

W niniejszej rozprawie doktorskiej zostały podjęte próby opracowania zaawansowanych elektrokatalitycznych materiałów na bazie pianki niklowej, które charakteryzowały się stosunkowo niską ceną produkcji oraz wysoką trwałością podczas długotrwałej pracy. Wysoce efektywne materiały elektrodowe w postaci katody oraz anody zostały wykorzystane odpowiednio w reakcjach wydzielania wodoru (Hydrogen Evolution Reaction; HER) oraz tlenu (Oxygen Evolution Reaction; OER). Poza wysoką stabilnością oraz efektywnością podczas długoterminowej pracy, materiały powinny charakteryzować się niską wartością nadpotencjału w stosunku do wyżej wymienionych reakcji. Proces rozkładu wody wymaga znacznego przekroczenia termodynamicznego napięcia o wartości 1.229 V. Dodatkowo materiały wykorzystane w pracy doktorskiej powinny charakteryzować się wysoką dostępnością w środowisku naturalnym, wysokim przewodnictwem elektrycznym oraz znacznie rozbudowaną elektrochemicznie czynną powierzchnią.

W związku z tym pierwsza część niniejszej rozprawy doktorskiej dotyczyła kompleksowych badań nad kinetyką katodowego procesu wydzielania wodoru. Proces ten badany był przy użyciu innowacyjnych, katalitycznych materiałów kompozytowych w postaci: niezmodyfikowanej pianki niklowej oraz pianki niklowej pokrytej niewielką ilością nanocząsteczek irydu. W celu osadzenia cząstek katalizatora na powierzchni materiału bazowego wykorzystano dwie metody depozycji, tj. spontaniczną oraz elektrochemiczną depozycję. Wszystkie badania elektrochemiczne przeprowadzono w trójkomorowej elektrochemicznej celi pomiarowej wykonanej ze szkła pyreksowego w roztworze $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$, który był przygotowany z wykorzystaniem ultra-czystej wody (przy użyciu systemu Millipore Direct-Q3 UV; rezystywność wody wynosiła $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$).

Elektrochemiczne pomiary, tj. spektroskopia impedancyjna oraz kwazi-stacjonarne metody polaryzacyjne (krzywa Tafela) zostały przeprowadzone przy wykorzystaniu urządzenia Solartron 12,608 W (Full Electrochemical System), składającego się z analizatora

częstotliwości (FRA 1260) oraz elektrochemicznego interfejsu (EI 1287). Ponadto, została przeprowadzona analiza spektroskopowa badanych materiałów katalitycznych przy użyciu: skaningowej mikroskopii elektronowej (Scanning Electron Microscopy; SEM) oraz spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy; EDX). W oparciu o wyznaczone parametry elektrochemiczne, tj.: rezystancję przeniesienia ładunku, gęstość prądu wymiany, pojemność, itp. zaobserwowano, że niewielkie ilości Ir osadzone na powierzchni uprzednio przygotowanego materiału bazowego w postaci pianki niklowej spowodowały znaczną poprawę ich aktywności katalitycznej w reakcji HER. Otrzymane podczas badań wyniki jasno ukazały pozytywny wpływ nanocząstek irydu na efektywność reakcji HER, co wskazuje na możliwość wykorzystania badanych kompozytowych materiałów katodowych w przemysłowych alkalicznych elektrolizerach wody.

Proces elektrochemicznego rozkładu wody zależy nie tylko od reakcji HER, ale również co ważniejsze od kinetyki reakcji OER. Podczas gdy katodowy proces wydzielania wodoru charakteryzuje się stosunkowo niską wartością nadpotencjału, proces OER uznawany jest za etap determinujący kinetykę i tempo całej reakcji elektrolizy wody. Drugą część niniejszej pracy doktorskiej poświęcono badaniom kinetyki procesu OER, które przeprowadzono na powierzchniowo zmodyfikowanej piance niklowej poprzez nałożenie niewielkich ilości platyny, katalizatorów w postaci metali z grupy przejściowej (kobalt i molibden) oraz na intensywnie elektrotlenionej piance niklowej. Zaskakująco, reakcja OER zachodziła znacznie sprawniej na piance niklowej zmodyfikowanej metalami nieszlachetnymi w porównaniu do pianki zmodyfikowanej Pt oraz elektrotlenionej *in situ*, które to materiały wykazały znacznie pogorszoną elektrochemiczną aktywność.

Trzecia część pracy dotyczyła wykonania praktycznych badań nad alkaliczną elektrolizą wody przy użyciu innowacyjnego systemu AWE w skali laboratoryjnej o mocy ok.

500 W, który zaopatrzony był w katody w postaci pianki niklowej zmodyfikowanej Pd lub niemodyfikowanym materiałem bazowym, oraz w anody w postaci elektrotlenionej pianki niklowej. Zarówno katalityczna aktywność oraz stabilność proponowanych systemów AWE zostały zbadane metodami galwanostatycznymi oraz impedancyjnymi przy użyciu urządzenia Solartron 12,608 W Full Electrochemical System oraz zasilacza prądu stałego 30 V/30 A (PeakTech®). Dodatkowo, podczas pracy systemu AWE zostały pobrane próbki gazów O₂ oraz H₂, które powstały podczas procesu elektrolizy wody. W kolejnym etapie została sprawdzona ich czystość przy pomocy analizy chromatografii gazowej (GC), którą wykonano przy użyciu urządzenia Shimadzu GC2014, który dodatkowo był zaopatrzony w kolumnę chromatograficzną oraz detektor helowy z wyładowaniem impulsowym (PD-HID-Pulse Discharge Helium Ionization Detector). Na podstawie badań zaobserwowano, że system AWE składający się z katody w postaci niemodyfikowanej pianki niklowej w połączeniu z anodą w formie elektrotlenionej pianki, uzyskał maksymalną moc o wartości 500 W, podczas gdy system składający się z katody w postaci pianki niklowej zmodyfikowanej Pd uzyskał maksymalną moc 560 W. Na podstawie analizy chromatograficznej oznaczono czystość gazów wyprodukowanych w procesie elektrolizy wody, która wyniosła 99,99% oraz 99,90% odpowiednio dla H₂ oraz O₂.

W ostatnim etapie pracy wykonano długotrwałe eksperymenty elektrolizy wody na pojedynczych celach, które składały się z dwóch układów anod, tj. elektrotlenionej pianki niklowej lub pianki zmodyfikowanej Co, oraz katody w postaci pianki zmodyfikowanej Ir. Oba badane układy uzyskały porównywalne wartości napięcia do uprzednio otrzymanych przez system składający się z katody w postaci pianki zaktywowanej Pd oraz anody w postaci elektrotlenionej pianki niklowej. Oba badane innowacyjne układy elektrodowe charakteryzowały się wysoką trwałością oraz stabilnością podczas 24 godzinnych elektrochemicznych badań galwanostatycznych.