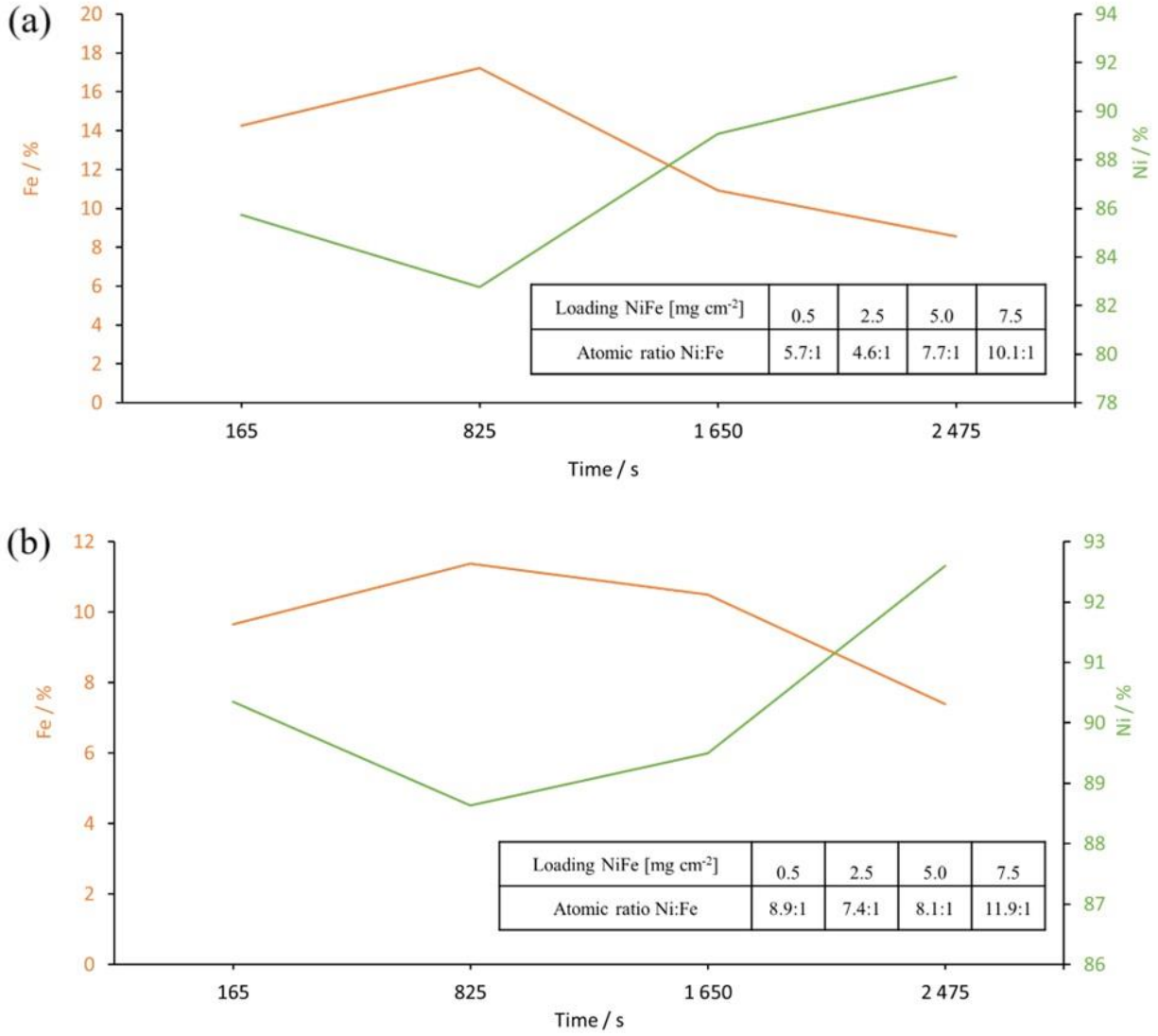
na podstawie wartości parametru C_{dl}, dla obu materiałów. Wyniki te z kolei wykazały, że grafit ekspandowany charakteryzuje się większą wartością parametru C_{dl} w porównaniu do grafitu prasowanego (Tabela 4), co przekłada się na większą liczbę miejsc aktywnych tego materiału.

Oprócz dwóch materiałów bazowych, wyznaczono również optymalną zawartość katalizatora spośród czterech wariantów: 0,5 mg cm^{-2}, 2,5 mg cm^{-2}, 5,0 mg cm^{-2} i 7,5 mg cm^{-2}. Ilość osadzanego katalizatora kontrolowano poprzez zmianę czasu depozycji przy zachowaniu tych samych parametrów fizykochemicznych roztworu (Tabela 1). Czas osadzania wpływał nie tylko na ilość materiału katalitycznego, ale również na jego skład. Stosunek masowy żelaza do niklu wahał się między 1:4,8, a 1:10,6 przy graficie ekspandowanym oraz 1:7,8, a 1:12,5 przy graficie prasowanym, co w przeliczeniu daje odpowiednio stosunki atomowe od 1:4,6 do 1:10,1 oraz od 1:7,4 do 1:11,9 (patrz Rysunki 3a i 3b).

Tabela 4. Wartości parametru pojemności podwójnej warstwy elektrycznej (wyznaczone za pomocą metody CV dla potenciału 700 mV w 0,1 M roztworze NaOH przy prędkościach przemiatania od 10 do 100 mV s^{-1}) w zależności od materiału bazowego i zawartości NiFe.

	Grafit Ekspandowany					Grafit Prasowany				
Zawartość NiFe [mg cm^{-2}]	0	0,5	2,5	5,0	7,5	0	0,5	2,5	5,0	7,5
Pojemność [µF]	9000	7700	4500	3600	2500	2900	22400	7500	7300	3500

Dodatkowo zauważono, że wraz ze wzrostem ilości depozytu zmieniała się powierzchnia elektrod, która rosła w przypadku obu materiałów bazowych, co wskazywało na pojawianie się nowych struktur. Od trendu odbiegał tylko wynik dla najdłuższego czasu depozycji na GP, przy którym zaobserwowano redukcję powierzchni. Efekt ten prawdopodobnie związany jest z aglomeracją osadzonych cząstek katalizatora (patrz Tabela 5 i Rysunek 4).

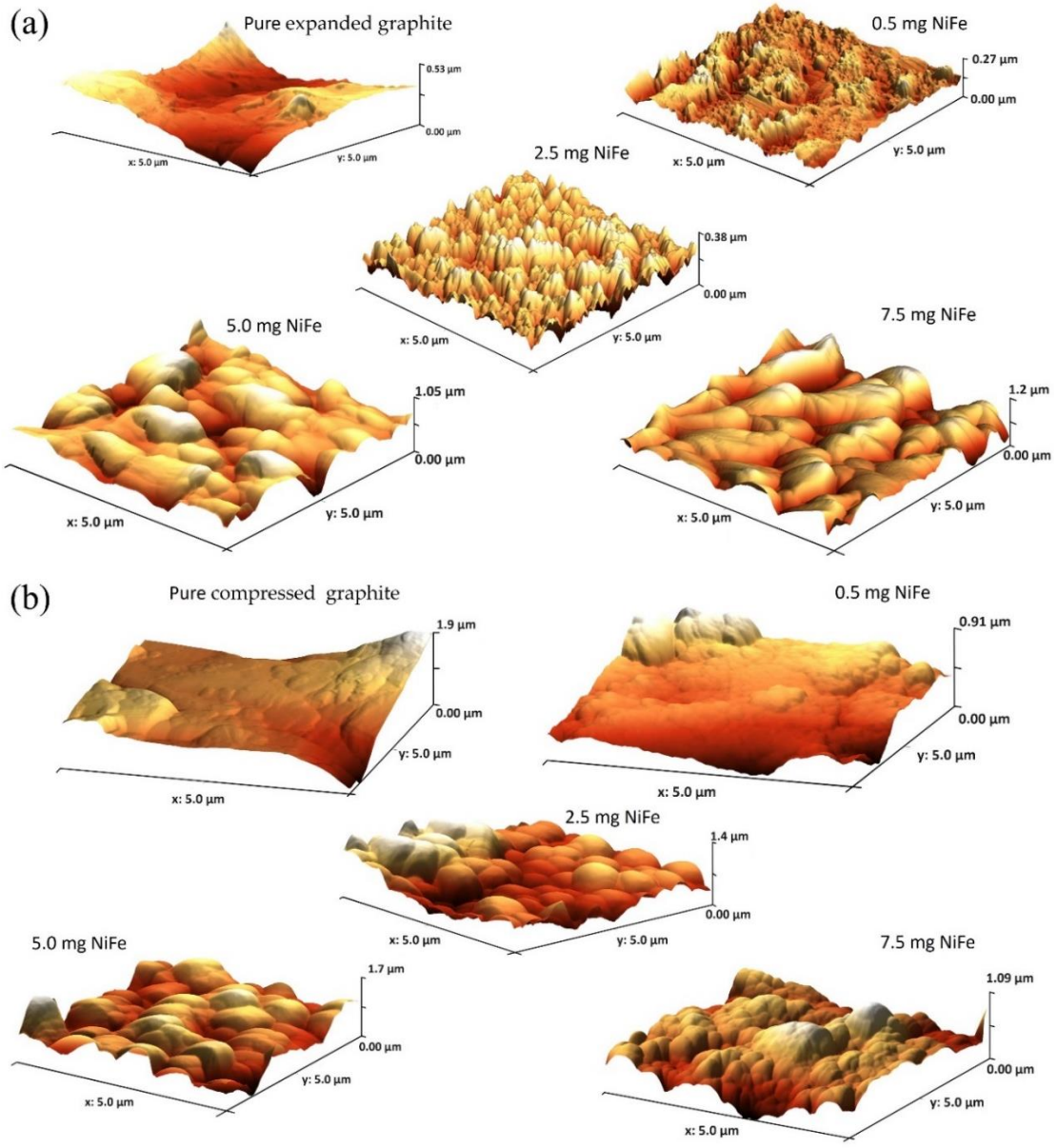


Rysunek 3. Przedstawienie zawartości procentowej żelaza i niklu w zależności od czasu depozycji (a) dla grafitu ekspandowanego oraz (b) dla grafitu prasowanego; w tabelach przedstawiono stosunek atomowy niklu do żelaza w zależności od koncentracji katalizatora (Atomic ratio Ni:Fe) [**III**].

Wyniki otrzymane z wykorzystaniem XRD (Rysunek 5) wskazują na to, że oba typy grafitu charakteryzują się strukturą heksagonalną. W przypadku grafitu prasowanego struktura jest bardziej uporządkowana i można na w nim zauważyć płaszczyzny z rodziny (002). Kryształy NiFe jakie zaobserwowano charakteryzowały się płaszczyznami (111), (200) i (010). Struktury krystaliczne były widoczne dopiero od ilości osadzanego katalizatora równej 2,5 mg cm^{-2}, a zawartość tych faz wzrastała wraz ze wzrostem zawartości NiFe. Sam stop żelaza i niklu krystalizuje w regularnej strukturze Pm-3m, a znaczące poszerzenie obserwowanych pików wskazuje na jej nanostrukturalny charakter.

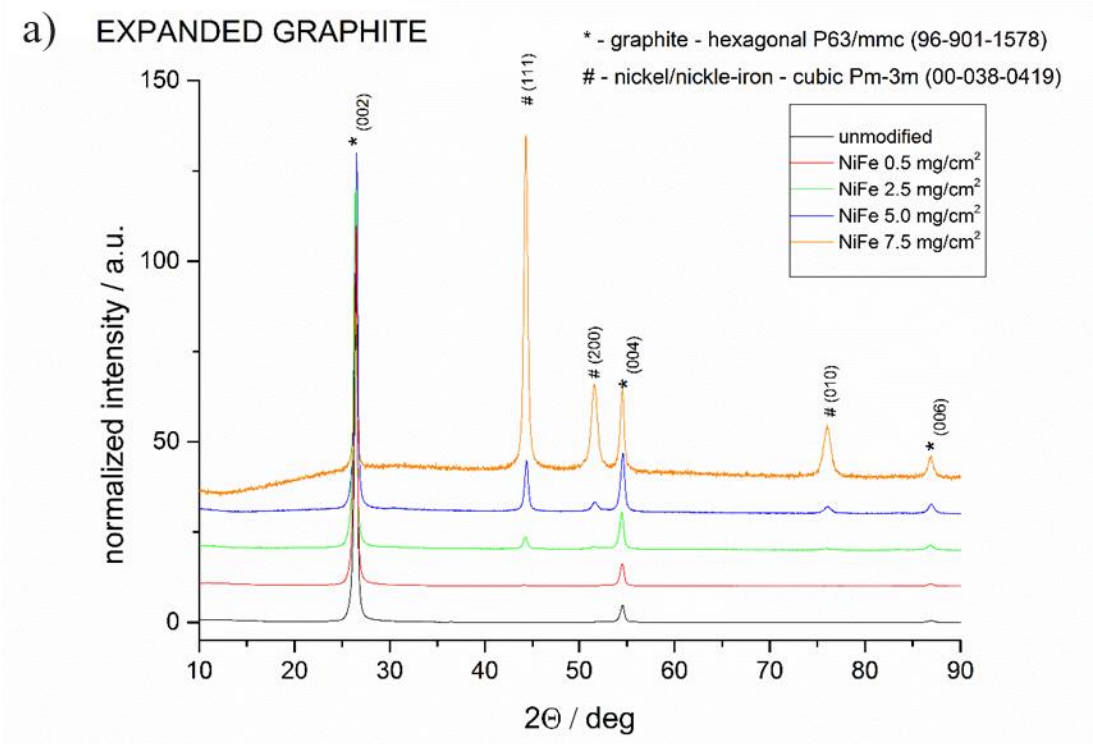
Tabela 5. Rozbudowanie powierzchni kompozytów względem powierzchni geometrycznej w zależności od zawartości NiFe obliczone za pomocą wyników AFM.

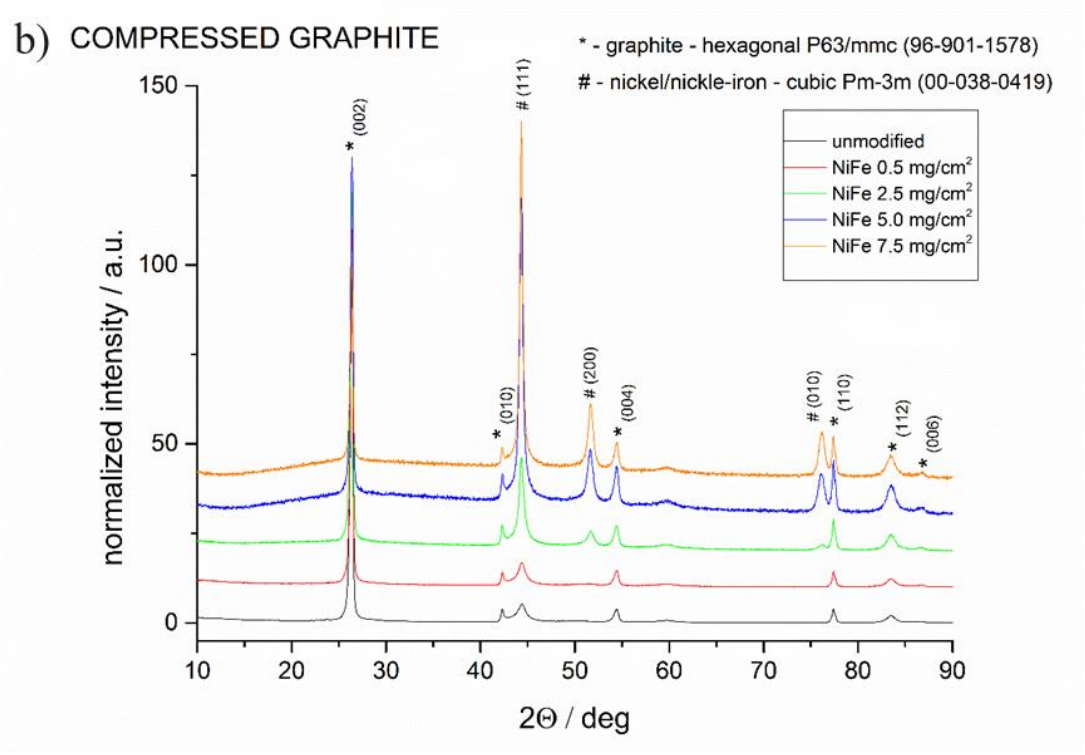
	Grafit Ekspandowany					Grafit Prasowany				
Zawartość NiFe [mg cm^{-2}]	0	0,5	2,5	5,0	7,5	0	0,5	2,5	5,0	7,5
Rozbudowanie powierzchni [%]	2,8	21,9	21,7	45,5	50,5	20,9	59,7	54,4	63,6	22,4



Rysunek 4. Obrazy AFM porównujące niemodyfikowane i modyfikowane NiFe elektrody grafitowe dla: (a) grafitu ekspandowanego oraz (b) grafitu prasowanego.

Przy próbkach wykonanych z grafitu prasowanego wielkość wyznaczonego parametru C_{dl} nagle wzrosła z 2900 µF dla materiału niezmodyfikowanego do 22400 µF dla elektrod z udziałem 0,5 mg cm^{-2} NiFe i następnie stopniowo redukowała się do wartości 3500 µF przy najwyższej gęstości powierzchniowej katalizatora (szczegóły w Tabeli 4). Natomiast wyniki C_{dl} dla materiałów wykonanych na bazie grafitu ekspandowanego redukują się z poziomu 9000 µF dla niezmodyfikowanego materiału do 2500 µF dla elektrod z udziałem 7,5 mg cm^{-2} NiFe. Wskazuje to, że większe zagęszczenie katalizatora przy modyfikacji grafitu ekspandowanego powoduje wygładzenie powierzchni i tym samym zmniejszenie liczby miejsc aktywnych tego materiału kompozytowego, jak również wskazuje na wyższą aktywność tego materiału w porównaniu do grafitu prasowanego.





Rysunek 5. Widma XRD dla niemodyfikowanych oraz modyfikowanych NiFe elektrod grafitowych dla: (a) grafitu ekspandowanego oraz (b) grafitu prasowanego.

Wyniki uzyskane przy pomocy techniki EIS świadczą o poprawie właściwości katalitycznych badanych materiałów wskutek modyfikacji stopem NiFe. Poprawa właściwości katalitycznych wynikających z modyfikacji grafitu widoczna jest w wartościach zmierzonego parametru $R_{ct,}$ który znacząco zredukował się przy potencjale 1600 mV dla wszystkich zawartości masowych katalizatora (w odniesieniu do materiału bazowego), przy czym nie zauważono trendu spadkowego w zależności od ilości katalizatora. Mianowicie, dla grafitu ekspandowanego widoczny był radykalny spadek z 523,2 Ω cm^2 (dla materiału bazowego) do 8,6 Ω cm^2 dla zawartości katalizatora wynoszącej 0,5 mg cm^{-2}. Dla kolejnych stężeń katalizatora (2,5 mg cm^{-2}, 5,0 mg cm^{-2} oraz 7,5 mg cm^{-2}) odnotowano następujące wartości R_{ct}: 6,8 Ω cm^2, 8,5 Ω cm^2 i 7,7 Ω cm^2 (dla potencjału 1600 mV), co daje zbliżone wartości dla wszystkich modyfikacji. Dodatkowo zaobserwowano około dwukrotny wzrost wartości parametru C_{dl} dla najniższej zawartości NiFe co wskazuje, że najniższa gęstość powierzchniowa katalizatora powoduje największy wzrost powierzchni aktywnie czynnej (patrz Tabela S4 z publikacji **III**).

Wyniki dla grafitu prasowanego przy najniższej zawartości katalizatora NiFe i potencjale 1600 mV wykazują spadek wartości parametru rezystancji R_{ct} z 942,9 Ω cm^2 (dla materiału bazowego) do 9,5 Ω cm^2, natomiast dla pozostałych zawartości katalizatora wartość tego

parametru wynosiła: 8,3 Ω cm^2, 7,1 Ω cm^2 i 8,3 Ω cm^2, odpowiednio dla zawartości katalizatora NiFe wynoszącej: 2,5 mg cm^{-2}, 5,0 mg cm^{-2} i 7,5 mg cm^{-2}, co daje spadki około 100-130-krotne w zależności od zawartości katalizatora. Znaczące zmiany zaobserwowano również dla wartości parametru C_{dl}, tj. wzrost około 39-krotny dla najniższej zawartości NiFe i potencjału elektrodowego 1600 mV. Wraz ze wzrostem potencjału elektrodowego widoczne są fluktuacje tego parametru, które prawdopodobnie wynikają z intensywnego wydzielania się pęcherzyków O_2 (patrz Tabela S4 z publikacji **III**).

Dla wszystkich elektrod zmodyfikowanych NiFe (to samo podłoże, różne zawartości katalizatora) zaobserwowano znaczne zmniejszenie się wartości rezystancji reakcji wraz ze wzrostem wartości nadpotencjału, szczególnie dla elektrod o najniższej zawartości NiFe na graficie ekspandowanym, gdzie zmierzona rezystancja zmniejszyła się z 41,1 do 3,4 Ω cm^2, podczas gdy dla analogicznej ilości NiFe na próbkach grafitu prasowanego parametr R_{ct} zmniejszył się z 32,2 do 4,3 Ω cm^2, w zakresie potencjałów od 1500 do 1800 mV.

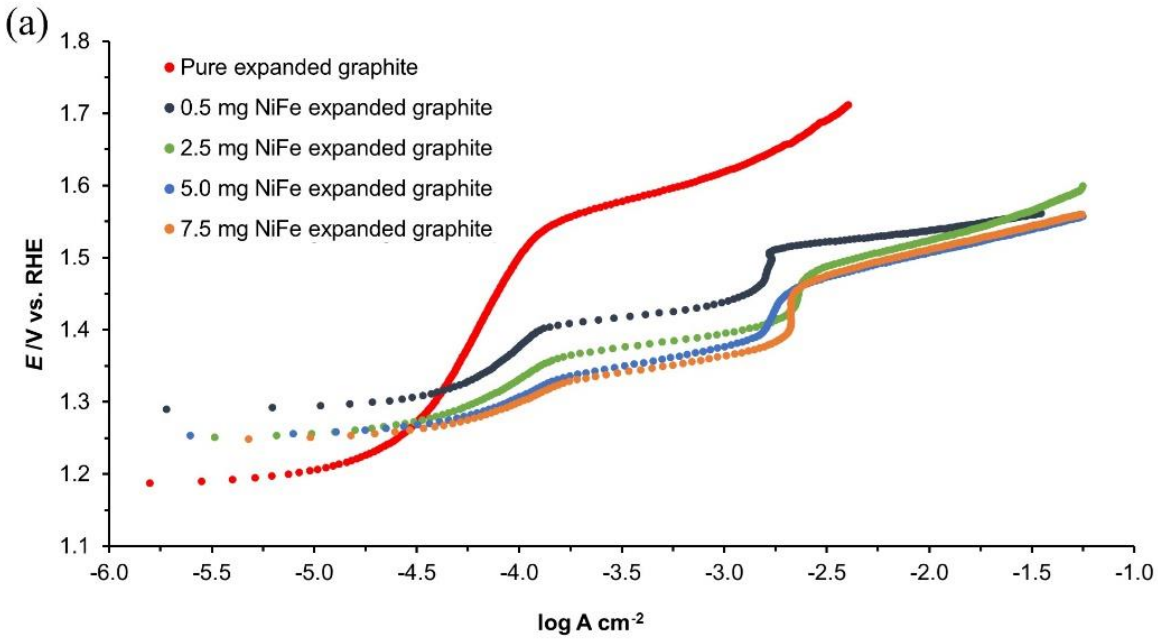
Na podstawie powyższego zauważono, że dalsze zwiększanie zawartości katalizatora NiFe nie prowadziło do znaczącej poprawy wydajności procesu OER. Pomimo oczekiwanych korzyści wynikających z większej ilości katalizatora, wydajność osiągnęła plateau. Wynik ten sugeruje, że istnieje optymalny poziom NiFe dla maksymalizacji aktywności OER na elektrodach z grafitu ekspandowanego i prasowanego, powyżej którego korzyści maleją, co może być spowodowane takimi czynnikami jak aglomeracja katalizatora lub/i blokowanie miejsc aktywnych elektrody, które przeciwdziałają potencjalnym zaletom wynikającym z większej zawartości katalizatora.

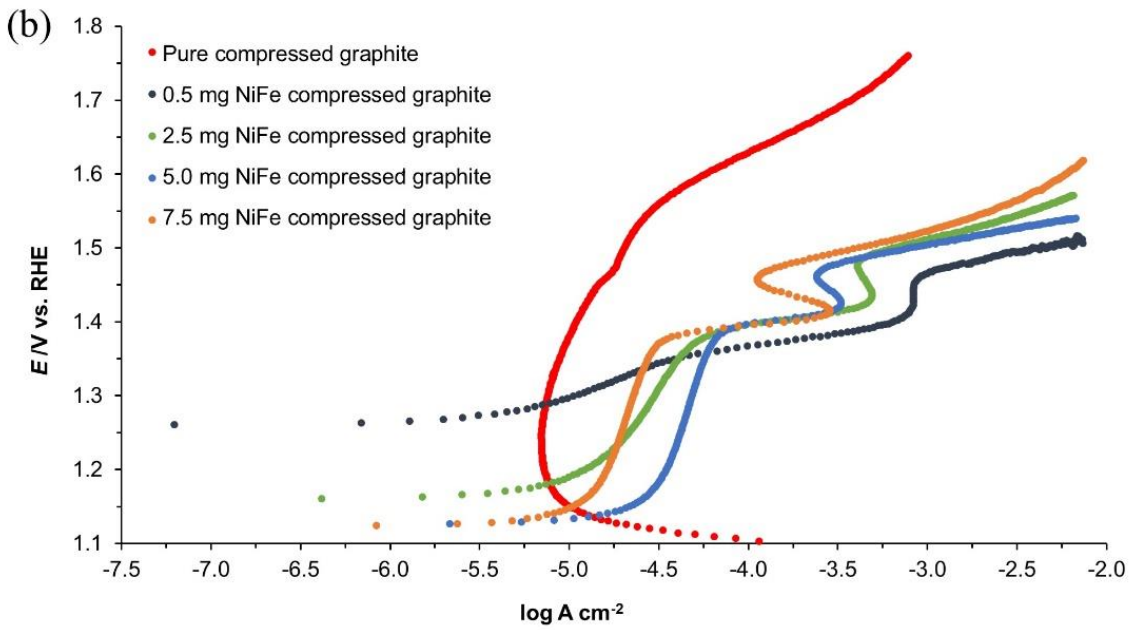
Powyższe wyniki zostały potwierdzone przy pomocy technik polaryzacyjnych, za pomocą których zostały wyznaczone podstawowe parametry kinetyki reakcji wydzielania tlenu, takie jak: anodowe współczynniki Tafela, gęstości prądu dla nadpotencjału 300 mV i wartość nadpotencjału dla gęstości prądu wynoszącej 10 mA cm^{-2} (Tabela 6) na podstawie wykresów przedstawionych na Rysunku 6.

Tabela 6. Porównananie wartości parmetrów gęstości prądu dla nadpotencjału 300 mV ($j_{(\eta\ =\ 0{,}3V)}$), anodowego współczynnika Tafela (b_a) oraz nadpotencjału dla gęstości prądu 10 mA cm^{-2} ($\eta_{(j\ =10\ mA\ cm^{-2})}$) dla materiałów opisanych w publikacji **III** z danymi literaturowymi, w zależności od stężenia elektrolitu i koncentracji katalizatora.

Materiał bazowy	Katalizator	Zawartość powierzchniowa katalizatora [mg cm^{-2}]	Elektrolit	Tafel			Publikacja
				$j_{0,3V}$ [A cm^{-2}]	b_a [mV dec^{-1}]	$\eta_{(j\ =\ 10\ mA\ cm^{-2})}$ [mV]	
GE	brak	0	0,1 M NaOH	$6{,}9 \times 10^{-5}$	111	-	**III**
			1,0 M NaOH	$1{,}3 \times 10^{-4}$	79	-	
GE	NiFe	0,5	0,1 M NaOH	$4{,}2 \times 10^{-3}$	71	-	**III**
			1,0 M NaOH	$1{,}7 \times 10^{-2}$	55	286	
GE	NiFe	2,5	0,1 M NaOH	$2{,}8 \times 10^{-3}$	68	-	**III**
			1,0 M NaOH	$1{,}4 \times 10^{-2}$	83	270	
GE	NiFe	5,0	0,1 M NaOH	$2{,}3 \times 10^{-3}$	77	-	**III**
			1,0 M NaOH	$2{,}2 \times 10^{-2}$	71	278	
GE	NiFe	7,5	0,1 M NaOH	$1{,}7 \times 10^{-3}$	91	-	**III**
			1,0 M NaOH	$2{,}2 \times 10^{-2}$	66	282	
GP	brak	0	0,1 M NaOH	$2{,}4 \times 10^{-4}$	126	-	**III**
			1,0 M NaOH	$1{,}0 \times 10^{-4}$	124	-	
GP	NiFe	0,5	0,1 M NaOH	$7{,}3 \times 10^{-3}$	55	-	**III**
			1,0 M NaOH	$2{,}7 \times 10^{-2}$	36	260	
GP	NiFe	2,5	0,1 M NaOH	$2{,}4 \times 10^{-3}$	59	-	**III**
			1,0 M NaOH	$2{,}6 \times 10^{-2}$	56	277	
GP	NiFe	5,0	0,1 M NaOH	$6{,}7 \times 10^{-3}$	40	-	**III**
			1,0 M NaOH	$6{,}4 \times 10^{-3}$	52	310	
GP	NiFe	7,5	0,1 M NaOH	$1{,}3 \times 10^{-3}$	65	-	**III**
			1,0 M NaOH	$1{,}0 \times 10^{-2}$	54	300	
Fluorine-doped tin oxide glass	$Ni_3Co_3Fe_3$ LDH	-	1,0 M NaOH	-	65	290	(Guzmán-Vargas et al., 2018)
Ni foam	NiCo LDH	1,76	0,1 M KOH	-	113	290	(Jiang et al., 2015)
Glassy carbon	O-NiCoFe LDH	0,12	0,1 M KOH	-	-	420	(Qian et al., 2015)

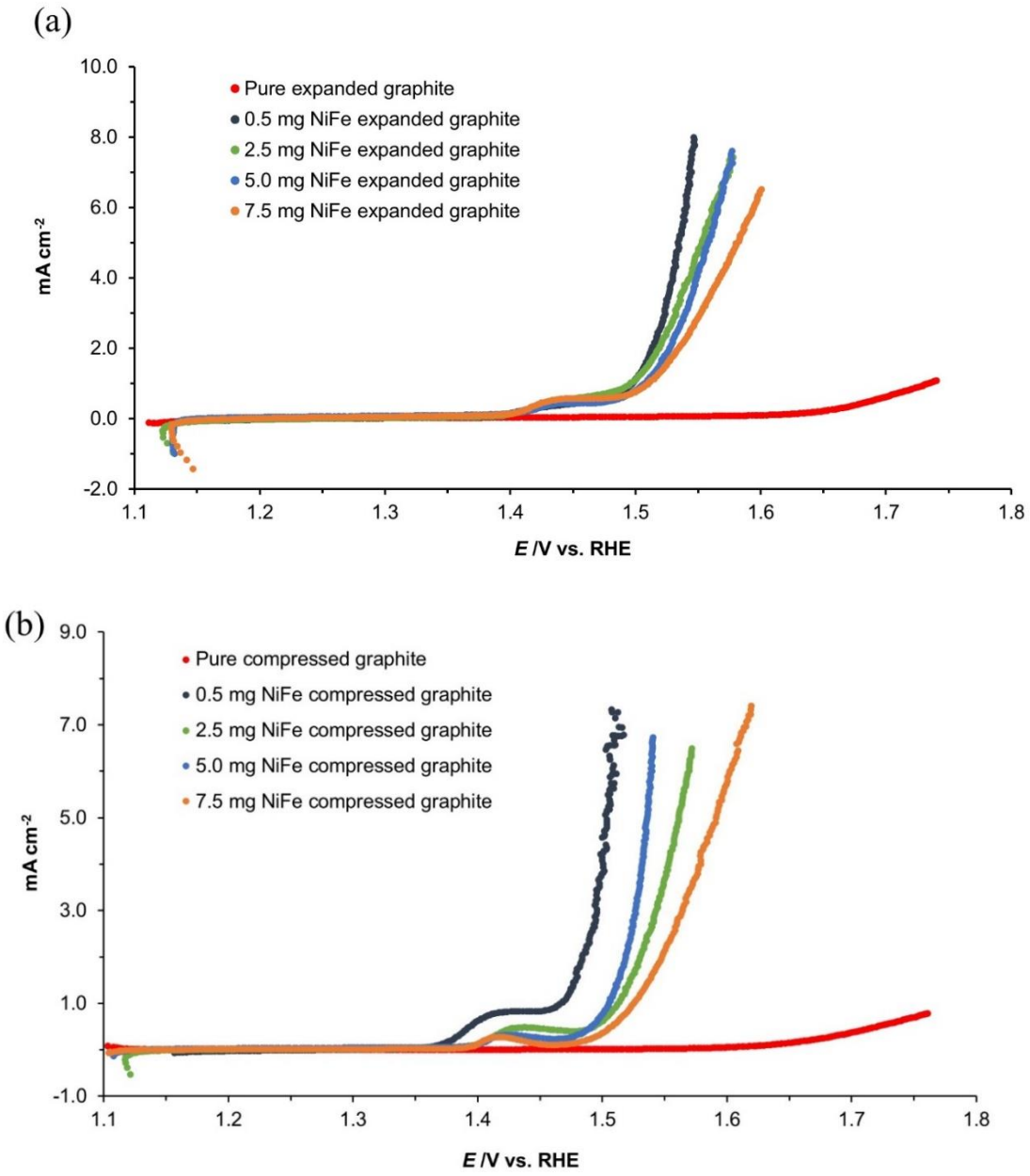
Ni foam	NiFe LDH/N-rOG	0,36	0,1 M KOH	-	63	258	(Zhan et al., 2017b)
Carbon fiber cloth	NiCoFe LDH	0,4	1,0 M KOH	-	32	239	(A.-L. Wang et al., 2016)
Ni foam	$Ni_3FeAl_{0,91}$ LDH	0,5	1,0 M KOH	-	57	304	(H. Liu et al., 2017)
Ni foam	NiFeRu LDH	1,2	1,0 M KOH	-	32	225	(Chen et al., 2018)
Ni foam	NiFe LDH	1,2	1,0 M KOH	-	-	230	(Chen et al., 2018)
Carbon paper	NiFe LDH-UF	0,35	1,0 M KOH	-	32	254	(X. Zhang et al., 2019)
Glassy carbon	IrO_2	0,71	1,0 M KOH		76	340	(Chang et al., 2015)
Glassy carbon	CoP NP	5,0	1,0 M KOH		99	340	(Chang et al., 2015)
Glassy carbon	RuO_2/CeO_2	-	0,1 M NaOH	$1,0 \times 10^{-3}$	44	-	(Galani et al., 2020)
-	RuCu nanosheets	-	1,0 M KOH	-	-	234	(J. Yang et al., 2018)





Rysunek 6. Krzywe polaryzacji anodowej Tafela (quasi-potencjostatyczne) dla reakcji wydzielania tlenu (OER), uzyskane dla elektrod z grafitu ekspandowanego (a) oraz grafitu prasowanego (b), zarówno niemodyfikowanych, jak i modyfikowanych różnymi ilościami NiFe, uzyskane w 0,1 M roztworze NaOH w temperaturze 293 K. Krzywe zostały zarejestrowane z szybkością skanowania 0,5 mV s^{-1} (z kompensacją iR) [**III**].

Dodatkowo dzięki wynikom uzyskanym przy pomocy liniowej woltamperometrii (Rysunek 7) można odczytać wartości potencjału rozkładu tzw. „onset potential", które dla modyfikacji grafitu ekspandowanego mieściły się w zakresie od 1500 mV do 1550 mV, natomiast dla materiałów bazujących na graficie prasowanym zawarte były w przedziale 1450-1550 mV, przy czym najniższa wartość ok. 1460 mV została odnotowana dla grafitu prasowanego z zawartością wynoszącą 0,5 mg cm^{-2} NiFe. Powyższe wyniki wskazują że spośród badanych materiałów najkorzystniejszym pod względem najistotniejszych cech, tj. wytrzymałości mechanicznej, właściwości katalitycznych i ilości użytego katalizatora (aspekty ekologiczne i ekonomiczne) okazał się grafit prasowany z zawartością NiFe 0,5 mg cm^{-2}.



Rysunek 7. Krzywe woltamperometrii liniowej (LSV) dla elektrod z grafitu ekspandowanego (a) i grafitu prasowanego (b), zarówno niemodyfikowanych, jak i modyfikowanych różnymi ilościami NiFe, uzyskane w roztworze 0,1 M NaOH w temperaturze 293 K, wykonane z szybkością skanowania 0,5 mV s^{-1} dla reakcji wydzielania tlenu (OER) (z kompensacją iR) **[III]**.

Porównanie wyników otrzymanych w tej pracy z wynikami innych zespołów badawczych prezentowane w Tabeli 6 wykazuje, że depozyt NiFe na materiałach z grafitu charakteryzuje się zbliżonymi właściwościami katalitycznymi do materiałów uzsykanych z podwójnych wodorotlenków i tlenków takich stopów metali, jak: NiFe, $Ni_3Co_3Fe_3$, NiCo, NiCoFe, $Ni_3FeAl_{0.91}$ oraz NiFeRu. Powyższe w połączeniu z prostszą metodą otrzymywania w porównaniu do wyżej wymienionych materiałów (bazujących np. na piance niklowej) wskazuje na konkurencyjny charakter otrzymanych materiałów. Dodatkowo podkreśla to fakt, że

przewyższały one pod względem właściwości katalitycznych materiały wykonane z metali szlachetnych takie jak IrO_2, czy RuO_2/CeO_2 (patrz Tabela 6). Podsumowując, elektrody z grafitu ekspandowanego i prasowanego zmodyfikowane NiFe mają wysoki potencjał do zastosowania przemysłowego.

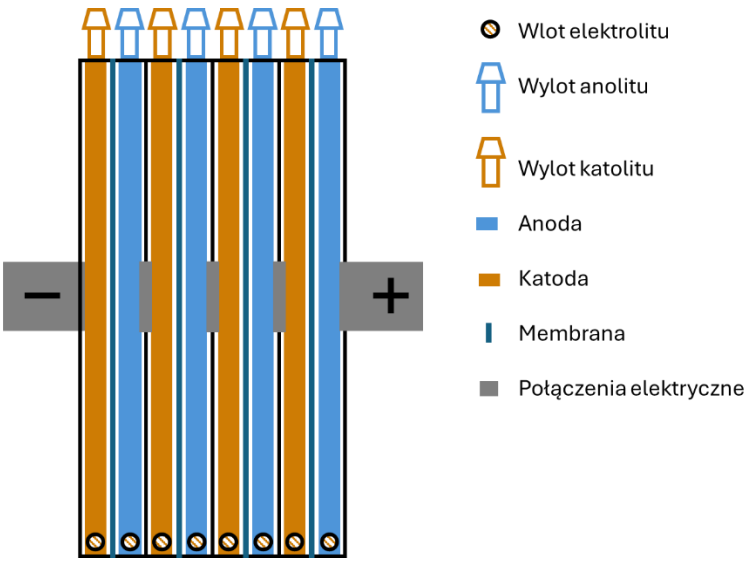
Materiał wyłoniony na podstawie prac zawartych w publikacjach **I**, **II** i **III** został przetestowany w laboratoryjnym, alkalicznym elektrolizerze wody (patrz rozdział 6.2.). Dla lepszego porównania w Tabeli 7 przedstawiono parametry i cechy wybranych materiałów otrzymanych w ramach tego doktoratu, na podstawie których wybrano najlepszy z nich.

Tabela 7. Zestawienie cech materiałów anodowych przygotowanych i przebadanych w publikacjach **I**, **II** i **III**.

Materiał	$j_{(\eta=0,3\ V)}$ A cm^{-2}	Inne cechy	Publikacja
Co-Ni foam	$9,2 \times 10^{-5}$	Stosunkowo drogi materiał podstawowy	**I**
Mo- Ni foam	$1,6 \times 10^{-4}$	Stosunkowo drogi materiał podstawowy	**I**
NiFe/CF	$9,1 \times 10^{-5}$	Bardzo rozbudowana powierzchnia geometryczna – trudność w skalowaniu materiału (wyniki w przeliczeniu na powierzchnię aktywną: $j_{(\eta=0,3\ V)} = 2,4\times10^{-2}$ A cm^{-2})	**II**
NiFe/NiCCF	$1,7 \times 10^{-4}$	Bardzo rozbudowana powierzchnia geometryczna – trudność w skalowaniu materiału (wyniki w przeliczeniu na powierzchnię aktywną: $j_{(\eta=0,3\ V)} = 4,9\times10^{-2}$ A cm^{-2})	**II**
NiFe 0,5 mg cm^{-2} (GE)	$4,2 \times 10^{-3}$	Niedostateczna wytrzymałość mechaniczna w porównaniu z GP z zawartością 0,5 mg cm^{-2} NiFe	**III**
NiFe 0,5 mg cm^{-2} (GP)	**$7,3 \times 10^{-3}$**	**Wytrzymały, o rozbudowanej powierzchni, łatwy do skalowania i modyfikowania.**	**III**

6.2. Długotrwałe testy stabilności stosu alkalicznego elektrolizera wody

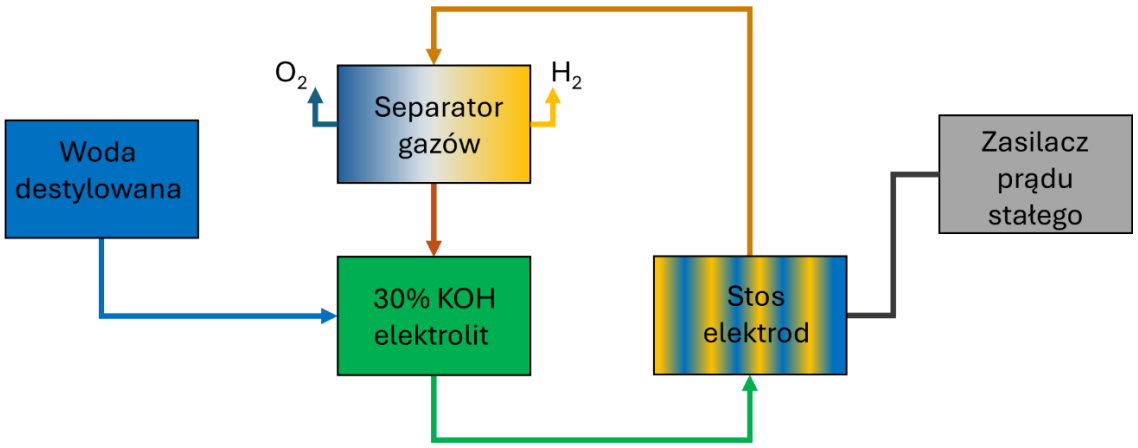
System alkalicznego elektrolizera wody (AWE) o mocy nominalnej wynoszącej około 210 W został zaprojektowany przez zespół badawczy z Katedry Chemii Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego (UWM) w Olsztynie i skonstruowany przez firmę zewnętrzną. Stos elektrolizera z ułożeniem elektrod bipolarnych wykonany w systemie „zero gap" (z polipropylenu: PP) składał się z 4 szeregowo połączonych ogniw. Każde ogniwo miało osobne zasilanie elektrolitem o natężeniu przepływu 600 cm^3 min^{-1} i wylot roztworu recyrkulacyjnego (anolitu oraz katolitu). Cele były podzielone na dwie części (anodową i katodową), przedzielone membraną Zirfon Perl UTP 500 o wymiarach 12×12 cm×500 µm, wykonaną z siarczku polifenylenu i tlenku cyrkonu (Rysunek 8). Przed instalacją w stosie elektrolizera, membrany były płukane w ultra-czystej wodzie i eksponowane w roztworze 2 M KOH przez 24 godziny. Ze względu na strukturę ogniwa, odległość między anodą, a katodą wynosiła zaledwie 0,5 mm, co praktycznie odpowiadało grubości membrany.



Rysunek 8. Schemat stosu alkalicznego elektrolizera wody [**IV**].

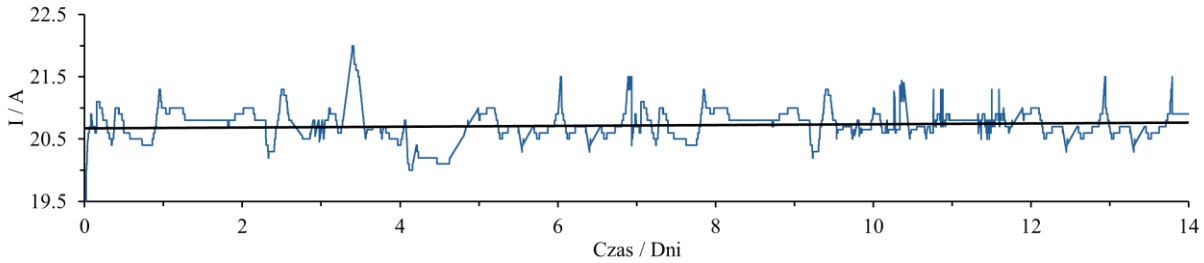
Kontakt elektryczny pomiędzy poszczególnymi ogniwami stosu tworzyły śruby regulacyjne wykonane ze stali nierdzewnej 316 L. Szczelność połączeń pomiędzy poszczególnymi elementami zapewniono przy pomocy taśmy teflonowej, a cały stos został złożony za pomocą śrub i nakrętek wykonanych ze stali nierdzewnej 316 L, dokręcanych do określonego momentu obrotowego (Nm). Jako elektrody zastosowano grafit prasowany o wymiarach 10×10×0,3 cm zmodyfikowany 0,5 mg cm^{-2} stopu NiFe.

Zestaw do przeprowadzenia elektrolizy wody składał się z zasobników wody i elektrolitu, stosu elektrolizera, zasilacza prądu stałego (PeakTech o parametrach 30 A i 30 V, Ahrensburg, Niemcy) i separatora umożliwiającego oddzielenie produkowanych gazów (H_2 i O_2) od elektrolitu (Rysunek 9). Zasobniki wody i elektrolitu (wykonane ze szkła) były umieszczone w łaźni wodnej o temperaturze 333 K. Ubytek wody był uzupełniany cyklicznie z wykorzystaniem automatycznego systemu dozowania.



Rysunek 9. Ideowy schemat alkalicznego systemu elektrolizy wody [**IV**].

Test stosu elektrolizera polegał na prowadzeniu procesu alkalicznej elektrolizy wody przez 14 dni w trybie ciągłym. Elektrolitem użytym do procesu był 8 M roztwór KOH, a temperatura wynosiła 333 K. Proces prowadzono przy stałym napięciu, które utrzymywano na poziomie 10 V (ok. 2,5 V na pojedyncze ogniwo). Podczas pracy monitorowane było natężenie prądu, które utrzymywało się na poziomie ok. 21 A (Rysunek 10), co w efekcie dało moc elektrolizera ok. 210 W (52,5 W na pojedyncze ogniwo).



Rysunek 10. Wykres zależności natężenia prądu od czasu pracy podczas badania stosu elektrolizera. Proces przeprowadzono w temperaturze 333 K w roztworze 8 M KOH przy stałym napięciu wynoszącym ok. 10 ± 0,1 V.

Analiza fraktalna przeprowadzona przy użyciu wyników z SEM wykazała, że zarówno depozyty NiFe na anodzie, jak i na katodzie charakteryzowały się bifraktalnym zachowaniem, typowym dla powierzchni złożonych z regularnych ziaren tworzących większe skupiska. Rozmiar pojedynczych ziaren i skupisk znacząco różnił się pomiędzy katodą, a anodą. Przed

elektrolizą ziarna NiFe miały średnicę około 240 nm, natomiast średnica skupisk wynosiła ok. 4600 nm. Po dwóch tygodniach procesu elektrolizy zaobserwowano znaczny wzrost tych parametrów. Na katodzie średnice ziaren powiększyły się do około 300 nm, a skupisk osiągnęły prawie 9300 nm. Z kolei na powierzchni anody średnica ziaren powiększyła się do około 400 nm, a skupisk wzrosła do około 7000 nm. Ten wzrost ziaren na obu elektrodach sugeruje złożony proces redystrybucji materiału, prawdopodobnie spowodowany tzw. procesem „wyżarzania elektrochemicznego" (ang. „electrochemical annealing"), a nie rekrystalizacją wywołaną efektami termicznymi, ze względu na stosunkowo niską temperaturę (333 K) w trakcie procesu. Wyżarzanie elektrochemiczne zachodzi, gdy przyłożony potencjał sprzyja mobilności atomów na powierzchni elektrody, co prowadzi do przegrupowań strukturalnych i wygładzania powierzchni, podobnie jak w przypadku wyżarzania termicznego, ale wywołanego czynnikami elektrochemicznymi. Proces ten umożliwia „naprawianie" defektów i reorganizację atomów w bardziej stabilne układy, co skutkuje obserwowaną redystrybucją materiału. (Giesen et al., 2005; Pichardo-Pedrero et al., 2007).

Dodatkowo zastosowano analizę stereometryczną w celu ilościowego określenia wskaźników kształtu, takich jak kolistość, okrągłość, zwartość oraz średnica Fereta, przedstawionych w Tabeli 8. Charakterystyki geometryczne, takie jak kolistość (w zakresie od 0,691 do 0,776), okrągłość (0,703 do 0,739) oraz zwartość (0,894 do 0,923) nie zmieniły się znacząco pomiędzy próbkami, co sugeruje, że kształty ziaren pozostały stabilne podczas procesu elektrolizy. Ziarna zachowały regularny, lekko owalny kształt z gładkimi krawędziami.

Tabela 8. Parametry fraktalne uzyskane z obrazów SEM materiałów elektrodowych: D1 i D2 – wymiary fraktalne, τ_1 i τ_2 – częstotliwości narożne [**IV**].

Materiał	D1 (-)	D2 (-)	τ_1 [µm]	τ_2 [µm]
NiFe przed elektrolizą	1,068	1,668	0,061	0,797
Katoda	1,042	1,618	0,299	9,273
Anoda	1,023	1,770	0,386	6,972

Analiza EDX (Rysunek 11 i Tabela 9) dostarczyła dalszych informacji na temat składu pierwiastkowego elektrod, potwierdzając obecność NiFe na ich powierzchni przed, jak i po procesie. Ponadto, zaobserwowano, że rozmieszczenie NiFe było stosunkowo regularne, a proces elektrolizy nie zaburzył go.

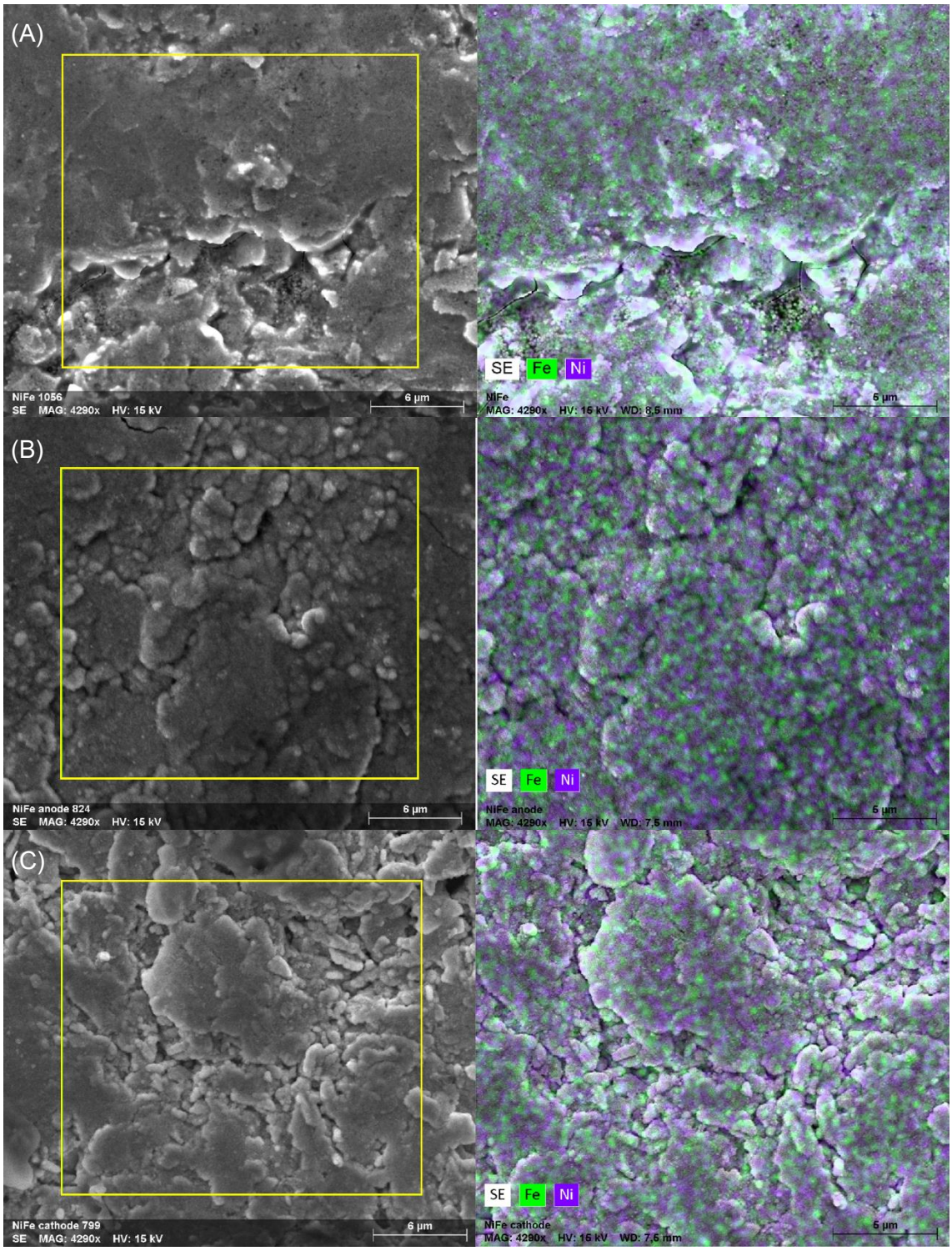
Tabela 9. Średni masowy udział procentowy pierwistków na powierzchni elektrod, przed i po elektrolizie [**IV**].

Pierwiastek / Materiał	C [wt.%]	Ni [wt.%]	Fe [wt.%]	O [wt.%]	K [wt.%]	Suma
NiFe przed elektrolizą	6,87	74,01	7,72	11,41	-	100,00
Katoda	7,30	67,59	12,70	9,17	3,25	100,00
Anoda	5,19	67,77	15,64	9,17	2,24	100,00

Dodatkowo, analiza ta wykazała podobną zmianę w stosunku niklu do żelaza zarówno na powierzchni anody, jak i katody w porównaniu do elektrody modyfikowanej NiFe przed procesem elektrolizy. W szczególności zaobserwowano spadek zawartości Ni, przy jednoczesnym wzroście zawartości Fe. Wynik ten jest nieco nieoczekiwany, ponieważ typowe rozpuszczanie anody, a następnie redukcja kationów na katodzie, zwykle prowadziłaby do różnych stosunków Ni pomiędzy elektrodami. Sugeruje to, że prawdopodobnie za tę zmianę może odpowiadać tworzenie się nowych struktur ($KHCO_3$) podczas procesu elektrolizy, co wpłynęło na odczyty EDS.

W celu dalszego wyjaśnienia zmian strukturalnych indukowanych przez długotrwałą elektrolizę, przeprowadzono analizę dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) materiałów elektrodowych. Widma XRD próbki referencyjnej (niemodyfikowany grafit prasowany) ujawniły dominującą obecność fazy grafitu heksagonalnego o symetrii P63mc (grupa przestrzenna 186). Dodatkowo wykryto niewielką fazę odpowiadającą grafitowi trygonalnemu o symetrii R-3m (grupa przestrzenna 166), która stanowiła około 4% objętości.

Po osadzeniu NiFe, profile XRD wskazywały na znaczącą transformację strukturalną. Faza grafitu trygonalnego, widoczna w próbce czystego grafitu, nie była już obserwowana. Sugeruje to, że wprowadzenie atomów Ni i Fe zakłóciło uporządkowanie dalekiego zasięgu fazy grafitu trygonalnego. Zamiast tworzenia wyraźnych faz międzykrystalicznych, które były poniżej progu detekcji ze względu na ich niewielką zawartość objętościową, atomy Ni i Fe mogły rozprzestrzenić się w sieci krystalicznej grafitu, tworząc roztwory stałe międzywęzłowe. Dodatkowo, analiza XRD ujawniła obecność niewielkiej ilości (około 1% objętości) $KHCO_3$, który pojawił się po elektrolizie. Związek ten został wykryty na powierzchniach elektrod, co potwierdziły dodatkowe piki w widmach XRD. Powstanie $KHCO_3$ nie było bezpośrednio związane z elektrolizą ale z migracją zaadsorbowanego CO_2 w roztworze KOH i osadzaniu się na powierzchni elektrod powstałego wodorowęglanu potasu.



Rysunek 11. Zdjęcia SEM prasowanego grafitu zmodyfikowanego NiFe przed elektrolizą (A) oraz po elektrolizie, gdzie (B) anoda, (C) katoda, wykonane przy powiększeniu 5000× z mapowaniem pierwiastkowym EDX, przy napięciu przyszpieszającym wynoszącym 15 kV [**IV**].

Analiza krystalograficzna metodą Williamsona-Halla wykazała istotne różnice pomiędzy materiałami katody i anody. W przypadku katody rozmiar krystalitów wzrósł czterokrotnie, a naprężenie sieciowe rozciągające zwiększyło się sześciokrotnie. Natomiast materiał anody wykazywał naprężenia ściskające wynoszące około 0,2% oraz 30% redukcję rozmiaru

krystalitów NiFe, co wskazuje na różne odpowiedzi mechaniczne anody i katody na proces elektrolizy.

Wyniki te wskazują, że grafit jako materiał bazowy może być używany do budowy elektrod w elektrolizerze alkalicznym. Sam proces elektrolizy wpływa pozytywnie na właściwości katalityczne materiału, co uwidacznia Rysunek 10, a zmiany struktury w nanoskali, które zaobserwowano prowadziły do ustabilizowania materiału nie wpływając negatywnie na wydajność procesu elektrolizy.

7. Wnioski

1. Łączenie metali grup przejściowych ma pozytywny wpływ na właściwości katalityczne powstałych kompozytów.
2. Modyfikacja pianki niklowej molibdenem i kobaltem poprzez elektrodepozycję nanocząstek w ilości do 1% masy kompozytu znacząco obniża rezystancję przeniesienia ładunku (R_{ct}) w procesie wydzielania tlenu odpowiednio 3,6 i 2,3-krotnie dla nadpotencjału 270 mV .
3. Elektrodepozycja nanocząstek stopu niklu i żelaza (w ilości ok. 10% wagowo) na włóknach węglowych (w tym pokrytych niklem) znacznie poprawia aktywność katalityczną procesu anodowego wydzielania tlenu na bazowych materiałach.
4. Rozwinięta powierzchnia materiału włókien węglowych sprzyja adsorpcji pęcherzyków tlenu na powierzchni elektrody co prowadzi do blokowania miejsc aktywnych i tym samym skutkuje spadkiem wydajności reakcji wydzielania tlenu (OER) w porównaniu z materiałami o mniej rozbudowanej powierzchni, np. grafitem.
5. Stop niklu i żelaza (NiFe) wykazuje właściwości katalityczne zbliżone do metali z grupy platynowców, co czyni go obiecującą alternatywą dla tych metali w zastosowaniach wymagających wysokiej wydajności katalitycznej.
6. Stabilność grafitu prasowanego modyfikowanego NiFe przy dużych gęstościach prądu, utrzymująca się przez okres co najmniej dwóch tygodni elektrolizy, wskazuje na możliwość zastosowania tego materiału w warunkach przemysłowych wymagających długotrwałej stabilności i wysokiej aktywności katalitycznej elektrody.
7. Zwiększenie zawartości NiFe na powierzchni elektrod (powyżej 0,5 mg cm^{-2}) nie prowadzi do dalszego istotnego wzrostu wydajności reakcji OER, co wskazuje na istnienie optymalnego poziomu wysycenia katalizatorem, powyżej którego nie zachodzi dalsza poprawa aktywności kompozytu.
8. Długotrwała elektroliza powoduje wzrost wielkości cząstek depozytów NiFe, co może wpływać pozytywnie zarówno na aktywność katalityczną, jak i stabilność materiału w czasie długotrwałej eksploatacji.

9. Proces „elektrochemicznego wyżarzania” katalizatora NiFe osadzonego na graficie prowadzi do stabilizacji jego nanokrystalicznej struktury.
10. Grafit prasowany z zawartością 0,5 mg cm^{-2} NiFe jako materiał elektrodowy charakteryzuje się stosunkowo niską ceną, wysoką odpornością na silnie alkaliczne środowisko, łatwością w skalowaniu produkcji oraz lepszymi właściwościami katalitycznymi w porównaniu do materiałów wytworzonych z pianki niklowej, czy włókien węglowych. Te cechy wyżej wymienionego materiału kompozytowego sprawiają, że jest on wyjątkowo atrakcyjnym materiałem do zastosowań przemysłowych, w tym w konstrukcji stosu praktycznego elektrodowego alkalicznego elektrolizera wody.

Piśmiennictwo

Alobaid, A., Wang, C., & Adomaitis, R. A. (2018). Mechanism and Kinetics of HER and OER on NiFe LDH Films in an Alkaline Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, *165*(15), J3395–J3404. https://doi.org/10.1149/2.0481815jes.

Badruzzaman, A., Yuda, A., Ashok, A., & Kumar, A. (2020). Recent advances in cobalt based heterogeneous catalysts for oxygen evolution reaction. *Inorganica Chimica Acta*, *511*, 119854. https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119854

Blanco, H., & Faaij, A. (2018). A review at the role of storage in energy systems with a focus on Power to Gas and long-term storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *81*, 1049–1086. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.062.

Chang, J., Xiao, Y., Xiao, M., Ge, J., Liu, C., & Xing, W. (2015). Surface Oxidized Cobalt-Phosphide Nanorods As an Advanced Oxygen Evolution Catalyst in Alkaline Solution. *ACS Catalysis*, *5*(11), 6874–6878. https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02076.

Chen, G., Wang, T., Zhang, J., Liu, P., Sun, H., Zhuang, X., Chen, M., & Feng, X. (2018). Accelerated Hydrogen Evolution Kinetics on NiFe-Layered Double Hydroxide Electrocatalysts by Tailoring Water Dissociation Active Sites. *Advanced Materials*, *30*(10), 1706279. https://doi.org/10.1002/adma.201706279.

Choi, J., Kim, D., Zheng, W., Yan, B., Li, Y., Lee, L. Y. S., & Piao, Y. (2021). Interface engineered $NiFe_2O_4$−x/$NiMoO_4$ nanowire arrays for electrochemical oxygen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, *286*, 119857. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119857.

Cui, X., Zhang, B., Zeng, C., & Guo, S. (2018). Electrocatalytic activity of high-entropy alloys toward oxygen evolution reaction. *MRS Communications*, *8*(3), 1230–1235. https://doi.org/10.1557/mrc.2018.111.

Dawood, F., Anda, M., & Shafiullah, G. M. (2020). Hydrogen production for energy: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, *45*(7), 3847–3869. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059.

Duan, J., Chen, S., & Zhao, C. (2017). Ultrathin metal-organic framework array for efficient electrocatalytic water splitting. *Nature Communications*, *8*(1), 15341. https://doi.org/10.1038/ncomms15341.

Elalfy, D. A., Gouda, E., Kotb, M. F., Bureš, V., & Sedhom, B. E. (2024). Comprehensive review of energy storage systems technologies, objectives,

challenges, and future trends. *Energy Strategy Reviews*, *54*, 101482. https://doi.org/10.1016/j.esr.2024.101482.

Ferriday, T. B., Middleton, P. H., & Kolhe, M. L. (2021). Review of the Hydrogen Evolution Reaction—A Basic Approach. *Energies*, *14*(24), 8535. https://doi.org/10.3390/en14248535.

Galani, S. M., Mondal, A., Srivastava, D. N., & Panda, A. B. (2020). Development of RuO_2/CeO_2 heterostructure as an efficient OER electrocatalyst for alkaline water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, *45*(37), 18635–18644. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.026.

Gao, M. Y., Yang, C., Zhang, Q. B., Yu, Y. W., Hua, Y. X., Li, Y., & Dong, P. (2016). Electrochemical fabrication of porous Ni-Cu alloy nanosheets with high catalytic activity for hydrogen evolution. *Electrochimica Acta*, *215*, 609–616. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.145.

Giesen, M., Beltramo, G., Dieluweit, S., Müller, J., Ibach, H., & Schmickler, W. (2005). The thermodynamics of electrochemical annealing. *Surface Science*, *595*(1), 127–137. https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.07.040.

Gong, M., Li, Y., Wang, H., Liang, Y., Wu, J. Z., Zhou, J., Wang, J., Regier, T., Wei, F., & Dai, H. (2013). An Advanced Ni–Fe Layered Double Hydroxide Electrocatalyst for Water Oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, *135*(23), 8452–8455. https://doi.org/10.1021/ja4027715.

Grimaud, A., Diaz-Morales, O., Han, B., Hong, W. T., Lee, Y.-L., Giordano, L., Stoerzinger, K. A., Koper, M. T. M., & Shao-Horn, Y. (2017). Activating lattice oxygen redox reactions in metal oxides to catalyse oxygen evolution. *Nature Chemistry*, *9*(5), 457–465. https://doi.org/10.1038/nchem.2695.

Guzmán-Vargas, A., Vazquez-Samperio, J., Oliver-Tolentino, M. A., Nava, N., Castillo, N., Macías-Hernández, M. J., & Reguera, E. (2018). Influence of cobalt on electrocatalytic water splitting in NiCoFe layered double hydroxides. *Journal of Materials Science*, *53*(6), 4515–4526. https://doi.org/10.1007/s10853-017-1882-z.

Ishaque, M., Shah, A., Iftikhar, F. J., & Akbar, M. (2020). Development of transition metal based electrolyzer for efficient oxygen evolution reaction. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, *12*(2), 024102. https://doi.org/10.1063/1.5123234.

Iulianelli, A., Palma, V., Bagnato, G., Ruocco, C., Huang, Y., Veziroğlu, N. T., & Basile, A. (2018). From bioethanol exploitation to high grade hydrogen generation: Steam

reforming promoted by a Co-Pt catalyst in a Pd-based membrane reactor. *Renewable Energy*, *119*, 834–843. https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.10.050.

Jia, Y., Zhang, L., Gao, G., Chen, H., Wang, B., Zhou, J., Soo, M. T., Hong, M., Yan, X., Qian, G., Zou, J., Du, A., & Yao, X. (2017). A Heterostructure Coupling of Exfoliated Ni–Fe Hydroxide Nanosheet and Defective Graphene as a Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting. *Advanced Materials*, *29*(17), 1700017. https://doi.org/10.1002/adma.201700017.

Jiang, J., Zhang, A., Li, L., & Ai, L. (2015). Nickel–cobalt layered double hydroxide nanosheets as high-performance electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Journal of Power Sources*, *278*, 445–451. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.085.

Joya, K. S., Ehsan, M. A., Babar, N.-U.-A., Sohail, M., & Yamani, Z. H. (2019). Nanoscale palladium as a new benchmark electrocatalyst for water oxidation at low overpotential. *Journal of Materials Chemistry A*, *7*(15), 9137–9144. https://doi.org/10.1039/C9TA01198F.

Kalimuthu, V. S., Attias, R., & Tsur, Y. (2020). Electrochemical impedance spectra of RuO_2 during oxygen evolution reaction studied by the distribution function of relaxation times. *Electrochemistry Communications*, *110*, 106641. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106641.

Kim, C.-H., Han, J.-Y., Lim, H., Lee, K.-Y., & Ryi, S.-K. (2018). Methane steam reforming using a membrane reactor equipped with a Pd-based composite membrane for effective hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, *43*(11), 5863–5872. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.054.

Krishnan, S., Corona, B., Kramer, G. J., Junginger, M., & Koning, V. (2024). Prospective LCA of alkaline and PEM electrolyser systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, *55*, 26–41. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.10.192

Lakhan, M. N., Hanan, A., Hussain, A., Soomro, I. A., Wang, Y., Ahmed, M., Aftab, U., Sun, H., & Arandiyan, H. (2024). Transition metal-based electrocatalysts for alkaline overall water splitting: Advancements, challenges, and perspectives. *Chemical Communications*, *60*(39), 5104–5135. https://doi.org/10.1039/D3CC06015B.

Lasia, A. (2003). Hydrogen evolution reaction. In *Handbook of Fuel Cell Technology* (Vol. 2, pp. 414–440). https://doi.org/10.1002/9780470974001.f204033.

Lasia, A. (2019). Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, *44*(36), 19484–19518. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.183.

Li, M., Xiong, Y., Liu, X., Bo, X., Zhang, Y., Han, C., & Guo, L. (2015). Facile synthesis of electrospun MFe_2O_4 (M = Co, Ni, Cu, Mn) spinel nanofibers with excellent electrocatalytic properties for oxygen evolution and hydrogen peroxide reduction. *Nanoscale*, *7*(19), 8920–8930. https://doi.org/10.1039/C4NR07243J.

Li, X., Cheng, Z., & Wang, X. (2021). Understanding the Mechanism of the Oxygen Evolution Reaction with Consideration of Spin. *Electrochemical Energy Reviews*, *4*(1), 136–145. https://doi.org/10.1007/s41918-020-00084-1.

Lin, X., Zhou, J., Zheng, D., Guan, C., Xiao, G., Chen, N., Liu, Q., Bao, H., & Wang, J.-Q. (2019). Rational synthesis of $CaCo_2O_4$ nanoplate as an earth-abundant electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Journal of Energy Chemistry*, *31*, 125–131. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.05.015.

Liu, H., Wang, Y., Lu, X., Hu, Y., Zhu, G., Chen, R., Ma, L., Zhu, H., Tie, Z., Liu, J., & Jin, Z. (2017). The effects of Al substitution and partial dissolution on ultrathin NiFeAl trinary layered double hydroxide nanosheets for oxygen evolution reaction in alkaline solution. *Nano Energy*, *35*, 350–357. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.04.011.

Liu, J., Zhu, D., Ling, T., Vasileff, A., & Qiao, S.-Z. (2017). S-$NiFe_2O_4$ ultra-small nanoparticle built nanosheets for efficient water splitting in alkaline and neutral pH. *Nano Energy*, *40*, 264–273. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.08.031.

Lyons, M. E. G., & Brandon, M. P. (2008). The Oxygen Evolution Reaction on Passive Oxide Covered Transition Metal Electrodes in Alkaline Solution. Part III – Iron. International Journal of Electrochemical Science, 3(12), 1463–1503. https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)15533-7 .

Lyons, M. E. G., & Brandon, M. P. (2010). A comparative study of the oxygen evolution reaction on oxidised nickel, cobalt and iron electrodes in base. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *641*(1), 119–130. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.11.024.

M, A., & G, P. K. (2023). Hydrogen towards sustainable transition: A review of production, economic, environmental impact and scaling factors. *Results in Engineering*, *20*, 101456. https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101456.

Macdonald, J. R. (1990). Impedance spectroscopy: Old problems and new developments. *Electrochimica Acta*, *35*(10), 1483–1492. https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)80002-6.

Mahmood, N., Yao, Y., Zhang, J.-W., Pan, L., Zhang, X., & Zou, J.-J. (2018). Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Electrolytes: Mechanisms,

Challenges, and Prospective Solutions. *Advanced Science*, *5*(2), 1700464. https://doi.org/10.1002/advs.201700464.

Majhi, K. C., & Yadav, M. (2023). Transition Metal-Based Chalcogenides as Electrocatalysts for Overall Water Splitting. *ACS Engineering Au*, *3*(5), 278–284. https://doi.org/10.1021/acsengineeringau.3c00014.

Mikolajczyk, T., & Pierozynski, B. (2013). Influence of Electrochemical Oxidation of Carbon Fibre on Cathodic Evolution of Hydrogen at Ru-Modified Carbon Fibre Material Studied in 0.1 M NaOH. International Journal of Electrochemical Science, 8(10), 11823–11831. https://doi.org/10.1016/s1452-3981(23)13225-1https://doi.org/10.1016/s1452-3981(23)13225-1.

Milikić, J., Balčiūnaitė, A., Sukackienė, Z., Mladenović, D., Santos, D. M. F., Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, L., & Šljukić, B. (2021). Bimetallic Co-Based (CoM, M = Mo, Fe, Mn) Coatings for High-Efficiency Water Splitting. *Materials*, *14*(1), Article 1. https://doi.org/10.3390/ma14010092.

Nadeem, F., Hussain, S. M. S., Tiwari, P. K., Goswami, A. K., & Ustun, T. S. (2019). Comparative Review of Energy Storage Systems, Their Roles, and Impacts on Future Power Systems. *IEEE Access*, *7*, 4555–4585. IEEE Access. https://doi.org/10.1109/ACCESS.2018.2888497.

Nannan, Y., Qianqian, J., Jie, L., & Jianguo, T. (2019). *A review on non-noble metal based electrocatalysis for the oxygen evolution reaction*. *13*(2), 4294–4309. https://doi.org/doi.org/10.1016/j.arabjc.2019.08.006.

Navas-Anguita, Z., García-Gusano, D., Dufour, J., & Iribarren, D. (2021). Revisiting the role of steam methane reforming with CO_2 capture and storage for long-term hydrogen production. *Science of The Total Environment*, *771*, 145432. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145432.

Niyitanga, T., & Jeong, H. K. (2019). Hydrogen and oxygen evolution reactions of molybdenum disulfide synthesized by hydrothermal and plasma method. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *849*, 113383. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113383.

Pichardo-Pedrero, E., Beltramo, G. L., & Giesen, M. (2007). Electrochemical annealing and its relevance in metal electroplating: An atomistic view. *Applied Physics A*, *87*(3), 461–467. https://doi.org/10.1007/s00339-007-3912-1.

Pierożyński, B., & Mikołajczyk, T. (2015). Hydrogen evolution reaction at Ru-modified nickel-coated carbon fibre in 0.1 M NaOH. *Polish Journal of Chemical Technology*, *17*(1), 18–22. https://doi.org/10.1515/pjct-2015-0004.

Pierozynski, B., Mikolajczyk, T., Turemko, M., Czerwosz, E., & Kozlowski, M. (2015). Hydrogen evolution reaction at Pd-modified carbon fibre in 0.1 M NaOH. *International Journal of Hydrogen Energy*, *40*(4), 1795–1799. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.029.

Qian, L., Lu, Z., Xu, T., Wu, X., Tian, Y., Li, Y., Huo, Z., Sun, X., & Duan, X. (2015). Trinary Layered Double Hydroxides as High-Performance Bifunctional Materials for Oxygen Electrocatalysis. *Advanced Energy Materials*, *5*(13), 1500245. https://doi.org/10.1002/aenm.201500245.

Rahim Malik, F., Yuan, H.-B., Moran, J. C., & Tippayawong, N. (2023). Overview of hydrogen production technologies for fuel cell utilization. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, *43*, 101452. https://doi.org/10.1016/j.jestch.2023.101452.

Reier, T., Oezaslan, M., & Strasser, P. (2012). Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt Catalysts: A Comparative Study of Nanoparticles and Bulk Materials. *ACS Catalysis*, *2*(8), 1765–1772. https://doi.org/10.1021/cs3003098.

Saha, P., Akash, F. A., Shovon, S. M., Monir, M. U., Ahmed, M. T., Khan, M. F. H., Sarkar, S. M., Islam, Md. K., Hasan, Md. M., Vo, D.-V. N., Aziz, A. A., Hossain, Md. J., & Akter, R. (2024). Grey, blue, and green hydrogen: A comprehensive review of production methods and prospects for zero-emission energy. *International Journal of Green Energy*, *21*(6), 1383–1397. https://doi.org/10.1080/15435075.2023.2244583.

Shahzad, U., Saeed, M., Marwani, H. M., Al-Humaidi, J. Y., Rehman, S. ur, Althomali, R. H., & Rahman, M. M. (2024). Transition metal-based chalcogenides as electrocatalysts for overall water splitting in hydrogen energy production. *International Journal of Hydrogen Energy*, *65*, 215–224. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.03.275.

Song, F., & Hu, X. (2014). Exfoliation of layered double hydroxides for enhanced oxygen evolution catalysis. *Nature Communications*, *5*(1), Article 1. https://doi.org/10.1038/ncomms5477.

Song, J., Wei, C., Huang, Z.-F., Liu, C., Zeng, L., Wang, X., & Xu, Z. J. (2020). A review on fundamentals for designing oxygen evolution electrocatalysts. *Chemical Society Reviews*, *49*(7), 2196–2214. https://doi.org/10.1039/C9CS00607A.

Suen, N.-T., Hung, S.-F., Quan, Q., Zhang, N., Xu, Y.-J., & Chen, H. M. (2017). Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: Recent development

and future perspectives. *Chemical Society Reviews*, *46*(2), 337–365. https://doi.org/10.1039/C6CS00328A.

Wang, A.-L., Xu, H., & Li, G.-R. (2016). NiCoFe Layered Triple Hydroxides with Porous Structures as High-Performance Electrocatalysts for Overall Water Splitting. *ACS Energy Letters*, *1*(2), 445–453. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00219.

Wang, H.-Y., Hung, S.-F., Chen, H.-Y., Chan, T.-S., Chen, H. M., & Liu, B. (2015, December 31). *In Operando Identification of Geometrical-Site-Dependent Water Oxidation Activity of Spinel Co_3O_4* (world) [Rapid-communication]. ACS Publications; American Chemical Society. https://doi.org/10.1021/jacs.5b10525.

Wu, Y., & He, H. (2019). Electrodeposited nickel–iron–carbon–molybdenum film as efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting in alkaline solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, *44*(3), 1336–1344. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.168.

Yang, J., Ji, Y., Shao, Q., Zhang, N., Li, Y., & Huang, X. (2018). A Universal Strategy to Metal Wavy Nanowires for Efficient Electrochemical Water Splitting at pH-Universal Conditions. *Advanced Functional Materials*, *28*(41), 1803722. https://doi.org/10.1002/adfm.201803722.

Yang, X.-L., Lv, Y.-W., Hu, J., Zhao, J.-R., Xu, G.-Y., Hao, X.-Q., Chen, P., & Yan, M.-Q. (2021). A three-dimensional nanostructure of NiFe(OH)X nanoparticles/nickel foam as an efficient electrocatalyst for urea oxidation. *RSC Advances*, *11*(28), 17352–17359. https://doi.org/10.1039/D1RA01276B.

Yu, X., Wang, M., Wang, Z., Gong, X., & Guo, Z. (2016). 3D multi-structural porous NiAg films with nanoarchitecture walls: High catalytic activity and stability for hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, *211*, 900–910. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.06.062.

Yujun, S., Chaozhong, G., Chenglong, X., & Zhongping, X. (2018). *An Ultrasonication-Assisted Cobalt Hydroxide Composite with Enhanced Electrocatalytic Activity toward Oxygen Evolution Reaction*. *11*(10), 8. https://doi.org/10.3390/ma11101912.

Zhan, T., Liu, X., Lu, S., & Hou, W. (2017). Nitrogen doped NiFe layered double hydroxide/reduced graphene oxide mesoporous nanosphere as an effective bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, *205*, 551–558. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.010.

Zhang, X., Zhao, Y., Zhao, Y., Shi, R., Waterhouse, G. I. N., & Zhang, T. (2019). A Simple Synthetic Strategy toward Defect-Rich Porous Monolayer NiFe-Layered Double

Hydroxide Nanosheets for Efficient Electrocatalytic Water Oxidation. *Advanced Energy Materials*, *9*(24), 1900881. https://doi.org/10.1002/aenm.201900881.

Zhang, Y., Xia, X., Cao, X., Zhang, B., Tiep, N. H., He, H., Chen, S., Huang, Y., & Fan, H. J. (2017). Ultrafine Metal Nanoparticles/N-Doped Porous Carbon Hybrids Coated on Carbon Fibers as Flexible and Binder-Free Water Splitting Catalysts. *Advanced Energy Materials*, *7*(15), 1700220. https://doi.org/10.1002/aenm.201700220.

Dalsze Plany Rozwoju

Moje przyszłe plany badawcze skupiają się na pogłębianiu wiedzy z zakresu elektrochemii stosowanej, ze szczególnym naciskiem na proces elektrolizy wody. W ramach tych badań chciałbym skoncentrować się na wykorzystaniu innowacyjnych materiałów węglowych oraz nowych kombinacji nanocząsteczek katalitycznych w procesach wydzielania wodoru i tlenu. Ponadto, planuję przeprowadzenie analiz strukturalnych z zastosowaniem technik krystalograficznych, co pozwoli na dokładniejsze zrozumienie właściwości materiałów katalitycznych na poziomie atomowym oraz ich wpływu na efektywność procesów elektrochemicznych.

Lista Rysunków

Rysunek 1. Schemat obrazujący mechanizmy AEM (linie niebieska i fioletowa) oraz LOM (linia pomarańczowa); linia zielona obrazuje tranzycje między mechanizmami (Nannan et al., 2019; J. Song et al., 2020). 12

Rysunek 2. Impedancyjny wykres Nyquist'a reakcji anodowego wydzielania tlenu przeprowadzonej w temperaturze pokojowej, w roztworze 0,1 M NaOH w przeliczeniu na powierzchnię całkowitą, na elektrodach z włókna węglowego (CF), włókna węglowego z powłoką niklową (NiCFF), włókna węglowego pokrytego stopem NiFe (NiFe/CF) oraz włókna węglowego z powłoką niklową zmodyfikowanego stopem NiFe (NiFe/NiCCF) [**II**]. 24

Rysunek 3. Przedstawienie zawartości procentowej żelaza i niklu w zależności od czasu depozycji (a) dla grafitu ekspandowanego oraz (b) dla grafitu prasowanego; w tabelach przedstawiono stosunek atomowy niklu do żelaza w zależności od koncentracji katalizatora (Atomic ratio Ni:Fe) [**III**]. 28

Rysunek 4. Obrazy AFM porównujące niemodyfikowane i modyfikowane NiFe elektrody grafitowe dla: (a) grafitu ekspandowanego oraz (b) grafitu prasowanego. .. 29

Rysunek 5. Widma XRD dla niemodyfikowanych oraz modyfikowanych NiFe elektrod grafitowych dla: (a) grafitu ekspandowanego oraz (b) grafitu prasowanego. 31

Rysunek 6. Krzywe polaryzacji anodowej Tafela (quasi-potencjostatyczne) dla reakcji wydzielania tlenu (OER), uzyskane dla elektrod z grafitu ekspandowanego (a) oraz grafitu prasowanego (b), zarówno niemodyfikowanych, jak i modyfikowanych różnymi ilościami NiFe, uzyskane w 0,1 M roztworze NaOH w temperaturze 293 K. Krzywe zostały zarejestrowane z szybkością skanowania 0,5 mV s^{-1} (z kompensacją iR) [**III**]. 35

Rysunek 7. Krzywe woltamperometrii liniowej (LSV) dla elektrod z grafitu ekspandowanego (a) i grafitu prasowanego (b), zarówno niemodyfikowanych, jak i modyfikowanych różnymi ilościami NiFe, uzyskane w roztworze 0,1 M NaOH w temperaturze 293 K, wykonane z szybkością skanowania 0,5 mV s^{-1} dla reakcji wydzielania tlenu (OER) (z kompensacją iR) **[III]**. 36

Rysunek 8. Schemat stosu alkalicznego elektrolizera wody [**IV**]. 38

Rysunek 9. Ideowy schemat alkalicznego systemu elektrolizy wody [**IV**]. 39

Rysunek 10. Wykres zależności natężenia prądu od czasu pracy podczas badania stosu elektrolizera. Proces przeprowadzono w temperaturze 333 K w roztworze 8 M KOH przy stałym napięciu wynoszącym ok. 10 ± 0,1 V. 39
Rysunek 11. Zdjęcia SEM prasowanego grafitu zmodyfikowanego NiFe przed elektrolizą (A) oraz po elektrolizie, gdzie (B) anoda, (C) katoda, wykonane przy powiększeniu 5000× z mapowaniem pierwiastkowym EDX, przy napięciu przyszpieszającym wynoszącym 15 kV [**IV**]. 42

Lista Tabel

Tabela 1. Skład kąpieli i parametry środowska podczas elektrodepozycji katalizatorów, zastosowane w poszczególnych publikacjach wchodzących w skład pracy doktorskiej; anoda użyta w procesie depozycji była wykonana z platyny. 18

Tabela 2. Porówananie wartości parmetrów gęstości prądu dla nadpotencjału 300 mV ($j_{(\eta = 0,3V)}$) oraz rezystancji przeniesienia ładunku przy wybranych nadpotencjałach dla materiałów opisnaych w publikacji **I** z danymi literaturowymi. 22

Tabela 3. Porówananie wartości parmetrów gęstości prądu dla nadpotencjału 300 mV ($j_{(\eta = 0,3V)}$), anodowego współczynnika Tafela (b_a) oraz nadpotencjału dla gęstości prądu 10 mA cm^{-2} ($\eta_{(j = 10\ mA\ cm^{-2})}$) dla materiałów przedstawionych w publikacji **II** z danymi literaturowymi.....25

Tabela 4. Wartości parametru pojemności podwójnej warstwy elektrycznej (wyznaczone za pomocą metody CV dla potenciału 700 mV w 0,1 M roztworze NaOH przy prędkościach przemiatania od 10 do 100 mV s^{-1}) w zależności od materiału bazowego i zawartości NiFe. 27

Tabela 5. Rozbudowanie powierzchni kompozytów względem powierzchni geometrycznej w zależności od zawartości NiFe obliczone za pomocą wyników AFM. 29

Tabela 6. Porówananie wartości parmetrów gęstości prądu dla nadpotencjału 300 mV ($j_{(\eta = 0,3V)}$), anodowego współczynnika Tafela (b_a) oraz nadpotencjału dla gęstości prądu 10 mA cm^{-2} ($\eta_{(j = 10\ mA\ cm^{-2})}$) dla materiałów opisanych w publikacji **III** z danymi literaturowymi, w zależności od stężenia elektrolitu i koncentracji katalizatora. 33

Tabela 7. Zestawienie cech materiałów anodowych przygotowanych i przebadanych w publikacjach **I**, **II** i **III**. 37

Tabela 8. Parametry fraktalne uzyskane z obrazów SEM materiałów elektrodowych: D1 i D2 – wymiary fraktalne, τ_1 i τ_2 – częstotliwości narożne [**IV**].....40

Tabela 9. Średni masowy udział procentowy pierwistków na powierzchni elektrod, przed i po elektrolizie [**IV**]. 41

Pozostały dorobek naukowy

Wykaz publikacji w czasopismach naukowych (12×):

1. Łuba, M., Mikołajczyk, T., Pierożyński, B., Smoczyński, L., Wojtacha, P., & **Kuczyński, M**.(2020). Electrochemical Degradation of Industrial Dyes in Wastewater through the Dissolution of Aluminum Sacrificial Anode of Cu/Al Macro-Corrosion Galvanic Cell. *Molecules*, 25(18), 4108. https://doi.org/10.3390/molecules25184108.
2. **Kuczyński, M**., Łuba, M., Mikołajczyk, T., Pierożyński, B., Jasiecka-Mikołajczyk, A., Smoczyński, L., Sołowiej, P., & Wojtacha, P. (2021). Electrodegradation of Acid Mixture Dye through the Employment of Cu/Fe Macro-Corrosion Galvanic Cell in Na_2SO_4 Synthetic Wastewater. *Molecules*, *26*(15), 4580. https://doi.org/10.3390/molecules26154580.
3. **Kuczyński, M**., Łuba, M., Mikołajczyk, T., & Pierożyński, B. (2022). The Effect of Resorcinol on the Kinetics of Underpotentially Deposited Hydrogen and the Oxygen Evolution Reaction, Studied on Polycrystalline Pt in a 0.5 M H_2SO_4 Solution. *Energies*, *15*(3), 1092. https://doi.org/10.3390/en15031092.
4. Bęś, A., Sikorski, Ł., Mikołajczyk, T., **Kuczyński, M**., Łuba, M., Pierożyński, B., & Jasiecka-Mikołajczyk, A. (2022). Electrodegradation of Acid Mixture Dye through the Employment Electrooxidation and *Lemnoideae* in Na_2SO_4 Synthetic Wastewater. *Applied Sciences*, *12*(17), 8672. https://doi.org/10.3390/app12178672.
5. **Kuczyński, M**., Łuba, M., Mikołajczyk, T., & Pierożyński, B. (2022). The influence of resorcinol on the kinetics of underpotentially deposited hydrogen, cathodic hydrogen and anodic oxygen evolution reactions, examined at polycrystalline Pt electrode in 0.1 M NaOH solution. *International Journal of Hydrogen Energy*. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.142.
6. Łuba, M., Mikołajczyk, T., **Kuczyński, M**., Pierożyński, B., Jasiecka-Mikołajczyk, A., Rasiński, B., & Wojtacha, P. (2023). Electrochemical purification of Disperse Red 167 azo dye-based synthetic wastewater through the electrooxidation and electrocoagulation with Fe ions derived from Cu/Fe macro-corrosion galvanic cell. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, *287*, 67–79. https://doi.org/10.5004/dwt.2023.29355..
7. Libecki, B., Mikołajczyk, T., Pierożyński, B., & **Kuczyński, M**. (2023). Utilization of cylindrical Cu/Fe galvanic cell as an effective method for the removal of humic

acids. *Chemical and Process Engineering: New Frontiers*, *44,(*3), e17 . doi:10.24425/cpe.2023.146719.

8. Złotkowska, D., **Kuczyński, M**., Fuc, E., Fotschki, J., & Wróblewska, B. (2023). Glycation of Whey Proteins Increases the Ex Vivo Immune Response of Lymphocytes Sensitized to β-Lactoglobulin. *Nutrients*, *15*(14), 3110. https://doi.org/10.3390/nu15143110.
9. Pierożyński, B., **Kuczyński, M**., & Mikołajczyk, T. (2024). Electro-Reactivity of Resorcinol on Pt(111) Single-Crystal Plane and Its Influence on the Kinetics of Underpotentially Deposited Hydrogen and Hydrogen Evolution Reaction Processes in 0.1 M NaOH Solution. *Crystals*, *14*(6), 545. https://doi.org/10.3390/cryst14060545.
10. Pierożyński, B., **Kuczyński, M**., Mikołajczyk, T., & Sołowiej, P. (2024). Reactivity of Resorcinol on Pt(511) Single-Crystal Surface and Its Effect on the Kinetics of Underpotentially Deposited Hydrogen and Hydrogen Evolution Reaction in 0.1 M NaOH Electrolyte. *Molecules*, *29*(13), 3220. https://doi.org/10.3390/molecules29133220.
11. Adamicka, A., Mikołajczyk, T., **Kuczyński, M**., & Pierożyński, B. (2024). The Influence of Acetone on the Kinetics of Water Electrolysis Examined at Polycrystalline Pt Electrode in Alkaline Solution. *Catalysts*, *14*(8), 488. https://doi.org/10.3390/catal14080488.
12. Pierożyński, B., **Kuczyński, M**., & Mikołajczyk, T. (2024). Simple Nickel Foam Modification Procedures for Enhanced Ni Foam Supercapacitor Applications. *Crystals*, *14*(9), 777. https://doi.org/10.3390/cryst14090777.

Konferencje:

1. **XLVI Międzynarodowe Seminarium Kół Naukowych** 24-25.04.2017r Uniwersytet Warmińsko- Mazurski w Olsztynie, *Analiza syntezy nanocząstek srebra metodą bioredukcji z użyciem ekstraktu z odpadowej skórki z owocu banana (Musa L.)* **Mateusz Kuczyński**, Piotr Wiszpolski, Anatoli Sementovich
2. **HYDROGEN DAYS 2021 - 11th International Conference on Hydrogen Technologies**, Prague, March 24th to 25th,2021 *Hydrogen Evolution Reaction on CoMo- and MoNi-alloy Modified Nickel Foam Surface*, Mateusz Łuba, **Mateusz Kuczyński.**

3. **2nd International Conference on Water Management and its Surroundings – Theoretical and Practical Aspects** May 20-21, 2021 20-21.05.2021, University Warmia and Mazury in Olsztyn, POLAND *"Electrochemical Removal of Dye-based Industrial Wastewater Through the Electrocoagulation with Fe ions derived from Cu/Fe Macro-corrosion Galvanic Cell"* **Mateusz Kuczyński**, Mateusz Łuba.
4. **Konferencja dla Klastrów Energii** 23 i 24 sierpnia 2021 roku w Dusznikach-Zdrój, *Wodór jako Sposób na Radykalne Ograniczenie Emisji CO_2,* Tomasz Mikolajczyk, **Mateusz Kuczyński**, Mateusz Łuba.
5. **European Young Engineers Conference** April 4-6, 2022, Warsaw University of Technology, Warsaw, POLAND *"Effect of Resorcinol on the Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction examined on Ir-Modified Nickel Foam Surface in NaOH Solution"* **Mateusz Kuczyński**, Mateusz Łuba.

Wyjazdy naukowe:

1. Miesięczny staż naukowy w Czechach w Department of Inorganic Technology, University of Chemistry and Technology, Prague.
2. Miesięczny wyjazd badawczy w Zakładzie Biosensorów Instytutu Rozrodu Zwierząt i Badań Żywności Polskiej Akademii Nauk w Olsztynie.

Uczestnictwo w projektach:

Wykonawca w projekcie pt.: Closing the Water Cycle Gap with Harmonised Actions for Sustainable Management of Water Resources; NCBR-Poland, Project No. WATERWORKS2017/1/WATER HARMONY/2/2019: 844 000 EURO.

Dane bibliometryczne:

Liczba Publikacji: **16**

Liczba cytowań **54** (źródło: Scopus)

Indeks Hirscha: **4** (źródło: Scopus)

Sumaryczny Impact Factor: **56,640**

Sumaryczna ilość punktów ministerialnych: **1860**

Załączniki

I. Łuba, M., Mikołajczyk, T., **Kuczyński, M**., Pierożyński, B., & Kowalski, I. M. (2021). *Enhancing the Effectiveness of Oxygen Evolution Reaction by Electrodeposition of Transition Metal Nanoparticles on Nickel Foam Material*. Catalysts, 11(4), 468; z oświadczeniami autorów.

II. **Kuczyński, M.**, Mikołajczyk, T., & Pierożyński, B. (2023). *Alkaline Water Splitting by Ni-Fe Nanoparticles Deposited on Carbon Fibre and Nickel-Coated Carbon Fibre Substrates*. Catalysts, 13(12), 1468; z oświadczeniami autorów.

III. **Kuczyński, M.**, Mikołajczyk, T., Pierożyński, B., & Karczewski, J. (2024). *Optimizing NiFe-Modified Graphite for Enhanced Catalytic Performance in Alkaline Water Electrolysis: Influence of Substrate Geometry and Catalyst Loading*. Molecules, 29(19), 4755; z oświadczeniami autorów.

IV. **Kuczyński, M.**, Mikołajczyk, T., Pierożyński, B., Bramowicz, M., & Kulesza, S. (2024). *An Impact of Prolonged Electrolysis on the Electrochemical Performance and Surface Characteristics of NiFe-Modified Graphite Electrodes for Alkaline Water Electrolysis*. Molecules, *29*(24), 5820; z oświadczeniami autorów.