



БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО ФИЗИКОХИМИЯ „АКАДЕМИК РОСТИСЛАВ КАИШЕВ“

Марина Христова Арнаудова

ПОЛУЧАВАНЕ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ
ПОКРИТИЯ НА НИКЕЛОВА ОСНОВА Ni-M, където
M= W, Mo, TiO_x

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация за присъждане на образователната и научна степен
„ДОКТОР“

Направление: 4.2. Химически науки

Специалност „Електрохимия“

Научен консултант: доц. д-р Рашко Рашков

София

2025

I. УВОД

Във връзка с изчерпването на енергийните ресурси и нарастващата нужда от алтернативни източници на енергия, през последните години се отделя голямо внимание на водородната енергетика и свързаното с това производство и съхранение на водород. Водородът е подходящ, тъй като е най-разпространеният елемент на повърхността на Земята и има най-висока топлина на изгаряне, а продуктът от изгарянето му с кислород е вода. Съществуват различни начини за получаване, като един от най-екологосъобразните методи за производство на водород е електролизата на вода. Основен проблем обаче се явяват катализаторите от благородни метали, които се използват при неговото производство. Търсят се възможности за замяна на скъпоструващите електродни материали с такива, притежаващи същата каталитична активност, но с по-ниска цена. Едни от най-често срещаните електродни материали, обект на интерес от страна на изследователите, са базирани на никел и негови сплави. В много случаи покритията от чисти метали не могат да удовлетворят предъявените към тях високи изисквания. Това налага да се търсят покрития с необходимите качества, които биха могли да се постигнат чрез отлагане на бинарни или по-сложни сплави. Едно възможно решение на проблема са сплавите на никела с преходните елементи - волфрам, молибден, както и неговите композити с титанови оксиди.

II. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТ

В тази глава са разгледани основните закономерности при съвместно отлагане на металите в сплав, като: условия за съвместното отлагане на метали в сплав, сближаване на електродните потенциали, кинетика на процеса, рН, температура, концентрация на катионите в електролита, катодна плътност на тока, хидродинамика, катодно отделяне на водород.

Направен е преглед на съществуващата по тематиката литература, като са отбелязани основните хипотези за съвместното отлагане на никел с волфрам и молибден, както и свойствата и възможните приложения на никеловите сплави. Никеловите електроди играят основна роля в електрохимичните технологии (източници на енергия, електролизни клетки и др.). Така например, отделянето на кислород е основна реакция в редица индустриални процеси, като производство на водород, електроекстракция на метали, при катодна защита, при редица процеси на електросинтез. Поради това основното изискване към тези електроди е ниско свръхнапрежение спрямо реакциите на отделяне на кислород и водород. Друго важно изискване е катализаторите да притежават силно развита повърхност. Покритията от чисти метали често не могат да задоволят тези изисквания, затова се прибегва до отлагане на сплавни и композитни материали. Също така е необходимо електродните материали, да притежават добра устойчивост в средата, в която ще работят. Като цяло, устойчивостта на корозия във водни разтвори е от голямо значение при оценката на широка гама от потенциални бъдещи приложения. Корозионният аспект на тези сплави, обаче е слабо засегнат.

III. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Въз основа на направения преглед на специализираната литература беше определена целта на настоящия дисертационен труд:

Електрохимично отлагане на сплави и композити на никела с W, Mo, TiO_x, определяне на техните електрокаталитични и корозионни свойства с оглед на потенциалното им приложение като електроден материал за реакцията на отделяне на водород.

За постигане на тази цел бяха набелязани следните задачи:

- 1. Получаване на сплавни и композитни материали на никел с W, Mo и нестехиометрични TiO_x:**
 - Избор на електролити и условия на електрохимичния процес;
 - Физично охарактеризиране на получените покрития.
- 2. Изследване на каталитичната активност спрямо реакцията на отделяне на водород на получените покрития (върху различни подложки);**
- 3. Оценка на корозионната устойчивост в две моделни среди (0.5 M H₂SO₄ и 6 M KOH).**

IV. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

IV.1. Физични методи за охарактеризиране

IV.1.1. Сканираща електронна микроскопия (SEM) и енергийно-дисперсионна спектроскопия (EDS)- за изучаване на морфологията на електрохимично отложените сплавни и композитни покрития както и разпределението на елементите.

IV.1.2. Рентгенов флуоресцентен анализ (XRF)- за определяне процентното съдържание на елементите в покритието, както и неговата дебелина.

IV.1.3. Рентгеноструктурен анализ (XRD)- техника за определяне на структурата на кристала.

IV.1.4. Фотоелектронна спектроскопия (XPS)- метод, който дава информация за състав и валентното състояние на елементите на повърхността на покритията.

IV.2. Електрохимични методи за охарактеризиране

IV.2.1. Циклични волтамперометрични криви (CVA)- принципът на методът се състои в налагане на потенциал в широки граници и различна скорост (mV/s) върху изследвания електрод. Използван е при определяне на реалната електрохимически активна площ на образците.

IV.2.2. Поляризационни криви- Steady-State поляризационни криви бяха използвани за изследване на електрокаталитичната активност на електродите при стайна температура.

Потенциодинамични поляризационни криви- като експресна експериментална техника, с чиято помощ се определя корозионното поведение на изследваното покритие (метал или сплав) в дадена моделна среда. За оценка на корозионната устойчивост на слоевете служат корозионен ток, корозионен потенциал, наличие на област на пасивност и т.н..

Поляризационно съпротивление (Rp)- Методът се състои в снемане на тафелови зависимости в потенциалната област ± 20 mV спрямо потенциала на отворена верига, със скорост на сканиране от 1 mV s^{-1} . Измерванията бяха извършени с потенциостат/галаностат EG& PAR-Versastatt, SoftCorr 352. Поляризационното съпротивление се изчислява автоматично от корозионен софтуер.

IV.2.3. Електрохимична импедансна спектроскопия (EIS)- метод, при който се изследва зависимостта на импеданса на електрохимична система (клетка) от честотата на приложеното променливо синусоидално напрежение.

V. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

В дисертационния труд е описано получаването на сплавни и композитни покрития на никелова основа с W, Mo и TiOx върху две подложки- медна пластина с геометрична площ от 2 cm^2 и въглеродни влакна тип T-300, USA, с диаметър на влакното $7 \mu\text{m}$. В табличен вид са представени изследваните електролити и параметрите на електролизния процес. Описана е предварителната подготовка, на която се подлагат подложките и експерименталната постановка.

V.2. Сплавни и композитни покрития върху медна подложка.

V.2.1. Физично охарактеризиране

V.2.1.1. Сплави NiW и композити NiTiOx, NiWTiOx

За получаване на сплавни и композитни никелови покрития с волфрам са използвани два електролита с различно съдържание на волфрам в тях- ниско, условно обозначен като NiW(4) и високо NiW (над 30 wt. %). Покритията бяха отложени при различни потенциали (-800, -1000 и -1200mV) и скорости на разбъркване (60, 150 и 280 min^{-1}). Към тези електролити бяха прибавяни нестехиометрични титанови оксиди. Изследвано е влиянието на промяната на потенциала и режима на хидродинамика върху състава на слоя и разпределението на титанови частици на електродната повърхност.

V.2.1.2. Сплави NiMoW:

NiMoW покрития бяха отлагани от два електролита (неутрален и алкален) и два потенциала (-1000 и -1100 mV). Чрез SEM и EDS анализ беше сравнена повърхностната морфология и влиянието на pH и потенциала върху състава на сплавите.

От получените резултати бяха уточнени електролитите и режими за електроотлагане на сплавни и композитни материали, представени в Таблица 3.

Таблица 3: Състав на електролитите и условията на получаване на сплавни и композитни никелови покрития

	Ni I	NiW III	NiWTiO _x III+TiO _x	NiMo (алк.) V	NiMoW (алк.) VI
H ₃ BO ₃ , g/l	30	-	-	-	-
NiCl ₂ , g/l	10	-	-	-	-
Ni сулфамат (Ni ²⁺), g/l	84	16	16	32	32
C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ·2H ₂ O, g/l	-	90	90	72	72
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O, g/l	-	30	30	-	24
TiO _x , g/l	-	-	10	-	-
Na ₂ MoO ₄ , g/l	-	-	-	6	6
pH	4.0	7.0 - 7.2	7.0 - 7.2	9.0 - 9.2	9.0 - 9.2
T, °C	50	60	60	50	50
E, mV	-1000	-1200	-1200	-1100	-1100
t, min	10	30	30	20	20

NH₄OH – беше използван за коригиране на pH;

Изводи:

- Получени са сплавни и композитни покрития на никела с W, Mo и TiO_x при различни условия на електролизния процес (потенциал, режим на хидродинамика, концентрация на изходните вещества, pH).
- Установена е зависимост на процентното съдържание на волфрам в покритието и количеството вградени титанови оксиди от приложени потенциал и режим на хидродинамика:
 - За слоевете, получени от електролит с ниско съдържание на волфрам: с повишаване на потенциала, количеството волфрам намалява, а това на титановите оксиди нараства. С увеличаване на скоростта на разбъркване, процента на вградени титанови частички в покритието се понижава.
 - За слоевете, получени от електролит с високо съдържание на волфрам, с увеличаване на потенциала нараства процентното съдържание на волфрам в покритието и се засилва глобуларният характер. Най-равномерно разпределение на титанови оксиди се наблюдава при средната скорост на разбъркване от 150 min⁻¹.
- Получените от неутрален електролит сплави NiMoW са с по-високо процентно съдържание на молибден и волфрам, но са много тънки и с лоша адхезия.
- При отложените от алкален електролит NiMoW покрития, с повишаване потенциала на отлагане, количеството на молибден и волфрам не се променя съществено, но се засилва глобуларният характер на слоя.

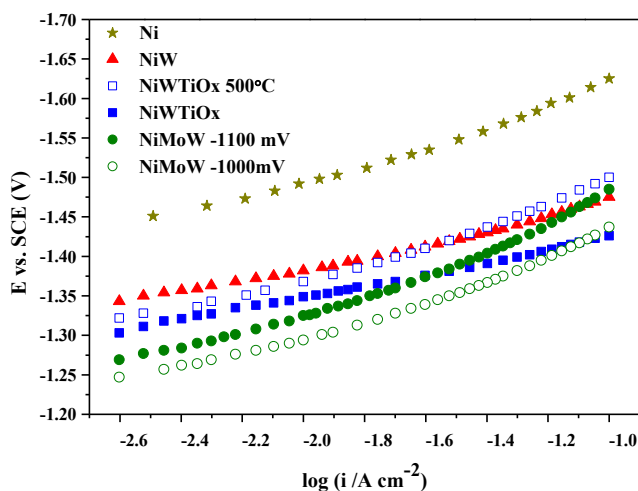
V.2.2. Електрохимично охарактеризиране

V.2.2.1. Изследване на електрокаталитичната активност за реакцията на отделяне на водород (HER)

За оценка на каталитичната активност на получените сплави и композити спрямо реакцията на отделяне на водород (HER) бяха снети тафелови криви в 6 M KOH. Електродите бяха поляризирани катодно при плътност на тока -100 mA cm⁻² за 30 min.

На **фиг. 13** са представени резултатите от тези изследвания. Подбрани са покрития от NiW, NiWTiO_x и NiMoW (алкален електролит) при различни потенциали, както и композитен слой от NiWTiO_x отгрят при температура 500°C. За сравнение е представена крива на покритие, получено от чист сулфаматен никелов електролит.

Като критерий за каталитичната активност на даден материал за реакцията на отделяне на водород може да бъде потенциалът, при който протича тази реакция за определена плътност на тока. Сравнявайки различните електродни материали, по-положителните потенциали за HER при еднакъв ток определят по-добрата каталитична активност.



Фигура 13: Галваностатични поляризационни криви на електродни материали отложени върху медна пластина в 6M KOH

Както се вижда от графиката, най-лоша електрокаталитична активност по отношение на реакцията на отделяне на водород показва чистият никел. Сплавянето на никела с волфрам и молибден драстично понижава поляризацията при реакцията на отделяне на водород, и то с 200 mV спрямо чистия никел. Композитните покрития NiWTiO_x заемат междинно положение, като демонстрират по-добра електрокаталитична активност в сравнение с NiW сплавите и се доближават като характеристика при високите плътности на тока до NiMoW електроотложенията. Отгрятите композитни покрития от NiWTiO_x при 500°C обаче, влошават електрокаталитичните характеристики, вероятно поради структурни изменения при процеса на отгряване (например окисляването на повърхността, което затруднява електронния трансфер, както и окисляването на TiO_x до TiO₂). Стойностите на Тафеловите наклони, определени от поляризационните криви са представени в **табл. 4**.

Таблица 4: Параметри, получени чрез анализ на поляризационни криви, представени на фиг.13 (*b*₁ - при ниските токове, *b*₂ – при високите токове)

Сплав	<i>b</i> ₁ , mV dec ⁻¹	<i>b</i> ₂ , mV dec ⁻¹
Ni	84	157
NiW	61	116
NiWTiO _x	66	97
NiWTiO _x 500°C	71	156
NiMoW -1000 mV	84	177
NiMoW -1100 mV	85	166

Получените от поляризационните криви на **фиг. 13** стойности показват, че механизмът на отделяне на водород върху тези електроди е смесен (Фолмер - Хейровски). При високите токове скоростоопределящ е етапа на адсорбция на водород, като с намаляване на тока се налага електрохимична десорбция.

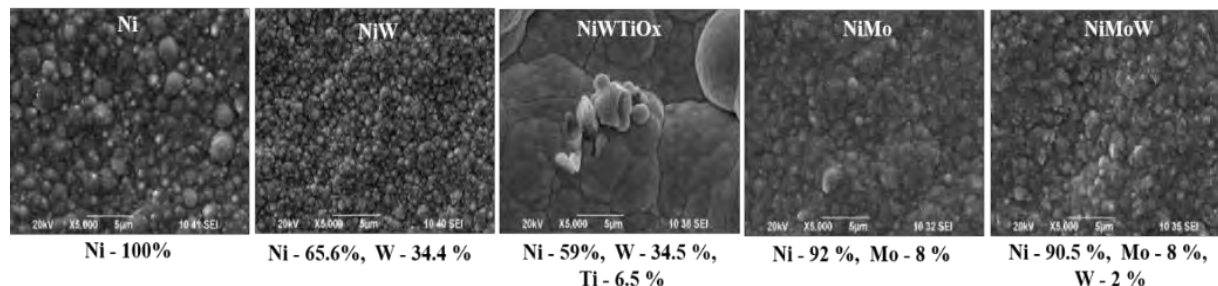
Изводи:

1. Оценена е електрокаталитичната активност за реакцията на отделяне на водород на никелови покрития с W, Mo и TiO_x върху медна пластина в сравнение с чист никел. Резултатите показват понижение на поляризацията с около 200 mV, когато никелът се сплავя с волфрам и молибден.
2. Установено е, че отделянето на водород върху тези електроди протича при смесен механизъм (Фолмер-Хейровски).
3. Най-добра електрокаталитична активност за HER при ниските плътности на тока показват сплавите NiMoW, но при високите плътности на тока, където стойностите се доближават до производствените, фаворит е покритието от NiWTiO_x.

V.2.2.2. Изследване на корозионната устойчивост

Освен добрата каталитична активност, за един електроден материал е важно да бъде устойчив в средата, в която ще работи. За да се оценят промените, които настъпват в покритията по време на корозионните тестове, беше необходимо тяхното предварително физично охарактеризиране.

На **фиг. 14** са представени SEM изображения на тези покритията, направени непосредствено след електроотлагането („фреш“), както и съставът им, получен от EDS анализа.



Фигура 14: Електронно микроскопски снимки и EDS анализ на сплавни и композитни покрития на база никел непосредствено след електроотлагането

Както се вижда от снимките, слоевете имат ясно изразен глобуларен характер. Покритията с високо съдържание на волфрам се характеризират с множество пукнатини, дължащи се на високите вътрешни напрежения, следствие от по-бурното отделяне на водород при тяхното получаване. Сплавите с молибден от алкален електролит притежават сходна морфология непосредствено след отлагането.

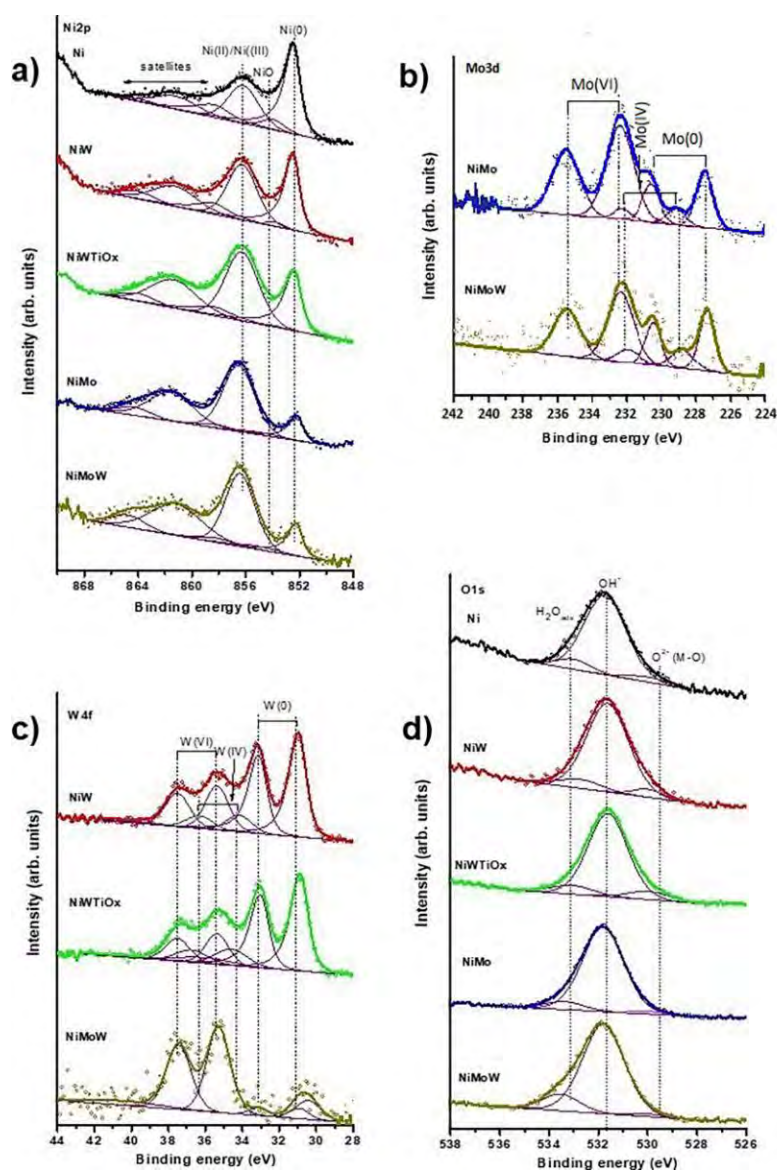
За да се определи дебелината на отложените материали, беше използван XRF анализ. Получените по този метод дебелина, състав и разпределение на компонентите са представени в **табл. 5**.

Таблица 5: XRF анализ на покритията непосредствено след електроотлагането

Сплав	Ni, %	W, %	Mo, %	Ti, %	δ, µm
Ni	100.0	-	-	-	7.6
NiW	68.6	31.4	-	-	8.0
NiWTiO _x	63.5	31.1	-	5.4	10.3
NiMo	90.0	-	10.0	-	10.4
NiMoW	85.5	2.9	11.6	-	11.4

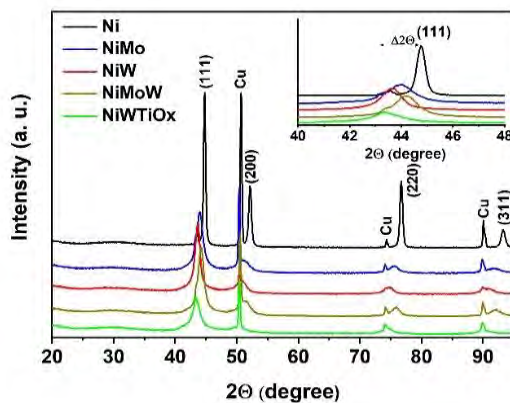
Определените по двата метода стойности за състава на слоя са сходни. XRF анализът ни позволяваше да проследим настъпващите промени на различни етапи от корозионните изпитвания. Изменението в дебелината на слоя служеше като допълнителен критерий за оценка на корозионната устойчивост.

XPS спектрите (**фиг. 15**) за тези материали показват, че освен металните фази, съответните метали присъстват в различно валентно състояние като оксиди и хидроксиди на повърхността на току-що отложените покрития. Никелът присъства на повърхността като Ni⁰ и Ni²⁺, който съответства на никел в оксиди/хидроксиди, както и на смесени оксиди/хидроксиди. В различно валентно състояние са и волфрамът и молибденът: от нулева, четвърта и шеста валентност. Свързващата енергия на сателитните пикове отговаря на формирането на оксиди от типа W/MoO_x или W/MoO₃. Видът на оксидите може да се определи по-точно от спектрите на кислорода.



Фигура 15: XPS спектри на покрития непосредствено след електроотлагането
a) Ni2p b) Mo3d c) W4f d) O1s

Рентгеновите дифрактограми (фиг. 16) показват, че изучените покрития запазват fcc кристалната структура на никела, като W и/или Мо елементите се включват в кристалната решетка, което води до изместване на дифракционните пикове към по-ниски 2θ ъгли спрямо чистия никел.



Фигура 16: XRD спектри на покритията преди провеждане на корозионните изпитания

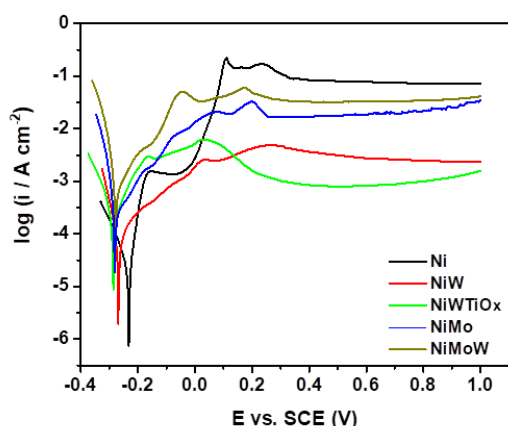
Размерът на кристалитите на сплавите е около 10-12 nm, докато този на чистия никел е 27 nm, т.е.

получените сплавни и композитни покрития притежават по-развита повърхност спрямо чистото никелово покритие.

Корозионната устойчивост на получените системи беше изследвана чрез снемане на потенциодинамични поляризационни криви и методите на поляризационното съпротивление (R_p) и електрохимичната импедансна спектроскопия (EIS). Изследванията бяха проведени в две моделни среди: 0.5 M H_2SO_4 и 6 M KOH.

Корозионни изследвания в 0.5 M H_2SO_4

На **фиг. 17** са представени поляризационните зависимости за покрития на база никел, съотложени с волфрам, молибден и нестехиометрични титанови оксиди.



Фигура 17: Потенциодинамични поляризационни криви на покрития непосредствено след електроотлагането в 0.5 M H_2SO_4

В анодната област се забелязват три участъка: област на йонизация на водород от -200 до +100 mV, област на активно разтваряне на сплавите (увеличение на плътността на анодния ток) и регион, в който се забелязва тенденция към пасивиране, т.е. понижение на плътността на анодния ток.

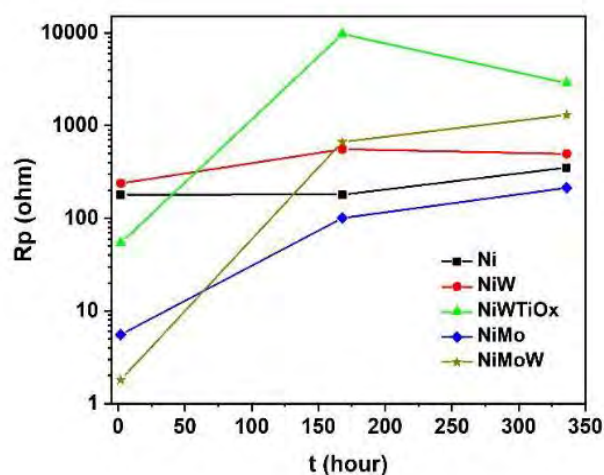
На фигурата се вижда, че най-положителен корозионен потенциал и най-нисък корозионен ток показват покритията от чист сулфаматен никел, следвани от сплавта NiW (**Табл. 6**).

Таблица 6: Стойности на корозионния потенциал и корозионния ток от потенциодинамичните криви.

Сплав	E_{corr} , V	i_{corr} , A cm^{-2}
Ni	-0.231	$1.8 \cdot 10^{-5}$
NiW	-0.268	$8.1 \cdot 10^{-5}$
NiWTiOx	-0.285	$2.7 \cdot 10^{-4}$
NiMo	-0.280	$2.5 \cdot 10^{-4}$
NiMoW	-0.278	$8.3 \cdot 10^{-4}$

При анодна поляризация ходът на кривата на никеловото покритие първоначално минава през участък със забавено разтваряне в интервала от -160 до -50 mV, а след това е налице зона с много висок ток на разтваряне-практически най-висок от всички изследвани образци в тази среда. Най-затруднено анодно разтваряне в тази среда се наблюдава за сплавите NiWTiOx и NiW, където при потенциал след около +250 mV се регистрират широки пасивни зони с ширина от около 700 mV и плътности на тока около 1 mA cm^{-2} , съответно. Намалението на анодните токове най-вероятно е следствие от образуването на корозионни продукти на повърхността, които блокират до известна степен интензивното разтваряне на сплавите.

За да се проследи корозионното поведение на сплавите с времето, образците бяха поставени (потопени) в моделната среда за 2 седмици. На **фиг. 18** са представени измерванията на поляризационното съпротивление на същите тези покрития, получени след престой в моделната корозионна среда (0.5 M H_2SO_4) за период от 336 часа.



Фигура 18: Изменение на поляризационното съпротивление (R_p) в $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$

Най-ниско поляризационно съпротивление (между 3 и 30 ohm) показват сплавите NiMo и NiMoW. Наличието, макар и на малко количество волфрам (около 3%) в молибденовите сплави повишава устойчивостта им. След първата седмица се наблюдава значително повишаване на стойностите за R_p за тези покрития, като тенденцията на нарастване се запазва. Данните от XRF анализа (табл.7) обаче, показват, че в края на периода слоя е почти разтворен и това вероятно се дължи на образуването на филм от корозионни продукти на Mo, W и Cu. За NiW покритията с високо съдържание на волфрам в началния момент се наблюдава най-високо R_p , което се увеличава след първата седмица и остава почти постоянно от около 500 ohm в края на периода. За композитното покритие от NiW с включвани нестехиометрични титанови оксиди в началния момент се наблюдава по-ниско поляризационно съпротивление спрямо покритията от чист сулфатен никел и NiW, но след около 336 часа престой в моделната корозионна среда те показват най-добър резултат.

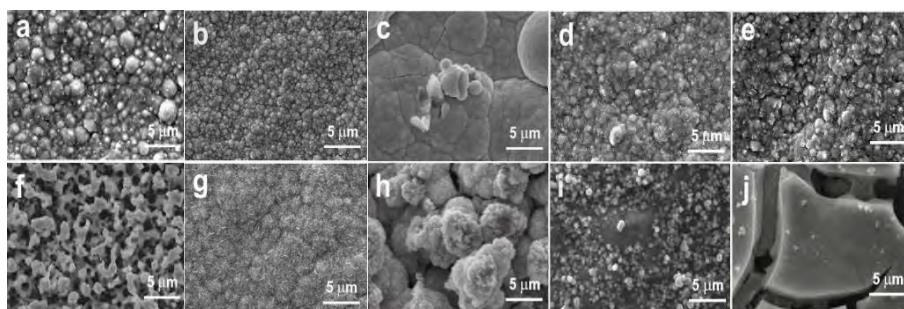
Дебелината на получените покрития, както и промяната на процентното съдържание на компонентите на сплавта, бяха анализирани с рентгенофлуоресцентен анализ (Табл. 7) в началото и края на периода.

Таблица 7: Рентгенофлуоресцентен анализ на сплави и композитно покритие преди/след престой в кисела среда

Сплав	Ni, %	W, %	Mo, %	Ti, %	δ , μm
Ni	100.0/100.0	-	-	-	7.6/3.0
NiW	68.6/64.4	31.4/35.6	-	-	8.0/7.3
NiWTiO _x	63.5/21.6	31.1/63.0	-	5.4/15.4	10.3/4.2
NiMo	90.0/3.0	-	10.0/97.0	-	10.4/0.05
NiMoW	85.5/2.0	2.9/45.8	11.6/52.2	-	11.4/0.1

Най-слабо изразено разтваряне се регистрира при сплавта NiW, като не се наблюдава съществено изменение в дебелината на слоя преди и след третиране в моделната среда. При NiWTiOx слоевете се отчита намаляване на процентното съдържание на никела, както и известно изтъняване на слоя. Покритията със съотложен молибден са почти напълно разтворени.

На **фиг. 19** е сравнена морфологията на покритията преди и след третиране в $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$.



Фигура 19: Електронно микроскопски снимки на слоеве направени непосредствено след електроотлагането и след 336 часа престой в H_2SO_4 : (a, f) Ni, (b, g) NiW, (c, h) NiWTiO_x, (d, i) NiMo, (e, j) NiMoW.

В H_2SO_4 никеловият слой се разтваря почти напълно (от около 7 μm дебелина до 1-3 μm след 2 седмици престой, **табл. 7**). Остатъците от покритието представляват порьозен слой с диаметър на порите около 1 μm . В дълбочина на порите прозира силно медта (~ 69 wt. % Cu и ~ 31 wt. % Ni), като липсва напълно кислород (от EDS анализите - **табл. 8**). Повърхностната морфология на NiW не се променя съществено. Установява се разтваряне на слоя с около 1-2 μm (от XRF), като съдържанието на W се увеличава за сметка на никела, т.е. Ni се разтваря и на повърхността остава W (нишковидните кристали от SEM анализите).

Таблица 8: Резултати от EDS анализа на покритията след престой от 336 часа в 0.5M H_2SO_4

Сплав	O, wt. %	Ti, wt. %	Ni, wt. %	Cu, wt. %	Mo, wt. %	W, wt. %
Ni	-	-	86.6	13.41	-	-
Ni pore	-	-	31.2	68.8	-	-
NiW	17.0	-	34.5	-	-	48.6
NiWTiO _x	31.5	19.0	-	2.9	-	46.6
NiMo	20.5	-	7.2	44.3	28.0	-
NiMoW	6.6	-	-	76.4	8.5	8.5

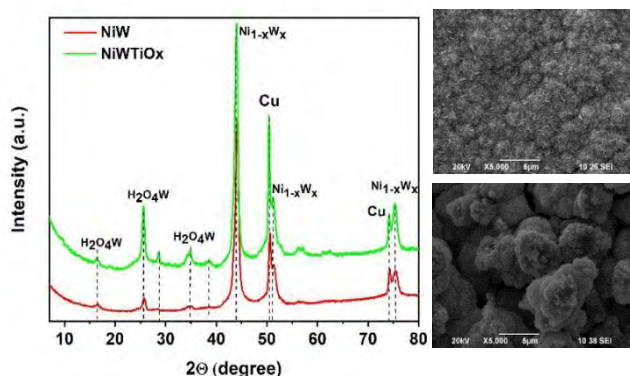
При NiWTiO_x се наблюдава вграждането на частичките в покритието. Видимо след разтваряне повърхността относително се обогатява с титанови оксиди, което е индикация за разтваряне на слоя от NiW върху тях. Отново се наблюдават нишковидните кристали (образувания), характерни за NiW.

NiMo се разтваря напълно в киселината, повече отколкото чистия Ni (**табл. 7**). На повърхността (SEM) се забелязват бели глобули, богати на O₂, Mo и Cu, като съдържанието на O₂ достига до 20 wt.%.

NiMoW покритието също се разтваря напълно, като на повърхността остава силно напухан слой (**фиг. 19j**). Според резултатите от EDS анализа, този слой се състои само от 20 wt. % O₂, 35 wt. % Cu, 25 wt. % Mo и 20 wt. % W, като Ni напълно липсва.

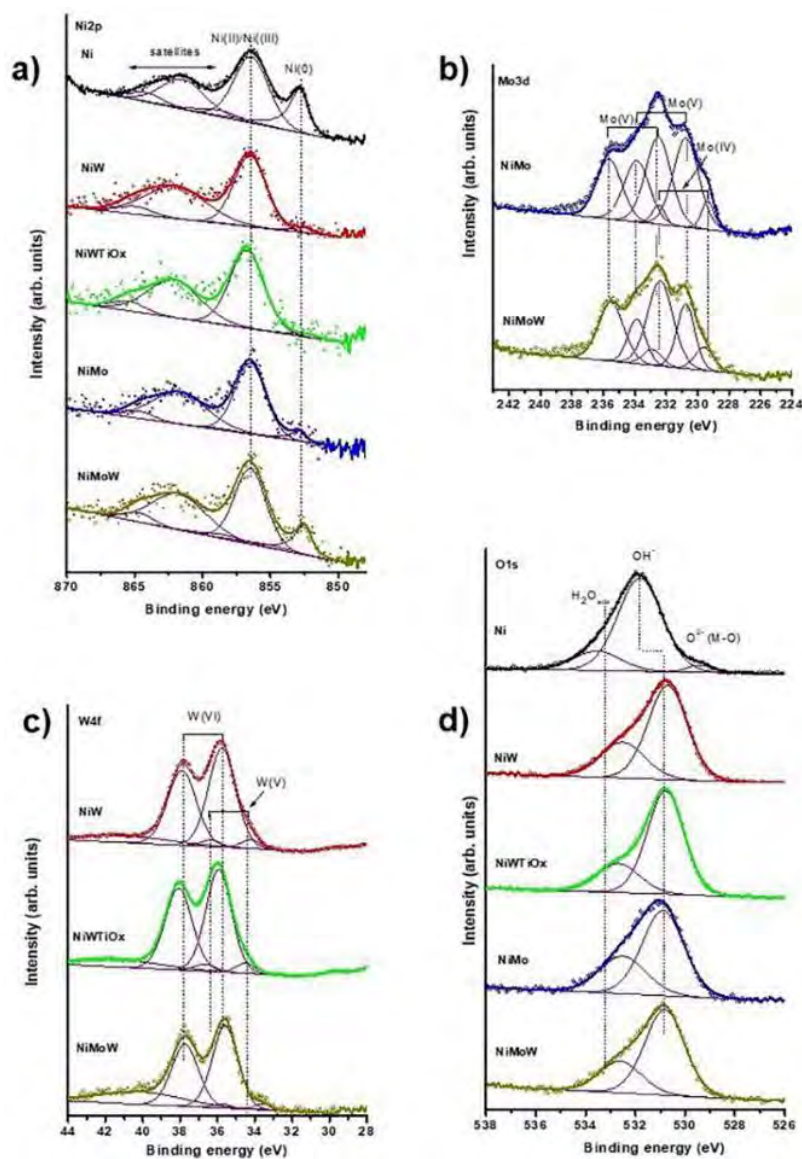
Този резултат се потвърждава от XRD и XPS (**фиг. 22**) анализите.

На рентгенограмите на NiW и NiWTiO_x покритията се регистрират фазите $H_{0.5}O_3W_1$ и $H_2O_4W_1$ (**фиг. 21**).



Фигура 21: XRD анализ и SEM изображения на сплав NiW и композитно NiWTiO_x покритие след престой от 336 часа в 0.5M H_2SO_4

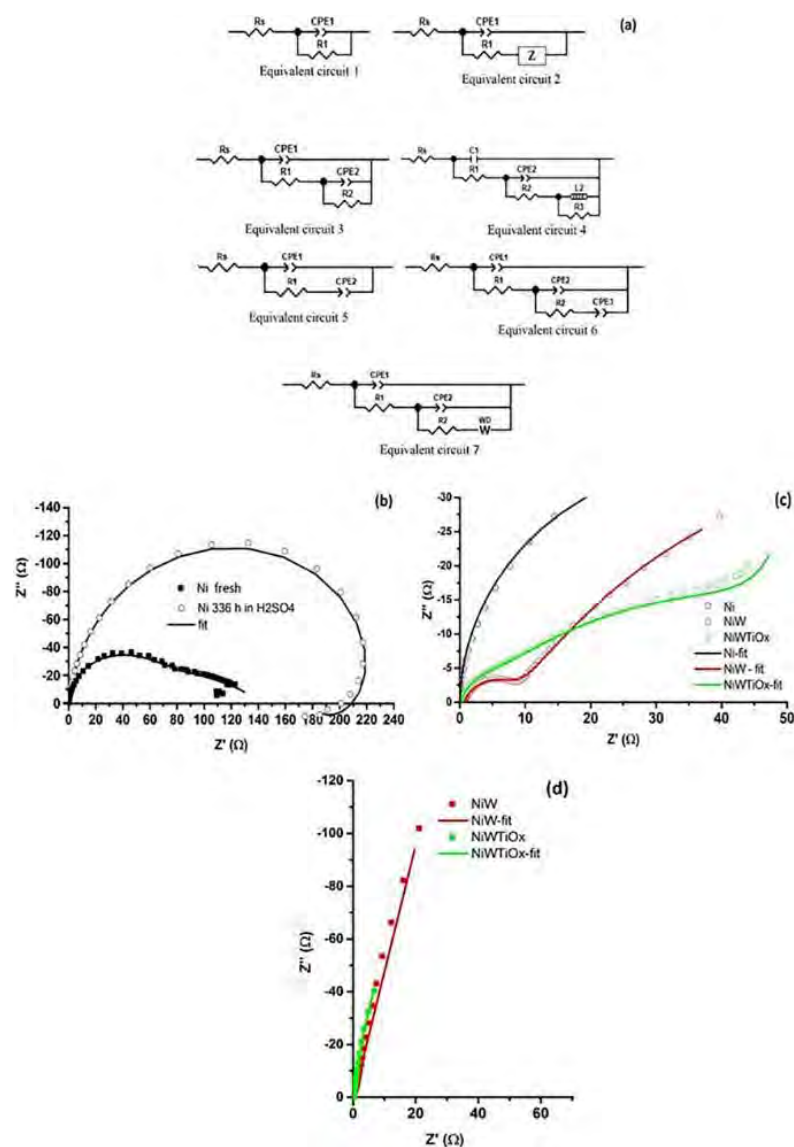
Данните от XPS анализа, направен след две седмици престой в H_2SO_4 (фиг. 22, а и б), показват, че Мо и W са в различна степен на окисление между 4-та и 6-та на повърхността на покритието. Основният кислороден пик за Ni покритие не променя позицията си (531.8 eV, фиг. 22с), т.е. променя се само съотношението между Ni^0 и Ni^{2+} (фиг. 22d) в полза на последното, тъй като разтварянето на никела преминава през $NiOHads$ [68]. Лекото понижаване на BE O1s до около 530.6 eV се свързва основно с оксиди/хидроксиди на W и Мо, а добре обособената компонента на O1s при 532.5 eV, освен на адсорбираната вода, може да се дължи на формирането на $MeO_3 \cdot (H_2O)_x$, където $Me = W$ или Mo).



Фигура 22: XPS спектри на покритията след престой от 336 часа в моделната ($0.5M H_2SO_4$) корозионна среда

a) Ni2p b) Mo3d c) W4f d) O1s

Друг метод за оценка на корозионната устойчивост, който сме използвали, е електрохимичната импедансна спектроскопия (EIS). Резултатите от тези изследвания са показани на фигура 23.



Фигура 23: EIS изследвания: а) еквивалентни схеми; Nyquist диаграми на б) чист Ni, в) Ni, NiW, NiWTiOx - „фреш“ и д) NiW и NiWTiOx- след 336 часа в H_2SO_4

На **фиг. 23а** са представени еквивалентните схеми, използвани при тълкуване на получените резултати. **Фиг. 23б** илюстрира поведението на чистото никелово покритие непосредствено след електроотлагането и след 336 h в 0.5 M сярна киселина (**еквивалентни схеми 1 и 2**).

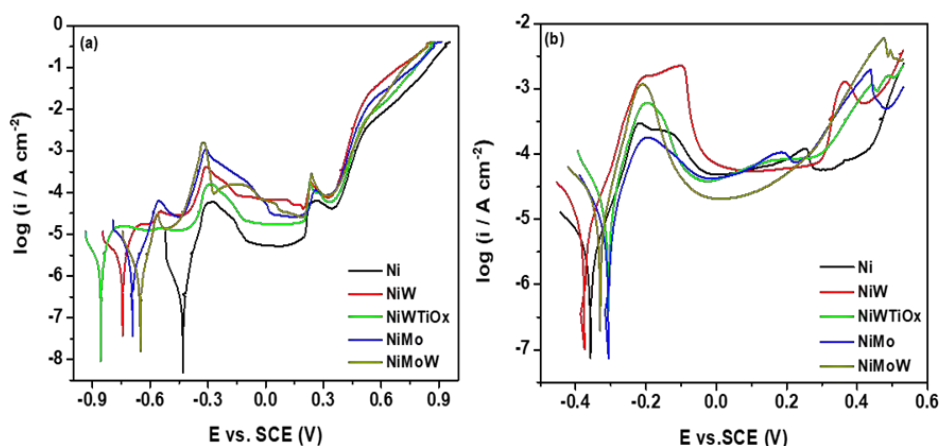
При потапянето на Ni в киселината, започва процес на активно разтваряне и формиране на слой от корозионни продукти. Нестабилността на Rp показва наличието на циклите на активиране - пасивиране в процеса на корозия [71]. Тази нестабилност се отразява и на импедансните изследвания. След 336 часа престой се наблюдава забавяне на процеса (**еквивалентна схема 3**, където импедансът е моделиран с две времеконстанти, в която елементът Z е заменен с (R_2CPE_2) , описващ нискочестотната част).

Включването на волфрам в покритието води до намаляване на скоростта на корозия [73]. На графиката на Nyquist диаграмата (**фиг. 23в**) се наблюдават един полукръг и опашка в нискочестотната област, които се свързват с процесите на дифузия, образуването на нов слой и разтварянето на никела, протичащи едновременно.

Поведението на NiWTiOx е подобно, но в този случай се добавя допълнителен RCPE елемент поради наличието на междофазова граница с TiOx (**еквивалентна схема 6**). Лекото огъване в нискочестотната област предполага наличие на пренос на заряд. След 336 часа поведението на слоя е сходно с това на NiW покритието.

Корозионни изследвания в 6 М КОН

На **фиг. 24 (а и b)** са представени потенциодинамичните поляризационни криви за петте системи в алкална моделна среда.



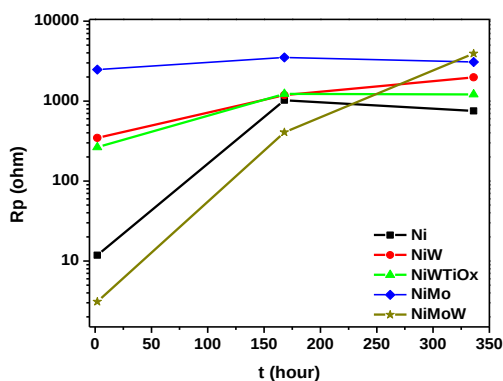
Фигура 24: Потенциодинамични поляризационни криви в 6М КОН (а) непосредствено след електроотлагането и (b) след престой от 336 часа в моделната среда.

Потенциодинамичните криви на **фиг. 24а**, снети непосредствено след електроотлагането, показват, че изследваните системи демонстрират ниски стойности на корозионните токове и токовете на анодно разтваряне, независимо от разликите в корозионните потенциали. Вероятно, при анодна поляризация те преминават в пасивно състояние в резултат на образуването на неразтворими корозионни продукти на повърхността. Вижда се също така, че при почти всички покрития се преминава през участък на анодно разтваряне и формиране на хидроокиси в зоната непосредствено след корозионния потенциал, последвана от пасивни зони с ниска плътност на анодния ток. При потенциали от около 200-300 mV, след завършване на прехода от никелов хидроокис към никелов оксихидроокис, се регистрира рязко нарастване на тока вследствие на отделянето на кислород. Изместването на корозионните потенциали на никеловите сплави в силно отрицателна посока е свързано с абсорбцията на водород (или формирането на хидриди) по време на тяхното получаване [74, 75]. Наблюдават се пикове на йонизация на водород в областта от - 600 до - 550 mV. Това твърдение е илюстрирано на **фиг.24b**, където на същите сплави след третиране 2 седмици в 6М КОН и престой на въздух са снети поляризационни криви. Корозионните потенциали са изместени чувствително в положителна посока и липсва пикът на йонизация на водород. Най-положителни корозионни потенциали показват сплавите NiMo и NiWTiOx. Данните за корозионния ток и потенциали са посочени в **табл. 9**:

Таблица 9: Корозионен потенциал и корозионен ток от потенциодинамичните криви на **фиг. 24**.

Сплав	$E_{\text{corr}}, \text{V}$ („фреш“)	$i_{\text{corr}}, \text{A cm}^{-2}$ („фреш“)	$E_{\text{corr}}, \text{V}$ (след 336 ч.)	$i_{\text{corr}}, \text{A cm}^{-2}$ (след 336 ч.)
Ni	-0.430	$1.9 \cdot 10^{-7}$	-0.357	$2.1 \cdot 10^{-6}$
NiW	-0.743	$1.9 \cdot 10^{-6}$	-0.374	$3.9 \cdot 10^{-6}$
NiWTiOx	-0.857	$1.3 \cdot 10^{-6}$	-0.307	$1.4 \cdot 10^{-5}$
NiMo	-0.693	$1.5 \cdot 10^{-6}$	-0.306	$6.4 \cdot 10^{-6}$
NiMoW	-0.651	$9.0 \cdot 10^{-7}$	-0.331	$7.8 \cdot 10^{-6}$

Фиг. 25 представя резултатите от измерванията на поляризационното съпротивление в тази среда.



Фигура 25: Изменение на поляризационното съпротивление (R_p) в 6M KOH

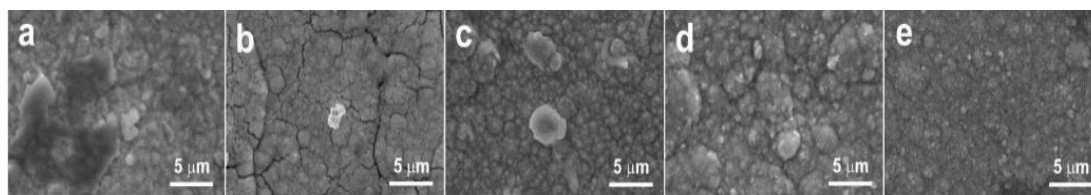
В началния момент (около 2 часа след получаването) не се наблюдават съществени разлики в стойностите на поляризационното съпротивление. След първата седмица обаче, се регистрира значително увеличение на R_p при всички покрития, след което при Ni и NiWTiOx се наблюдава спад в стойностите. Вероятно, в тази силно алкална среда почти веднага се формира стабилен филм от окиси/хидроокиси или смесени хидроокиси, които блокират повърхността и значително понижават скоростта на корозионните процеси.

От данните на XRF анализа (табл. 10) се вижда, че процентното съдържание на компонентите на покритията, както и тяхната дебелина остават практически непроменени след провеждане на корозионните тестове.

Таблица 10: Рентгенофлуоресцентен анализ преди/след третиране в 6M KOH

Сплав	Ni, %	W, %	Mo, %	Ti, %	δ , μm
Ni	100.0/100.0	-	-	-	7.0/6.8
NiW	60.0/59.1	40.0/40.9	-	-	4.6/4.7
NiWTiOx	69.7/68.9	27.6/28.1	-	2.7/3.0	8.7/9.8
NiMo	88.3/88.0	-	11.7/12.0	-	7.2/7.3
NiMoW	84.7/87.7	4.0/2.6	11.3/9.7	-	9.3/8.4

SEM снимките също не показват никакви съществени разлики. Единствено повърхността при всички сплави, включително никела, изглежда като маскирана (замазана), вероятно от присъствието на защитен слой.



Фигура 26: SEM изображения на сплавите след 336 часа престой в 6M KOH:

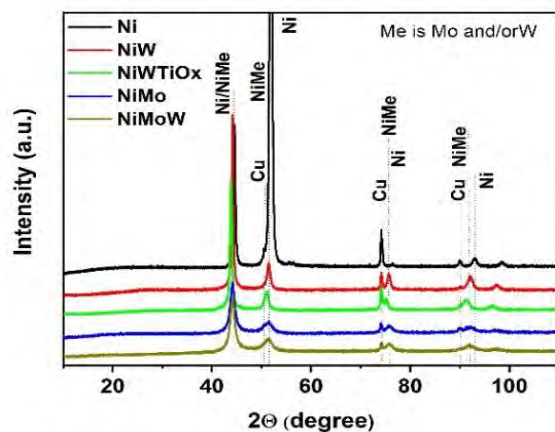
a) Ni, b) NiW, c) NiWTiOx, d) NiMo, e) NiMoW

EDS анализът, проведен след 336 часа престой в моделната среда, показва увеличение на съдържанието на кислород до 20 wt.% в сравнение с нетретираните покрития. Според Пурбе диаграмата в 6 M KOH (pH над 14) [76] Ni, Mo и W се разтварят и се формират съответно HNiO_2^- , MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} йони. Тези йони са стабилни и вероятно адсорбират се на повърхността, образуват защитен слой [77].

Таблица 11: Резултати от EDS анализа на покритията след престой от 336 часа в 6M KOH

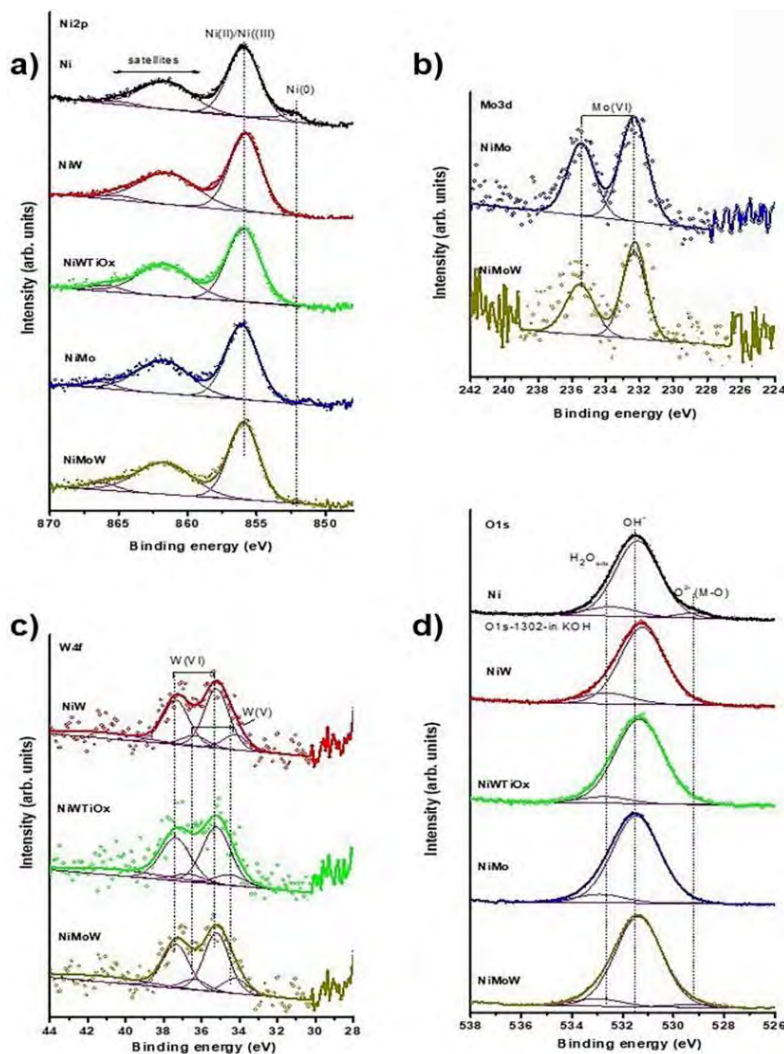
Сплав	O, wt. %	K, wt. %	Ti, wt. %	Ni, wt. %	Mo, wt. %	W, wt. %
Ni	7.2	3.5	-	89.3	-	-
NiW	13.4	3.4	-	51.4	-	31.8
NiWTiOx	10.7	2.9	3.4	59.4	-	23.6
NiMo	5.4	0.8	-	80.3	13.5	-
NiMoW	9.1	1.6	-	77.2	12.1	-

След 336 часа престой на образците в алкална среда XRD анализът на покритията не показва наличие на други фази, освен фазата fcc Ni/NiMe (W, Mo) (фиг. 27).



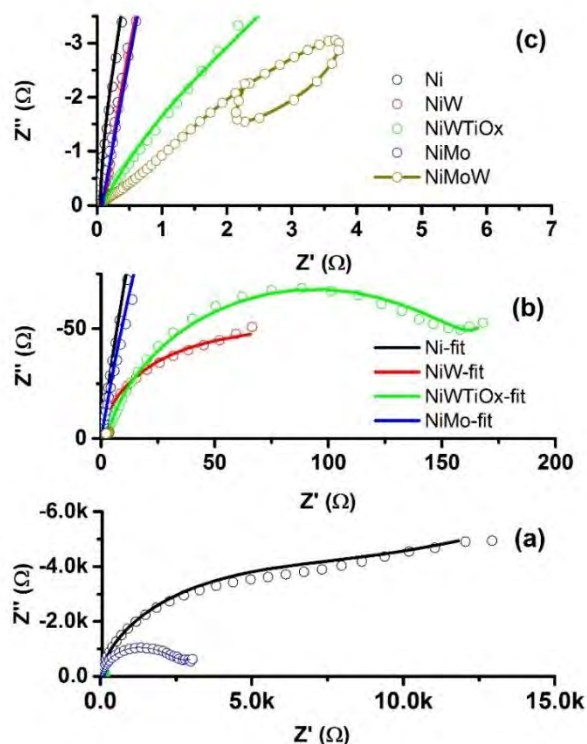
Фигура 27: XRD спектри на сплави и композитни материали след престой от две седмици в 6M KOH (336 часа)

Данните от XPS анализа (фиг. 28) показват, че повърхността на покритията е окислена. Позицията на основния кислороден пик O1s (фиг. 28d) около 531.4-531.6 eV предполага, че металите на повърхността присъстват главно като никелови хидроксиди и/или смесени NiMeO(OH)_x хидроксида.



Фигура 28: XPS спектри на покритията след престой от 336 часа в моделната (6M KOH) корозионна среда а) Ni2p б) Mo3d в) W4f и д) O1s

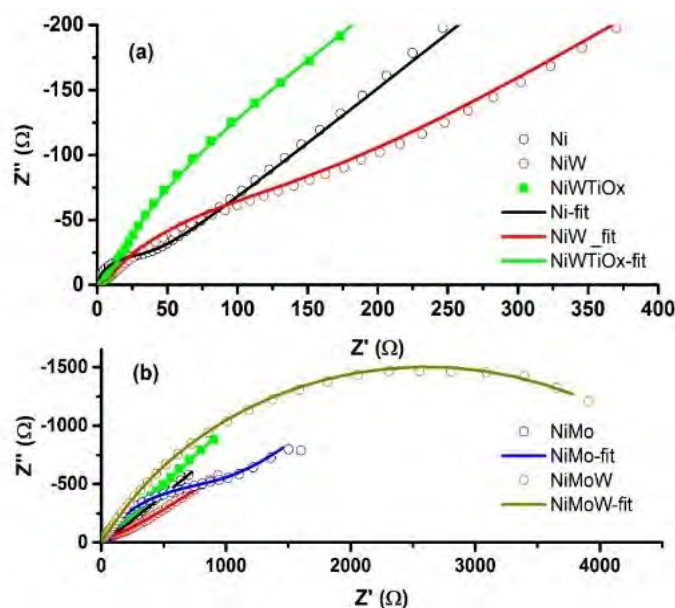
На **фиг. 29** са показани резултатите от импедансните изследвания на покритията непосредствено след получаването им.



Фигура 29: EIS изследвания на „фреш“ покрития в 6 М КОН: (а) Ni и NiMo, (b) и (с) увеличени диаграми на Nyquist на всички „фреш“ покрития

При потапянето на сплавите в 6М КОН ходът на импедансните зависимости е сходен за всички покрития - забавена скорост на корозия и образуване на повърхностен защитен филм от хидроокиси или оксихидроокиси на повърхността. Странният характер на импедансната зависимост на NiMoW може да се обясни с адсорбция/десорбция на MoO_4^{2-} или WO_4^{2-} йони, които според диаграмата на Пурбе се образуват в тази силно алкална среда, както и на релаксационни процеси, следствие на което се формира защитно покритие.

След 336 часа престой на образца с отложено никелово покритие в алкалния разтвор, графиката на Nyquist (**фиг. 30**) може да се моделира с един елемент (RCPE) в комбинация с WD или CPE (**еквивалентна схема 5, фиг. 23а**), представящ пренос на заряд (полукръг) и процесите на дифузия или адсорбция-десорбция (наклонената линия).



Фигура 30: Nyquist диаграми на отложените покрития след 336 часа престой в 6М КОН: (а) Ni, NiW и NiWTiOx, (б) Ni, NiW, NiWTiOx, NiMo и NiMoW в уголемен мащаб

Изненадващо е, че съпротивлението на преноса на заряд (R_{ct}) има сравнително ниска стойност (25 ohm) за никела в 6М КОН. Възможно е това да е свързано с високото рН, където в допълнение към вече образувания хидроксиден/оксихидроксиден слой се наблюдава и процес на образуване на HNiO_2^- йони. Поведението на слоя в нискочестотната част (опашката) вероятно се дължи на адсорбция-десорбция на HNiO_2^- йони и/или дифузия на калиеви йони или кислород. За NiW и NiMo покритията поведението е подобно на това на чистия Ni и се описва от същата еквивалентна схема, но различно R_{ct} . За NiWTiOx композитното покритие, отново доминиращият процес има дифузионен характер (фиг. 30). След престой от 336 часа в основа NiMoW сплавта показва най-висока стойност на R_p , което кореспондира с резултатите получени по метода на поляризационното съпротивление (фиг. 25).

Изводи:

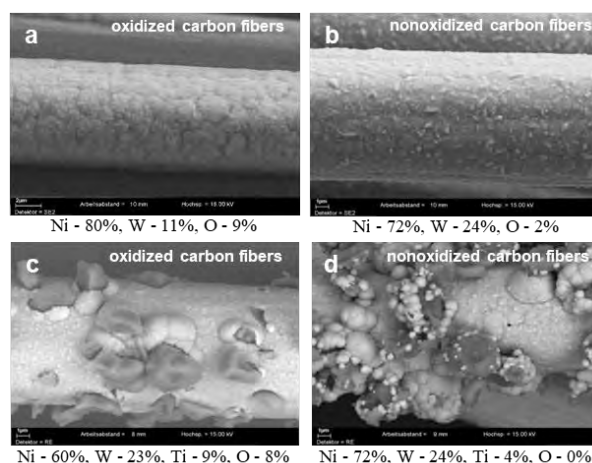
1. Изследваните покрития се характеризират с fcc кристална структура на никел, в която W и/или Mo са включени в кристалната решетка, присъствайки в различни валентни състояния на повърхността от 4^+ до 6^+ .
2. Покритията NiW и NiWTiOx показват най-добра корозионна устойчивост в 0.5M H_2SO_4 , което се дължи на образуването на стабилна волфраматна фаза ($\text{H}_0.33\text{O}_3\text{W}$ и $\text{H}_2\text{O}_4\text{W}$) на повърхността. Импедансните изследвания предоставят доказателства за едновременните процеси на дифузия, образуване на нов слой и разтваряне на никел.
3. В 6М КОН, всички изследвани покрития показват значителна устойчивост на корозия, поради образуването на защитен слой от различни видове и/или смесени хидроксида от типа $\text{NiMeO}(\text{OH})_x$, където $\text{Me} = \text{Mo}$ или W .
4. Сплавите NiMoW се открояват с най-висока стойност на поляризационното съпротивление в 6М КОН, което се дължи на по-добрата стабилност на филма от смесените хидроксида в сравнение с другите системи.

V.3. Сплавни и композитни покрития върху модифицирани и обикновени въглеродни влакна.

V.3.1. Физично охарактеризиране

V.3.1.1. Сплави NiW и композити NiWTiOx

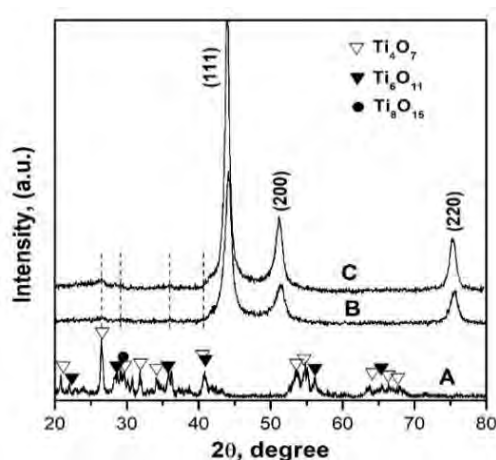
На фиг. 31 е представена морфологията на сплавни и композитни покрития, получени от електролит с високо съдържание на волфрам, отложени върху подложка от окислени и неокислени въглеродни влакна. Слоевете са получени в потенциостатичен режим, при потенциал на отлагане -1200 mV vs. SCE и разбъркване на електролита 150 min^{-1} .



Фигура 31: Електронно микроскопски снимки на покрития от NiW (a, b) и NiWTiOx (c, d) върху окислени и неокислени въглеродни влакна

За слоевете, получени върху окислените влакна (фиг. 31a), е характерна ясно изразена глобуларна структура със силно развита повърхност, докато при неокислените (фиг. 31b) тя е по-гладка и с характерни за никела пирамидални образувания. В присъствие на TiOx частици се получава по-гладка повърхност. Наблюдава се нарастване на нов слой върху повърхността на проводимите TiOx частици (фиг. 31d). Този ефект е по-слабо изразен при окислените въглеродни влакна (фиг. 31c), което вероятно се дължи на присъствието на гелоподобен слой от никелов хидроксид при модифицираните въглеродни влакна, който намалява проводимостта на повърхността, подтискайки растежа на кристалити върху вградените TiOx частици.

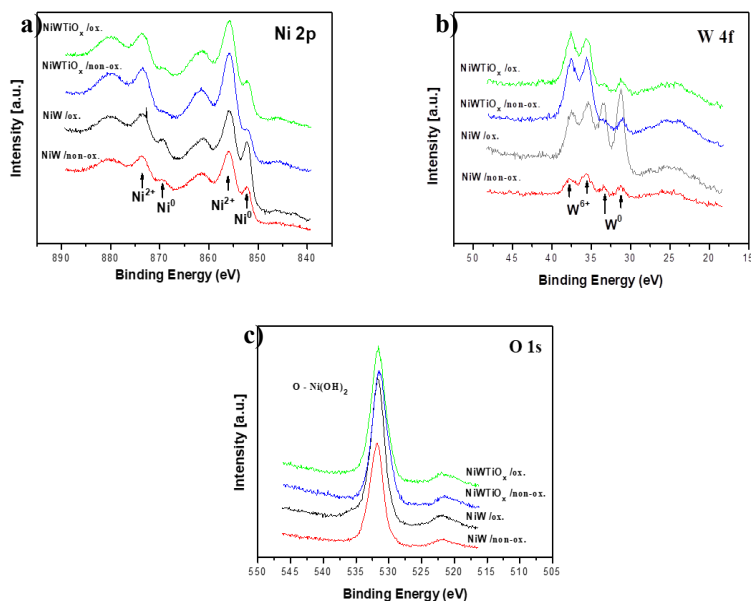
Структурата и фазовият състав бяха изследвани с XRD и XPS.



Фигура 32: XRD спектри на NiWTiOx: A) TiOx (Ebonex), B) върху окислени въглеродни влакна C) върху неокислени въглеродни влакна

Каталитично активният прах се състои от нестехиометрични титанови оксиди, като най-добре представените фази са Ti_4O_7 , Ti_6O_{11} и Ti_8O_{16} , преобладаваща е Ti_4O_7 . Сплав NiW кристализира в обемно центриран кубичен твърд разтвор с параметри на решетката $a = 0.3571$ nm за окислени въглеродни влакна и $a = 0.3568$ nm за неокислени въглеродни влакна. Количеството на вградени частици в покритията е приблизително еднакво, но предварителното окисление на подложката води до получаване на сплав с по-малък размер кристалити, около 9 nm, докато при неокислените въглеродни влакна той е около 13 nm.

На **фиг. 33** са представени химичните състояния на елементите Ni2p, O1s и Wf4 във филмите, отложени върху въглеродните влакна.

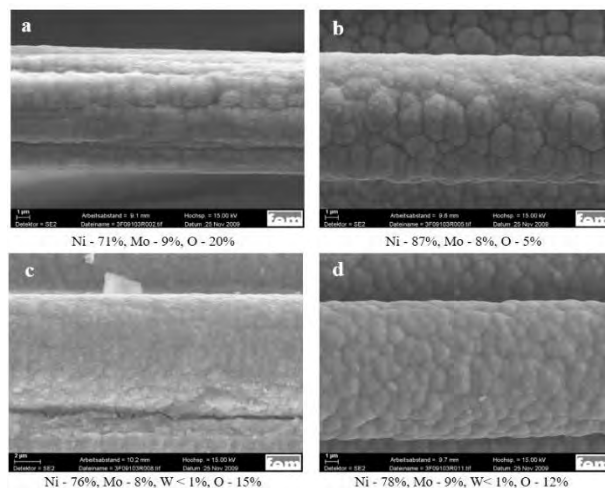


Фигура 33: XPS спектри на NiW и NiWTiOx покрития върху въглеродни влакна Ni2p, b) W4f и c) O1s

Спектрите на Ni2p (**фиг. 33a**) показват два типа състояния на никела: Ni²⁺ и Ni⁰. Енергията на свързване от 855.8 eV на пика на Ni²⁺ съответства на никел (II) в Ni(OH)₂. Волфрамот също показва две химични състояния (W⁶⁺ и W⁰). Трудно е да се определи какъв вид са волфрамовите съединения, тъй като стойностите на енергията на свързване на NiWO₄ (35.4 eV) и WO₃ (35.8 eV) са много близки до измерената стойност. Вероятно WO₃ се образува на повърхността на покритието, поради това че съединението NiWO₄ не се открива ясно в спектрите на Ni2p. Пикът на W⁰ е най-силно изразен при NiW слоя върху окислени въглеродни влакна, докато след вграждане на TiOx частици неговият интензитет намалява. Пикът при 531.7 eV, наблюдаван в спектрите на O1s (**фиг. 33 c**), е типичен за O(II) в Ni(OH)₂, което доказва наличието на този компонент върху повърхността на покритието, тъй като количеството кислород е значително по-високо за окислените въглеродни влакна в сравнение с неокислените влакна (регистрирани и от EDS).

V.3.1.2. Сплави NiMo и NiMoW

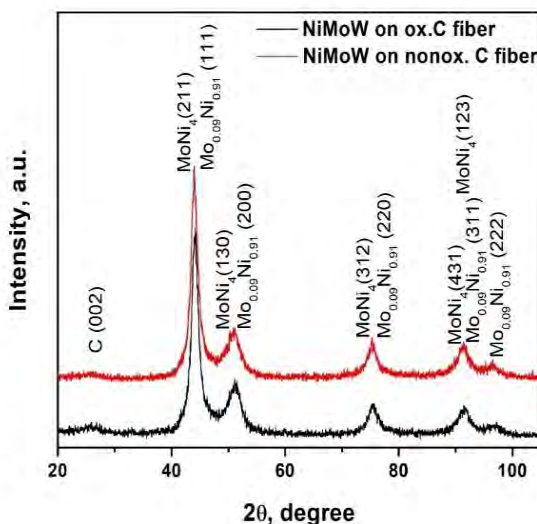
На **фиг. 34** са показани SEM микрофотографии и данните от EDS анализа, съответно за покритията от NiMo (a, b) и NiMoW (c, d) от алкален електролит при следните параметри на електролизния процес: E = -1200 mV и t = 10 min.



Фигура 34: Електронно микроскопски снимки на NiMo (a-окислени, b- неокислени) и NiMoW (c-окислени, d-неокислени) електрохимично отложени върху въглеродни влакна от алкален електролит

От снимките се вижда, че покритията имат глобуларен характер, който е по-ясно изразен при слоевете, получени върху неокислени въглеродни влакна. Размерът на глобулите при тях е около два пъти по-голям в сравнение с тези за модифицираните въглеродни влакна. При слоевете върху окислените влакна се наблюдава гелообразен филм (фиг. 34 а, с), подобно на покритията NiW и NiWTiOx, който предполагаме, че се дължи на формирането на повърхностни съединения на никела [20, 34]. За NiMoW покритията върху окислени влакна се наблюдава по-ситна глобуларна структура и по-високо съдържание на кислород, което вероятно се дължи на предварително окисление на подложката. Количеството Mo е приблизително еднакво във всички покрития. Включването на волфрам не зависи от обработката на подложката.

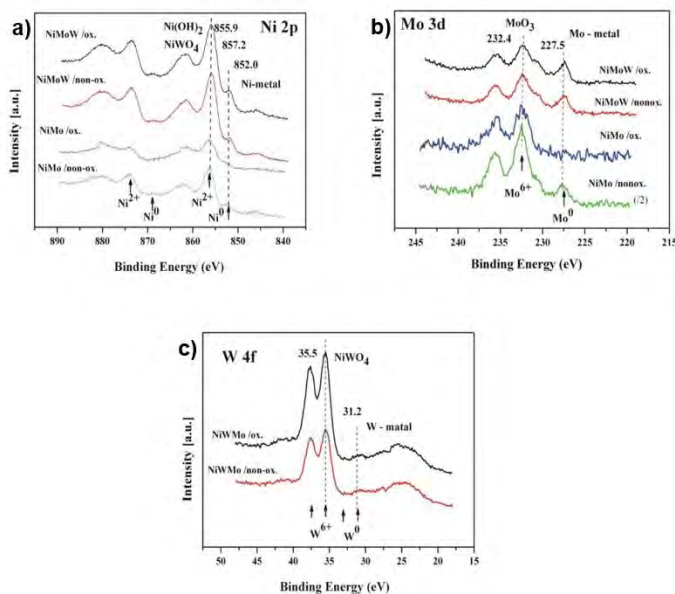
Структурата на NiMoW и NiMo слоевете беше анализирана чрез XRD метод.



Фигура 35: XRD анализ на *NiMo* и *NiMoW* сплавни покрития от алкален електролит върху окислени и неокислени въглеродни влакна

Резултатите показват наличието на две фази в покритието, както на окислените, така и на неокислените въглеродни влакна: интерметално съединение - MoNi_4 с размер на зърната 5.7 nm върху окислени въглеродни влакна и 6 nm върху неокислени въглеродни влакна и вторична фаза - твърд разтвор Ni-Mo с размер на зърната 9.5 nm за окислени и 11.5 nm за неокислени съответно. Това означава, че слоевете върху окислени въглеродни влакна се характеризират с по-развита повърхност от тези върху неокислени въглеродни влакна.

Химичното състояние на елементите Ni2p, Mo3d и W4f в слоевете, отложени върху въглеродните влакна, е представено на фиг. 36.



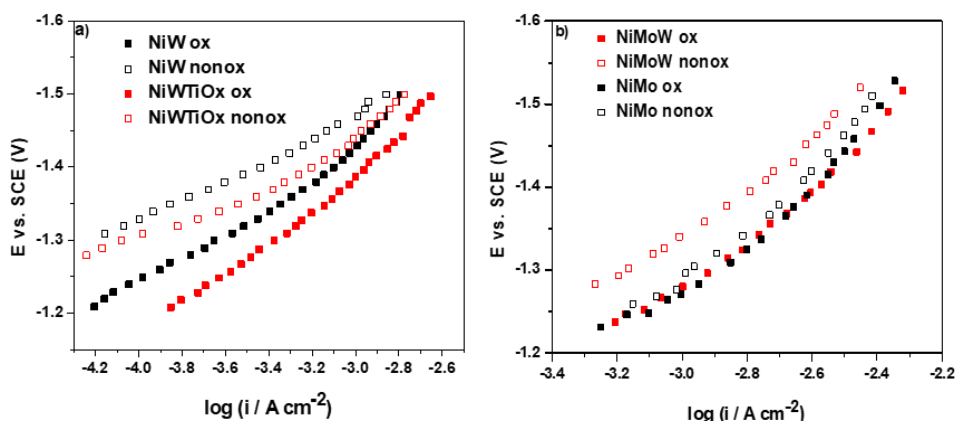
Фигура 36: XPS анализ на *NiMo* и *NiMoW* сплавни покрития от алкален електролит върху окислени и неокислени въглеродни влакна

В покритието NiMoW елементите Ni, Mo и W съществуват на повърхността в две състояния. За никела (фиг. 36а) това са Ni^{2+} и Ni^0 , а волфрама съществува като W^{6+} и W^0 (фиг. 36с). За системата NiMo, върху окислени влакна по-ясно изразени са пиковите Ni^{2+} и Mo^{6+} , докато Ni^0 и Mo^0 са пренебрежимо малки, съдейки по интензитета на пиковите (фиг. 36а и 36b).

V.3.2. Електрохимично охарактеризиране

За оценка на каталитичната активност по отношение на реакцията на отделяне на водород (HER) на получените върху въглеродни влакна сплавни и композитни материали бяха снети Steady-State поляризационни криви. Резултатите от изследванията, проведени в двете моделни среди (6M KOH и 0.5M H_2SO_4) са илюстрирани на фиг. 37 и фиг. 38 съответно.

Поляризационните зависимости, получени в алкална среда, са представени на фиг. 37.



Фигура 37: Поляризационни криви на покрития на база никел в 6M KOH NiW и NiWTiOx b) NiMo и NiMoW

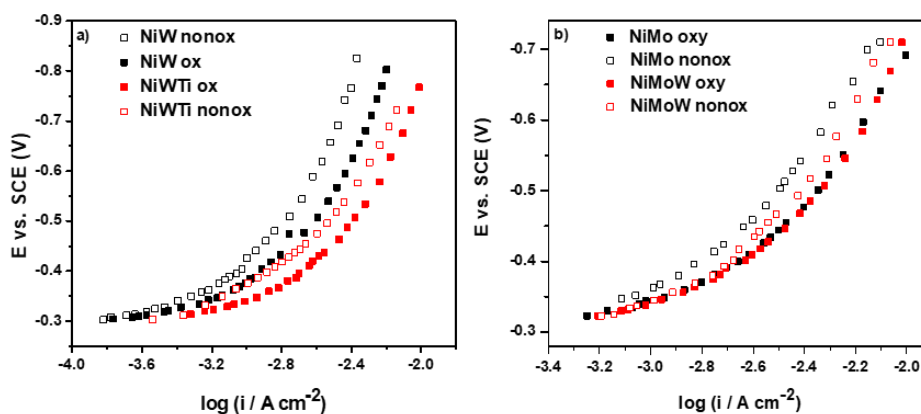
Важна характеристика за оценка на електрокаталитичната активност на даден материал е Тафеловият наклон. Неговото намаление е индикация за подобряване на каталитичната активност. В табл. 12 са представени данните от анализа на кривите от фиг. 37.

Таблица 12: Параметри, получени чрез анализ на поляризационни криви, представени на фиг. 37 (b_1 - при ниски потенциали, b_2 - при високи потенциали) и стойностите на реалната плътност на тока i , отчетена за потенциал $E = -1350 \text{ mV}$

Сплав, окислени	$i_{E=-1350 \text{ mV}}, \text{ A cm}^{-2}$	$b_1, \text{ mV dec}^{-1}$	$b_2, \text{ mV dec}^{-1}$	Сплав, неокислени	$i_{E=-1350 \text{ mV}}, \text{ A cm}^{-2}$	$b_1, \text{ mV dec}^{-1}$	$b_2, \text{ mV dec}^{-1}$
NiW	$4.5 \cdot 10^{-4}$	-159	-305	NiW	$1.4 \cdot 10^{-4}$	-130	-160
NiWTiOx	$7.2 \cdot 10^{-4}$	-200	-280	NiWTiOx	$2.8 \cdot 10^{-4}$	-115	-250
NiMo	$19 \cdot 10^{-4}$	-272	-520	NiMo	$11 \cdot 10^{-4}$	-281	-477
NiMoW	$18 \cdot 10^{-4}$	-220	-510	NiMoW	$17 \cdot 10^{-4}$	-254	-419

Промяната на Тафеловия наклон и в този случай може да се дължи на редица фактори. Освен промяна на механизма на реакцията, възможна причина е окислението на електродната повърхност, увеличение на омичния пад вследствие на отделяне водород в прикатодното пространство, блокиране на електрохимично активната повърхност от адсорбирани мехури водород и др.. При по-високи свръхнапрежения и токове, концентрационният и потенциалният градиенти са значителни, което води до увеличаване на наклона. Именно поради тези причини е трудно да се оцени какъв е механизма на отделяне на водород, както и електрокаталитичната активност от Тафеловия наклон. Очевидно независимо от състава на сплавите, покритията върху модифицираните подложки се характеризират с по-добра каталитична активност по отношение на HER спрямо неокислените (табл. 12).

Същите изследвания бяха проведени и в кисела среда, като получените резултати са представени на фиг. 38.



Фигура 38: Поляризационни криви на покрития на база никел в $0.5M H_2SO_4$: a) NiW и NiWTiOx b) NiMo и NiMoW

Резултатите от анализа на поляризационните криви (фиг. 38) на изследваните сплави и композити в $0.5M H_2SO_4$ са представени в табл. 13.

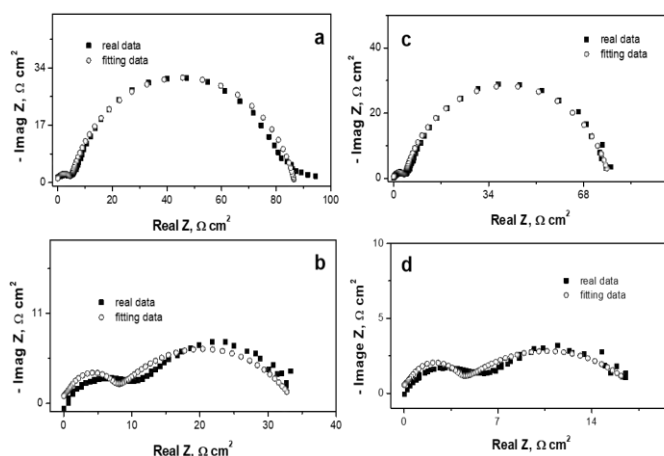
Таблица 13: Параметри, получени чрез анализ на поляризационни криви, представени на фиг. 38 (b_1 - при ниски потенциали, b_2 - при високи потенциали) и стойностите на реалната плътност на тока i , отчетена за потенциал $E = -550 mV$

Сплав, окислени	$i_{E=-550 mV}, A cm^{-2}$	$b_1, mV dec^{-1}$	$b_2, mV dec^{-1}$	Сплав, неокислени	$i_{E=-550 mV}, A cm^{-2}$	$b_1, mV dec^{-1}$	$b_2, mV dec^{-1}$
NiW	$3.1 \cdot 10^{-3}$	-130	-587	NiW	$2.1 \cdot 10^{-3}$	-127	-372
NiWTiOx	$5.1 \cdot 10^{-3}$	-129	-576	NiWTiOx	$3.9 \cdot 10^{-3}$	-199	-467
NiMo	$5.6 \cdot 10^{-3}$	-222	-551	NiMo	$4.0 \cdot 10^{-3}$	-223	-551
NiMoW	$5.8 \cdot 10^{-3}$	-178	-535	NiMoW	$5.0 \cdot 10^{-3}$	-159	-517

И тук ситуацията е сходна за параметрите, получени в алкална среда. Дори Тафеловите наклони се повишават още повече, което се отдава на значително по-бурното отделяне на водород в кисела среда.

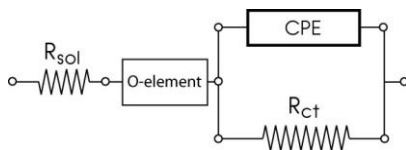
Както в алкална, така и в кисела среда, сплавите съдържащи Мо демонстрират по-добри електрокаталитични характеристики за реакцията на отделяне на водород спрямо по-богатите на W сплави и композити (NiW и NiWTiOx), независимо от състоянието на подложката. Възможна причина за това поведение е наличието на WO_3 на повърхността, регистрирано с XPS. Известно е, че тези съединения са с лоша проводимост и следователно ще затруднят електронния трансфер на повърхността.

Реакцията на отделяне на водород на сплавни и композитни покрития NiW и NiWTiOx е изследвана и чрез електрохимична импедансна спектроскопия [95]. Резултатите са представени на фиг. 39.



Фигура 39: Импедансни спектри на сплавни NiW и композитни NiWTiOx покрития върху въглеродни влакна (a, c) неокислени и (b, d) окислени въглеродни влакна

Като моделна среда беше използвана 0.5M H₂SO₄ и потенциал от -500 mV спрямо SCE, при който се осъществява реакцията на отделяне на водород. Използвана е следната еквивалентна схема, представена на **фиг. 40**.



Фигура 40: Еквивалентна схема използвана при тълкуване на резултатите от *фиг.39*

В този модел R_{sol} е съпротивлението на електролита, а R_{ct} е съпротивлението при пренос на заряд. R_{ct} е най-важният параметър в нашето изследване, тъй като е пряко свързан с каталитичната активност на съответните електроди (**табл.14**). Колкото по-ниско е съпротивлението на пренос на заряд, толкова по-висока е електрокаталитичната активност на материала.

Таблица 14: Стойности на R_{ct} на потенциостатично получени покрития върху въглеродни влакна ($E = -1200\text{ mV vs. SCE}$, $t = 10\text{ min.}, 150\text{ min}^{-1}$)

Покритие	Окислени въглеродни влакна $R_{ct} / \Omega\text{ cm}^2$	Неокислени въглеродни влакна $R_{ct} / \Omega\text{ cm}^2$
NiW	33.4	86.4
NiWTiOx	17.2	76.9

Изводи:

1. Електрохимично са отложени покрития от NiW, NiWTiOx, NiMo и NiMoW върху окислени и неокислени въглеродни влакна. Слоевете получени върху окислена подложка притежават по-развита повърхност поради формирането на гелообразен слой, потвърден от XPS и EDS анализите.
2. Установено е, че покритията върху окислените влакна се характеризират с по-добра електрокаталитична активност по отношение на HER спрямо неокислените, независимо от състава на сплавите.
3. Електрокаталитичната активност за реакцията на отделяне на водород на NiW и NiWTiOx покрития върху окислени и неокислени въглеродни влакна е изследвана чрез EIS. Най-добра електрокаталитична активност показват NiWTiOx върху окислени влакна.

VI. Приноси:

1. Електрохимично са получени сплавни и композитни материали на никелова основа с W, Mo, TiOx, върху различни подложки. Установена е зависимост на състава на покритията от параметрите на електролизния процес, като са подбрани оптималните условия за получаване на покрития с необходимите характеристики.

2. Изучена е електрокаталитичната активност на получените материали по отношение на реакцията на отделяне на водород (HER). Установено е, че всички покрития проявяват по-добри електрокаталитични отнасяния спрямо чистото никелово покритие. Сплавите, съдържащи молибден, показват най-добра електрокаталитична активност за HER в сравнение с останалите изследвани системи в алкална среда.

3. Проведени са задълбочени корозионни изследвания в две моделни среди, използвайки различни електрохимични методи. Установено е, че в кисела среда (0.5M H₂SO₄), най-добра корозионна устойчивост показват сплав NiW и композита NiWTiOx, което се дължи на образуването на стабилна волфраматна фаза (H_{0.33}O₃W и H₂O₄W) под формата на нишковидни кристали на повърхността. В алкална среда (6M KOH) всички изследвани покрития демонстрират значителна корозионна устойчивост. Наред с добрата каталитична активност в тази среда, те успешно биха могли да бъдат използвани като електроден материал за производство на водород.