

Увод

Изчерпването на енергийните ресурси на земята е един от основните проблеми на човечеството. За решаването на този проблем се възлагат големи надежди на водородната енергетика и свързаното с това производство на водород и неговото складиране. Енергийната плътност на водорода е 33.6kWh.kg^{-1} , т.е значително по-висока от тази на широко използваните традиционни горива като бензин, природен газ, пропан, бутан, етанол, метанол и др. Ето защо, той се смята за едно от обещаващите горива на 21 век и дори се определя като енергиен вектор на бъдещето.

Водородните технологии, включващи електролизно производство на водород, акумулиране, транспортиране и преобразуване на химическата енергия на водорода в електрическа в горивни елементи, са обект на интензивни научни изследвания. Прилагането на възобновяеми енергийни източници за производство на водород и последващото му използване в горивни елементи води до получаване на затворен, енергиен, екологично чист цикъл. „Зеленият” водороден цикъл нагледно илюстрира основните принципи и цели на водородната икономика. Електричество, получено от възобновяем енергиен източник се използва за разграждане на водатата чрез електролиза до водород и кислород. Отделеният водород се съхранява под различни форми (в съдове под налягане, в хидриди и др.) и се използва в горивен елемент, за генериране на електрическа енергия. Предимството на тази технология е, че като отпаден продукт се получава чиста вода, която се връща в природата.

През последните 10 години усилията на учените са съсредоточени както върху решаването на проблемите за съхранение на водорода, така и върху оптимизирането и усъвършенстването на водородните енергийни преобразуватели - водороден генератор-електролизьор и горивен елемент. Изискването към тях е да имат висока специфична енергия, респективно мощност, да са мобилни, да имат нисък саморазряд, относително ниска цена и висока ефективност. В тази връзка усилено се разработват нов тип ПЕМ електролизьори. В тях електролитът е заменен с полимер електропроводяща мембрана, което ги прави компактни и лесно преносими. Използването на електроди от Pt и Pd в тези водородни генератори силно оскъпява процеса на електролизно разлагане на водата. Това налага създаването на нови каталитични електродни материали, несъдържащи благородни метали. Изискването към тях е да притежават висока проводимост, силно развита специфична повърхност и ниско свръхнапрежение спрямо реакцията на отделянето на водород и кислород. Основен претендент за такъв

електрокаталитичен материал е никелът и неговите сплави. Електрохимичното получаване на сплавни никелови покрития има редица предимства като бърз и евтин синтез както и възможност за вариране на състава на сплавите в широки граници в зависимост от състава на електролитите и условията на получаване.

В ИФХ има традиции и натрупан опит по електрохимично отлагане на никелови сплавни системи. Това е предпоставка за развитие на изследвания върху получаване на сплави на основата на метали от групата на желязото, които да притежават добри електрокаталитични свойства по отношение на водородната и кислородна реакции при електролиза на водата.

Глава I. Теоретична част

1. Основните закономерности при съвместно отлагане на металите в сплав.

В тази точка са описани електродни потенциали на сплавите, кинетика на електролизно отлагане на сплави, условия за съвместно отлагане на метали в сплав.

2. Механизъм на електродните реакции при електролиза на вода: Катодно отделяне на водород и анодно отделяне на кислород.

3. Приложение на електрохимично отложени сплави като електродни материали-състояние на проблема.

От направения анализ на състояние на проблема, може да се направи извода, че сплавите на преходните метали от подгрупата на желязото се характеризират с по-добра електрокаталитична способност в сравнение с чистите метали. Досега използваните материали се базират на двукомпонентни или трикомпонентни никелови сплави (предимно с Mo, W, Fe и Co), които показват по-добро електрокаталитично поведение в сравнение с чистия Ni. От друга страна съотлагането на фосфор в покритията води до изглаждане на повърхностната морфология или до получаването на чисто аморфни структури с големина на зърната по малки от 8 nm. По този начин се получава реална каталитична повърхност много по-голяма от геометричната. Предполага се, че увеличаване брой компоненти в сплавта, ще подобри синергизма между тях, т.е. ще подобри каталитичните характеристики. Известно е, че комбинирането на елементи от лявата страна на преходната серия, които имат незапълнени вакантни d-орбитали (*hypo-d-electron metals*) с метали от дясната страна на преходната серия, имащи запълнени вътрешно сдвоени d-орбитали (*hyper-d-electron metals*), води до междуелектронни взаимодействия и изменение на свързващата енергия на получените съединения. Следствие на това се подобрява кинетиката на електронния

трансфер и от там се повишена ефективността и стабилността на катализатора. Типични представители на *hyper-d* елементи са Ni, Co, Fe, а на *hypo-d* елементи - Zr, Mo, W и Re.

4. Цел и задачи на дисертационния труд

Направеният преглед на специализираната литература и анализ на състоянието на научните изследвания и технологичните решения в областта на получаване на каталитични системи, определиха целта на настоящия дисертационен труд:

Електрохимично получаване и охарактеризиране на многокомпонентни сплавни покрития на основа на металите от желязната група като потенциален каталитичен материал в алтернативни източници на енергия.

За реализиране на основната цел е необходимо решаване на следните задачи:

- Получаване на многокомпонентни сплавни покрития на основа на металите от желязната група с Mo, W и P.
- Изследване влиянието на параметрите на електролизния процес върху състава на получените покрития.
- Охарактеризиране на получените състави посредством различни методи за анализ: SEM, EDS, XRD, XPS, XRF.
- Изследване на каталитичния ефект по отношение на реакцията на отделяне на водород и кислород чрез електрохимични методи - селекция на най-добрите катализатори.
- Получаване на островни структури върху въглеродни носители и приложението им като каталитични електроди.

Глава II. Експериментална техника и методи

В главата са описани основните методи на изследване използвани в тази дисертация, а именно

- 1. Циклична волтамперометрия (CVA)**
- 2. Поляризационни галваностатични криви**
- 3. Импулсно електрохимично отлагане**
- 4. Електрохимична импедансна спектроскопия**
- 5. Сканираща електронна микроскопия (SEM) и енергийно-дисперсионна спектроскопия (EDS)**
- 6. Енергийно-дисперсионна спектроскопия (EDS)**
- 7. Рентгено-флуоресцентен анализ (XRF)**

8. Рентгено-структурен анализ (XRD)

9. Фотоелектронна спектроскопия (XPS)

Глава III. Екпериментални резултати и обсъждане

1. Изследвани системи:

Изследвани бяха следните сплави от групата на желязо

NiFe

NiFeP

NiFeCoP

NiFeCoMo

NiFeCoMoP

NiFeCoW

NiFeCoWP

2. Избор на електролити и условия на отлагане.

За реализирането на поставените по-горе цели, необходим етап бе получаването и изучаването на аморфни галванични сплави с различни състави на основата на металите от подгрупата на желязото (Fe, Ni, Co). Като аморфизатор бе използван фосфор, който също се включва в сплавта. Базирайки се на литературни данни бяха избрани 6 различни електролита за отлагане, от които бяха получени аморфни сплави съдържащи Ni-Fe-P, Ni-Fe-Co-P, Ni-Co-P в различни съотношения. В таблица 1 са показани съставите на шест електролита. Всички те съдържат различни количества соли на основните метали, комплексобразователи - глицин и β -аланин (основната им роля е свързването на желязото в разтворим комплекс), натриев хипофосфит и хипофосфорна киселина. Последните осигуряват включването на аморфизатора фосфор в сплавта както и буфериране на електролита за отлагане. Условията на електроотлагане бяха: pH=3, $i=100 \text{ mA/cm}^2$ и при $T=50^\circ\text{C}$. Тези добавки и параметри на електролизния процес позволяват да се получат покрития с достатъчно количество включен фосфор за да бъдат аморфни, при това те са компактни и с добър външен вид (блестящи и полублестящи).

Отлагането се извършваше в стъклена елктрохимична клетка (с обем 400 ml) с две отделения при циркулация на разтвора. Изпозвани бяха никелови аноди.

Таблица. 1. Състав на електролитите.

	Състав на електролитите в [g/l]					
	I	II	III	IV	V	VI
FeSO ₄ .7H ₂ O	30	30	-	100	100	-
NiSO ₄ .7H ₂ O	40	-	40	40	-	40
NiCl ₂ .6H ₂ O	40	40	40	40	40	40

CoSO ₄ .7H ₂ O	-	40	50	-	40	100
глицин	26	26	26	26	26	26
β-аланин	26	26	26	26	26	26
NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O	4	4	4	4	4	4
H ₃ PO ₂	11 ml/l	11 ml/l	11 ml/l	11 ml/l	11 ml/l	11 ml/l

В таблица 2 са представени съставите на сплавните слоеве получени от електролитите дадени в таблица 1. Резултатите са получени чрез EDS анализ.

Добивът по ток варира в граници от 45 до 65%. Най-общо той зависи от количеството на желязото в електролита и е най-нисък за сплавите, съдържащи Ni-Fe-P.

Установено е, че при електролитните аморфни сплави като гаранция за получаването им може да служи процента на включения в сплавта аморфизатор, в случая фосфора. Над 12 ат.% обикновено се получават аморфни сплави. Както се вижда от таблицата всички получени от нас образци съдържат по-висок процент фосфор. Независимо от това в случая ние проведохме и рентгеноструктурно изследване с рентгенов апарат Philips. Получените дифрактограми показват, че образците са рентгеново аморфни.

Таблица 2. Състав на сплавите, получени от електролитите, представени в табл.1.

Ел-т	Състав на сплавите в атомни проценти, [at.%]				Състав на сплавите в тегловни проценти, [wt. %]				Добив по ток, [%]
	Fe	Ni	P	Co	Fe	Ni	P	Co	
I	22.9	57.3	19.8	-	24.3	63.9	11.6	-	45.3
II	14.5	14.2	16.8	54.6	15.1	15.4	9.7	59.8	46.7
III	-	24.5	14.7	55.7	-	27.3	8.3	64.4	58.2
IV	60.1	24.0	15.9	-	63.9	26.8	9.3	-	49.4
V	37.7	19.6	13.5	29.3	39.2	21.3	7.7	32.0	65.0
VI	-	12.3	12.6	75.7	-	13.0	7.0	79.9	63.6

По-нататъшните изследвания се концентрираха върху изучаване постепенното добавяне на кобалт към електролит I от таблица 1, съдържащ само соли на никела, желязото и фосфора върху състава и структурата на получените сплавни покрития от една страна, а от друга и постепенното добавяне на желязо към електролит III таблица 1, състоящ се от соли на никела, кобалта и фосфора. Резултатите показват, че количеството на фосфора не зависи от количеството на CoSO₄.7H₂O. Co се включва в покритието основно за сметка на Ni, а съдържанието на Fe в слоевете слабо се влияе от количеството на CoSO₄.7H₂O в

разтвора. Добивът по ток и количеството на фосфора в слафта не зависят от изменението на $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в разтвора. Fe се включва в покритията за сметка на Ni.

Бяха получени сплавни покрития от електролит III (таб.1) и електролит III +20 g/l $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при различни плътности на тока – 50, 80 и 100 mA/cm². От анализа на съставите им (в атомни и тегловни проценти), се вижда, че при ниски плътности на тока фосфора в покритието е в по-голямо количество. С повишаване на катодната плътност на тока процентът на фосфора в сплавта намалява, а този на желязото се увеличава. Никелът и кобалтът слабо се влияят от изменението на приложената плътност на тока. С увеличаване на плътността на тока добивът по ток рязко нараства.

3. Изследване ролята на органичните комплексообразуватели и аморфизатора върху процесите на електроотлагане на Ni и Fe.

Поради сложността на изучаваната от нас система започнахме с електроотлагане само на Ni в присъствие само на бета-аланин, глицин, фосфорни съединения по отделно и в комбинация. След това, прилагайки същия подход преминахме към изследване на сплави NiFe, NiFeP и NiFeCoP. За горния тип изследвания беше използвана методиката на CVA криви. При тези изследвания се използват разтвори, съдържащи различни количества на основните соли. За да се сравняват получените от тях CVA криви, е необходимо те да имат една и съща йонна сила. Това се постига чрез добавяне на необходимото количество MgSO_4 , така че разтворите да имат йонна сила равна на най-концентрирания разтвор (таб.3 ел-т 2). Условиата на отлагане бяха: pH-3 и температура - 50° C.

3.1. Електродни процеси при отлагане и разтваряне на Ni и NiP.

Таблица 6. Състав на електролити за отлагане на Ni и NiP.

No	Състав
1.	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 40 g/l; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 40 g/l ; $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 4 g/l; H_3PO_2 – 11 мл/л ; MgSO_4
2.	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 40 g/l ; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 40 g/l ; глицин – 26 g/l ; MgSO_4
3.	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 40 g/l ; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 40 g/l ; β аланин – 26 г/л ; MgSO_4
4.	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 40 g/l; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 40 g/l ; глицин – 26 g/l ; β аланин – 26 g/l ;
5.	No 1 + глицин – 26 g/l
6.	No 1 + β аланин – 26 g/l
7.	No 1 + глицин – 26 g/l + β аланин – 26 g/l ;

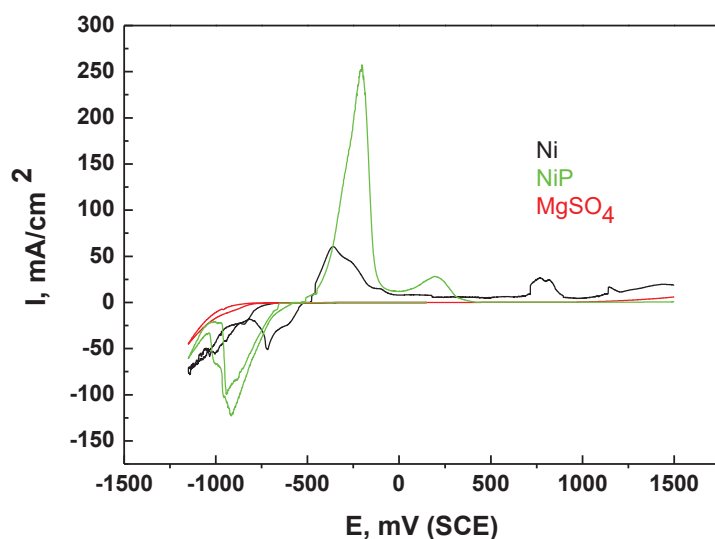
Таблица 7. Изменение на добива по ток и съдържанието на Р за покрития от Ni и NiP получени от различни електролити (табл.6) в зависимост от катодната плътност на тока при 50°C рН 3.

No ел-т	Вид покритие	i, mA/cm ²					
		10	20	30	40	50	100
		P at. %					
1.	NiP	11,7	9,7	9,1	7,5	7,5	-
5.	NiP (глицин)			16,2		14,3	12,6
6.	NiP (β аланин)			17,7		15,7	15,1
7.	NiP (β аланин + глицин)			18,7		17,6	16,2
		добив по ток					
1.	NiP	100	100	100	100	97	
2.	Ni (глицин)			86		88	95
5.	NiP (глицин)			65		78	85
3.	Ni (β аланин)			48		53	68
6.	NiP (β аланин)			61		72	83
4.	Ni (глицин + β аланин)			42		44	55
7.	NiP (глицин + β аланин)			38		52	71

От Таблица 7 става ясно, че дори при отлагане на чист NiP в отсъствие на комплексообразувател, количествата на включения Р в покритията не е достатъчен за тяхното аморфизиране. Освен това покритията се напукват и не могат да бъдат получени при i над 5 A/dm².

CVA кривите, снети от електролит, съдържащ само никелови соли показват, че катодния процес започва при потенциали около -0.51 V. В присъствие на фосфорсъдържащи съединения този процес се поляризира с около 0.06 V. От CVA кривите (фиг.2) се вижда, че отлагането на NiP се извършва с по-висока скорост – катодните максимуми стигат до по-високи плътности на тока и са изместени в положителна посока. Анодната част има очевидно по-голяма площ, т.е. в избраната област от потенциали се отлага по-голямо количество NiP, в сравнение с чистия Ni. В анодната част на кривите, съдържащи и Ni и P се регистрира един пик при +200 mV. Може да се предположи, че това е фаза NiP с по-високо съдържание на фосфор (таб.7), отложена в началото на кривата при по-ниски плътности на тока. От CVA кривата на фоновия електролит се вижда, че отделянето на водород започва при потенциали около -800 mV, което обяснява високия почти 100 %-ен добив по ток при отлагането на NiP покрития (таб.7). Трябва да се отбележи, че при галваностатично отлагане на Ni и NiP от същите разтвори в отсъствие на добавки се получават некачествени покрития. Слоеве са блестящи, но много напукани и при $i > 5$ A/dm² се получават “прегари” и

покритията се отделят от подложката. Слоеве отложени до 5 A/dm^2 нямат достатъчно количество фосфор за да бъдат аморфни.

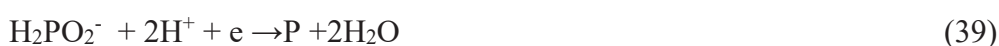


Фиг. 2. CVA криви на Ni и NiP, 1 mV/sec

Добавянето на глицин и β -аланин, както по отделно, така и заедно позволява електроотлагането да се извършва дори при плътности на тока от 10 A/dm^2 без разбъркване. При това се получават гладки, хомогенни и с добро сцепление покрития. От CVA кривите на фигура 3 се вижда, че β -аланина по-силно поляризира катодния процес при отлагане на Ni, в сравнение с глицина. Сравнението на анодните части на двете криви показва по голямо количество отложено покритие в присъствие на глицин. Този факт съответства и на резултатите от галваностатичните изследвания – добивът по ток на никела в присъствие на β -аланин е доста по-нисък от този в присъствие на глицин (таб.7). Това еднозначно показва, че никела от комплексите с β -аланина се отлага по-затруднено в сравнение с комплексите му с глицин. От тук се определя и разликата на дела на реакцията на отделяне на водород в катодния процес в присъствие на различните комплексообразуватели. От друга страна е известно, че различните добавки в електролитите могат частично да се адсорбират върху електродната повърхност и по този начин могат да влияят върху електродните процеси. CVA кривите, получени от фонов електролит с различни добавки показват, че присъствието на фосфоросъдържащи съединения силно инхибират катодния процес (фиг.5). Тук очакваме това да бъде само редукцията на водородни йони. От двата комплексообразувателя по-силно поляризиращо действие спрямо реакцията на

отделяне на водород има глицина (фиг.4). По тази логика би трябвало CVA кривата, получена от фонов електролит в присъствие и на фосфор и двата комплексообразувателя да заема междинно положение между кривите получени в присъствие на отделните добавки. Това до известна степен е така, но само в най-началните участъци на катодните криви. Още повече, че катодния максимум и площ на тази крива са най-високи. Това би трябвало да определя и най-нисък добив по ток за покритията NiP в присъствие на β -аланин и глицин. От Таблица 7 се вижда, че това е така, но добавянето на фосфор в никелов електролит, който съдържа само β -аланин води до нарастване на добива по ток. При наличие само на глицин в разтворите действието на фосфора е обратно. От казаното до тук може да се обобщи, че фосфоросъдържащите съединения силно инхибират реакцията на отделяне на водород. Те вероятно предотвратяват бързото алкализирание на разтворите в прикатодния слой и позволяват да се отлагат никелови покрития с висок добив по ток в отсъствие на други добавки и при високи плътности на тока. Глицина има подобно на фосфора действие върху реакцията на редукция на H^+ , но по слабо изразено. β -аланина поради по-силното си комплексообразуващото действие поляризира по-силно отделянето на никела, в сравнение с глицина (фиг.3), което определя по-ниските добиви по ток в присъствие на β -аланин (виж.таб.7).

В отсъствие на комплексообразуватели съдържанието на фосфор в покритията NiP не достигат до 12 at% и намаляват с увеличаване на плътността на тока до 5 A/dm². Вграждането на P в никелови слоеве може да протича по 2 механизма – директен:

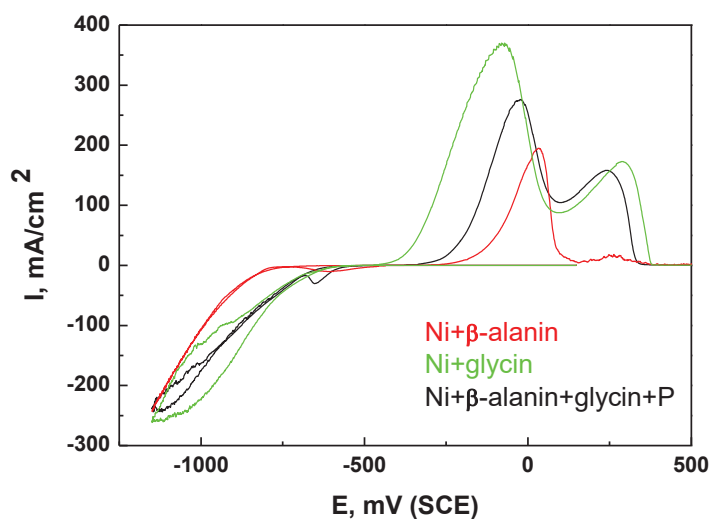


и индиректен: \rightarrow

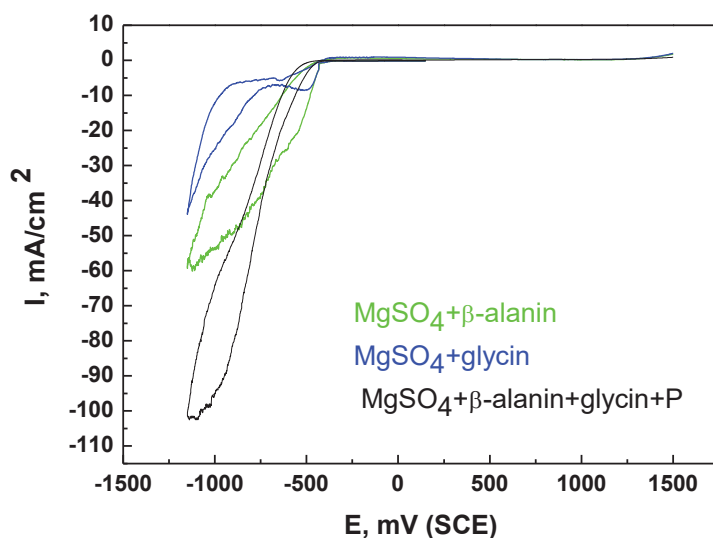


M. Saitou и сътрудници доказват, че когато количеството на P в Ni покрития намалява с увеличаване на катодната плътност на тока, а скоростта на нарастване на слоевете нараства фосфора се съотлага по индиректния механизъм. От Таблица 7 се вижда, че при отлагане на на NiP покрития само в присъствие на натриев хипофосфит и хипофосфорна киселина, количеството на вградения P намалява от 11.7% до 7.5 % при 5 A/dm². Следователно може да се направи извода, че редукцията на фосфора се извършва по индиректния механизъм. Както беше отбелязано по-горе, присъствието на

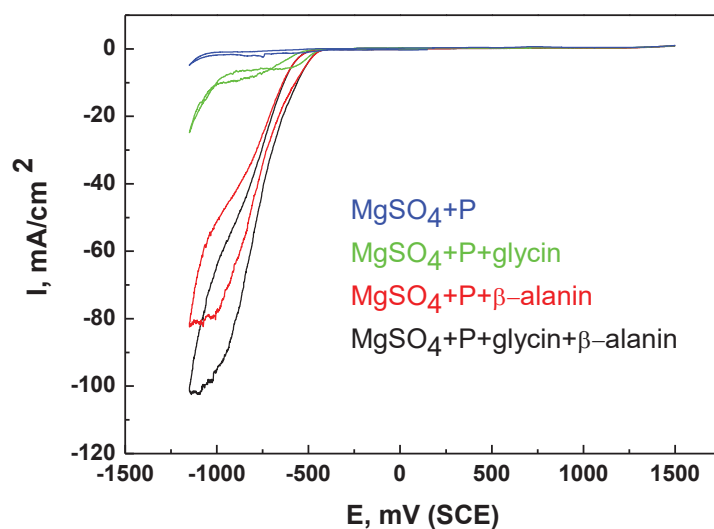
глицин и β -аланин (заедно и по отделно) позволява процеса на електроотлагане да се провежда при плътности на тока дори 10 A/dm^2 , при това да се получават качествени покрития. Едновременното присъствие на глицин и β -аланин в разтворите осигурява най-високо съдържание на фосфор в слоевете – 18.7% при 3 A/dm^2 , като то намалява до 16.7% при 10 A/dm^2 . Това може да се обясни с допълнителното буфериращо действие на двата комплексобразувателя, като то е по-силно изразено при β -аланина. В присъствие на P и β -аланин количеството на съотложен фосфор е по-високо, в сравнение с това в покрития получени от електролити съдържащи само глицин.



Фиг. 3. CVA кривите в електролит съдържащ никелови йони и добавки, 10 mV/sec



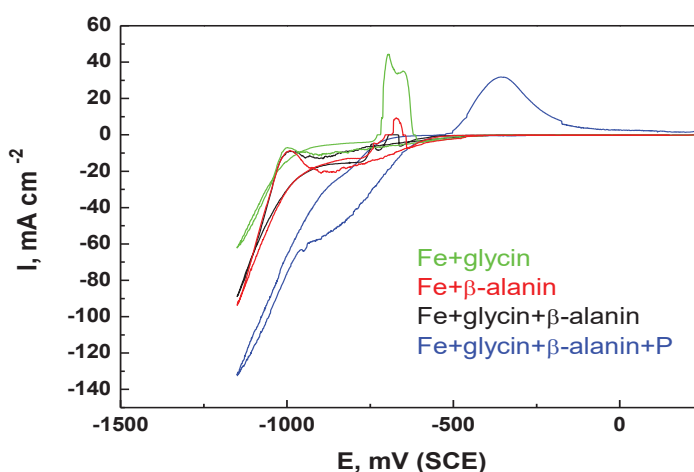
Фиг. 4. CVA криви във фонов електролит, 10 mV/sec



Фиг. 5. CVA криви във фонов електролит в присъствие на фосфор, 10 mV/sec

3.2. Електродни процеси при отлагане и разтваряне на Fe и FeP.

Методът на CVA кривите е използван за да проследи влиянието на различните добавки върху процесите на отлагане и разтваряне на желязото. От фигура 6 се вижда, че присъствието на фосфор заедно с β-аланина и глицина силно деполяризира катодния процес. Анодния пик е изместен към по-положителни потенциали в сравнение с пиковите получени в присъствие на β-аланина и глицина по отделно и заедно. Това може да се свърже с включването на фосфора в желязните покрития.



Фиг. 6 CVA кривите в електролит съдържащ желязни йони и добавки, 1 mV/sec

4. NiFeCo(P) сплави.

4.1. Електрохимично получаване и състав на NiFeCo и NiFeCoP сплави

Сплавите NiFeCo и NiFeCoP са електроотложени върху медни пластинки с площ 2 и 4 cm² предварително полирани с хромна паста на полир-шайба. Тази процедура осигурява грапавост под 0,6 μm на подложката. Медните пластини бяха обезмаслявани и ецвани в разтвор на HCl 1:1. Използвани бяха два електролита за получаването на NiFeCo и NiFeCoP сплави съответно **I** и **II**. Електролит **I** съдържа NiSO₄·7H₂O – 40 g/l; NiCl₂·6H₂O- 40 g/l; CoSO₄·5H₂O – 3,2 g/l; FeSO₄·7 H₂O – 8 g/l; Glycine - 24 g/l и β-alanine – 24 g/l. а за електролит **II**: NiSO₄·7H₂O – 40 g/l; NiCl₂·6H₂O- 40 g/l; CoSO₄·5H₂O – 5 g/l; FeSO₄·7 H₂O – 30 g/l; Glycine - 26g/l; β-alanine–26 g/l; H₃PO₂ 50 % acid и NaH₂PO₂·H₂O с общо съдържание на фосфор 4.4 g/l. Използвани бяха никелови аноди за електроотлагането на сплавите при плътности на тока 3, 5 и 10 A/dm² и работната температура 50 C°. За сравнение бе отложен слой от чист никел.

Електрохимично са получени сплави на основа никел с **Fe**, **Co**, и **P** при различни плътности на тока от електролити I и II. Елементния състав на сплавите, (определен от XRF и EDX) е представен в таблица 8.

Таблица 8. Състав на сплави NiFeCo и NiFeCoP.

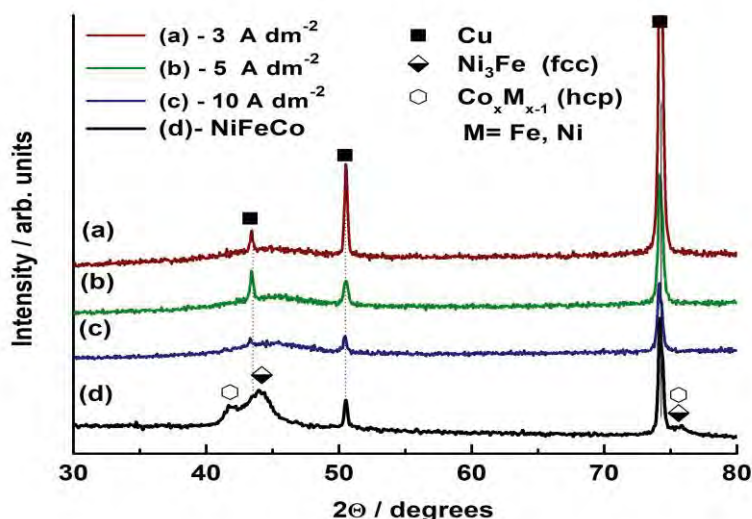
Плътност На тока	от електролит I			от електролит II			
	Ni wt %	Co wt %	Fe wt %	Ni wt %	Co wt %	Fe wt %	P wt %
3 A dm ⁻²	53	16	31	76	9	2	13
5 A dm ⁻²	51	15	34	67	13	9	11
10 A dm ²	53	14	33	56	13	21	10

Резултатите показват, че състава на сплавните покрития получени от електролит I не зависи съществено от плътността на тока. Покритията получени при плътности на тока над 3 A/dm² са напукани и с лоша адхезия към подложката. Това най-вероятно се дължи на високите вътрешни напрежения вследствие включването на водород при високите плътности на тока. Поради тази причина в последващото изложение на резултатите се коментира само системата NiFeCo, електроотложена при плътност на тока 3 A/dm². Количествата на включен фосфор в сплавите получени от електролит II намалява с нарастване на катодната плътност на тока. Такава зависимост се наблюдава и за процентите отложен никел. Увеличаването на плътността на тока води до

слабо нараства с увеличаването на плътността на тока до 5 A/dm^2 , след което не се променя. SEM изображенията на електроотложените сплави са показани на фиг.7. При увеличения $5000\times$ се наблюдава типично глобуларна морфология характерна за сплавите на никела. Отложените покрития в присъствие на фосфор (фиг.7.b,c,d) са силно напукани. За системите NiFeCo при високите увеличения ($100\ 000\times$) се наблюдава вретеновидна повърхностна структура (фиг.7e). Увеличението на плътността на тока при получаване на сплавите NiFeCoP води до намаляване размера на повърхностните частици. (фиг.7f,g,h).

4.2. Рентгено-структурен анализ (XRD) на NiFeCo и NiFeCoP сплави

XRD анализа показва, че покритията NiFeCoP отложени и при трите плътности на тока са аморфни, докато NiFeCo са кристални (фиг.8.). При последните са регистрирани две фази $\text{Co}_x\text{M}_{1-x}$ - hcp (хексагонална с плътна опаковка) ($M=\text{Ni, Fe}$) и Ni-Fe-Co - fcc (кубична стреноцентрирана) сплав или Ni_3Fe (fcc) с размер на кристалитите съответно 6 и 4 nm. С рентгеновата дифракция не може да се направи фазова идентификация на NiFeCoP слоевете, поради аморфната им структура. За да се определи взаимодействието на P с компонентите в покритията, те бяха отгряти в инертна среда при температура 550°C . Температурата на кристализация бе установена с Perkin Elmer Diamond TG/DTA анализ. XRD спектрите на отгрятите образци са представени на фиг.9.



Фиг.8. XRD спектри на NiFeCoP сплави електроотложени при: (a) при 3 A dm^{-2} , (b) при 5 A dm^{-2} , (c) при 10 A dm^{-2} и (d) NiFeCo .

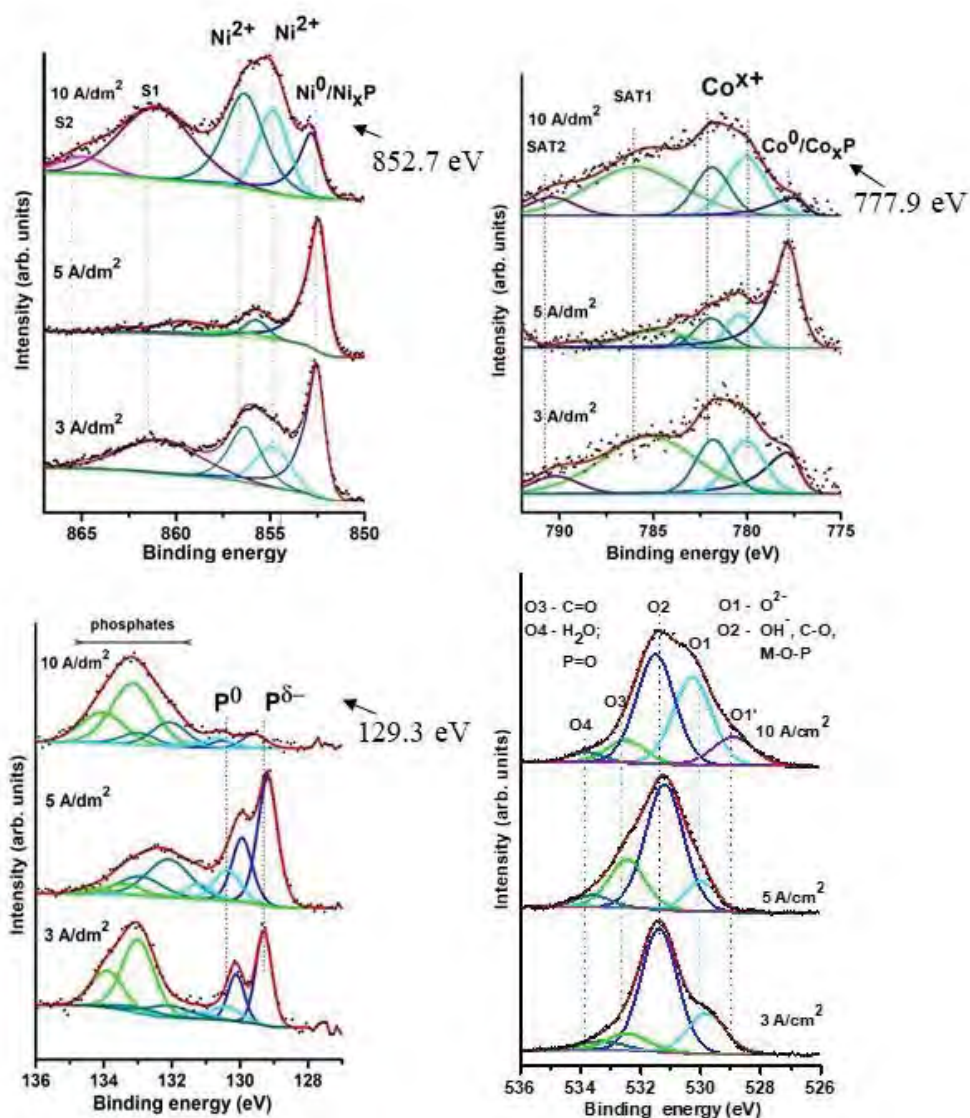
При отгрятите образци са регистрирани фазите Ni_3P , $FeNi_2P$ (фиг.9). От построената зависимост на фигура 9 се вижда, че с увеличаване на количеството желязо се потиска образуването на Ni_3P , като на негово място кристализира $FeNi_2P$ съединение със същата структура, в което част от никела е заменен с желязо. Тенденцията е проследена по промяна на параметрите на елементарните клетки. От направения анализ също така се вижда, че при съизмерими количества на кобалт в трите проби, присъствието на желязо предизвиква неговата кристализация като отделна фаза, съответно fcc богата на Fe (фиг.9c) и hcp богата на Co (фиг.9a). При малки съдържания на желязо в пробите кобалта остава аморфен и/или включен в твърдия разтвор образуван на базата на Ni_3P . Трябва да се отбележи, че гореописаните фази могат да се получават в следствие от процеса на отгряване на рентгено аморфните NiFeCoP сплави. Hentschel et al. [82] са регистрирали също Ni_3P фазата след отгряване при температура $417^\circ C$ на NiP_x филми. Според тях фосфорът в аморфната фаза е концентриран в границите около нанокристален Ni. Възможно е при рентгеновоаморфните NiFeCoP сплави да се наблюдава същия механизъм. За изясняване на наличието на NiP_x в NiFeCoP сплави бе проведен XPS анализ.

4.3. Фотоелектронна спектроскопия (XPS) на NiFeCoP сплави

За охарактеризиране на валентните състояния на елементите и възможните съединения в аморфните NiFeCoP сплави бе използван XPS метод. Така например от позициите на $P2p_{3/2}$ може да се разбере дали се формира фосфид и/или фосфат. Енергията на свързване (bindingenergy (BE)) на P $2p_{3/2}$ електрона чист фосфор е 130.2 eV, за метални фосфиди е под 130 eV [83], а енергиите на свързване над 132 eV се дължат на формирането на фосфати. На фигура 10 са представени детайлните фотоелектронни спектри на $Ni2p_{3/2}$, $Co2p_{3/2}$ и P2p (high resolution photoelectron spectra). $Fe2p$ не е представен поради припокриването му с Оже линията CoLMM при Al лъчение.

Спектрите са анализирани и разложени на съответните компоненти въз основа на базата данни на NIST [83], както и на работите [84-90]. BE на първите компоненти на $Ni2p_{3/2}$ (852.7 eV), $Co2p_{3/2}$ (777.9), отговарят съответно, както на металните фази (M^0), така и на фосфидите [90,92]. Анализът на пиковите и сателитната структура показва и наличието на оксиди от втора валентност. Наличието на фосфати се доказва от широкия пик над 132 eV във P2p фотоелектронния спектър. Загатнатия пик при около 130.3 eV показва, че има и малко количество фосфор, който не е свързан с метал или кислород (pure phosphorous). $P2p_{3/2}BE=129.3eV$, определена от първия дублет на фосфора, е доказателство за формирането на ковалентна връзка между M-P [91] ($M=Ni$,

Co). Кислородния пик (фиг. 10) е разложен на 4 компоненти, показващи различните кислородни връзки ($O1 \leq 530 \text{ eV}$ - $MO (O^{2-})$, $O2=531.5 \text{ eV}$ - OH^- , $M-O-P$, $O3 \approx 532.5 \text{ eV}$ $C=O$, H_2O , $O4 > 533 \text{ eV}$ - $P=O$,) Резултатите от XPS анализите показват наличието на MP_x ($M=Ni, Co$).

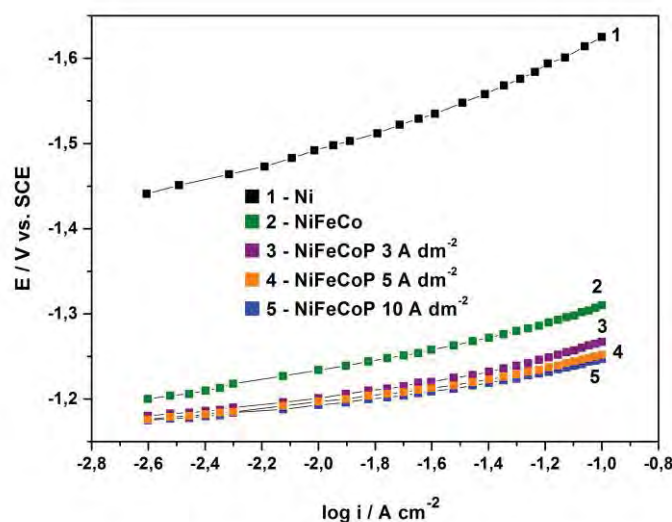


Фиг. 10. XPS спектри на електроотложени NiFeCoP сплави при 3, 5 и 10 $A \text{ dm}^{-2}$: а) Ni $2p_{3/2}$; б) Co $2p_{3/2}$; в) P $2p_{3/2}$; г) O1s.

4.4. Галваностатични поляризационни криви за реакцията на отделяне на водород (РОВ)

Като критерий за каталитичната активност на даден материал за реакцията на отделянето на водород може да бъде потенциала, при който протича тази реакция за определена плътност на тока. Сравнявайки различните електродни материали, по-

положителните потенциали за РОВ при еднакъв ток определят по-добрата каталитична активност. От резултатите на поляризационните галваностатични криви (фиг. 11) се вижда, че най-отрицателни потенциали за РОВ при всички изследвани плътности на тока показва никеловия електрод. Съотлагането на никела с Fe и Co (NiFeCo сплав) драстично измества потенциалите на водородната реакция в положителна посока, което кореспондира с нарастване на каталитичните свойства. Например при плътност на тока -100 mA cm^{-2} това изместване е с 315 mV в сравнение с чистия никел.



Фиг.11. Поляризационни криви в 6 М КОН на Ni - крива1, NiFeCo - крива 2 и NiFeCoP електротложени: при 3 A dm^{-2} - крива 3; при 5 A dm^{-2} - крива 4 ; при 10 A dm^{-2} - крива 5

Подобна зависимост са установили Solmaz et al. [93] Според тях активността на РОВ нараства с наличието и увеличаване на съдържанието на желязото в NiFe сплави. Причината за този факт те отдават на синергизма между Ni и Fe. Дори малки количества Fe в NiFeP сплави (1wt.% Fe) понижават свръхнапрежението на HER с приблизително 200 mV в сравнение със mild steel и Ni [94]. Сплавянето на Ni с Co също води до увеличена електрокаталитичната активност за РОВ в сравнение с чистия Ni. Това се дължи на подобрената вътрешна активност на материала, който се обяснява въз основа на синергизма между каталитичните свойства на Ni (ниско водородно свръхнапрежение) и на Co (висока водородна абсорбция) [95].

От фигура 11 се вижда, че най-добра каталитична активност за РОВ показват аморфните сплави от NiFeCoP. Независимо от разликите в компонентния състав (таблица 8), обаче, те демонстрират много близки каталитични отнасяния. Така например, сплавите получени при 10 A/dm^2 съдържат 7 пъти повече желязо в сравнение

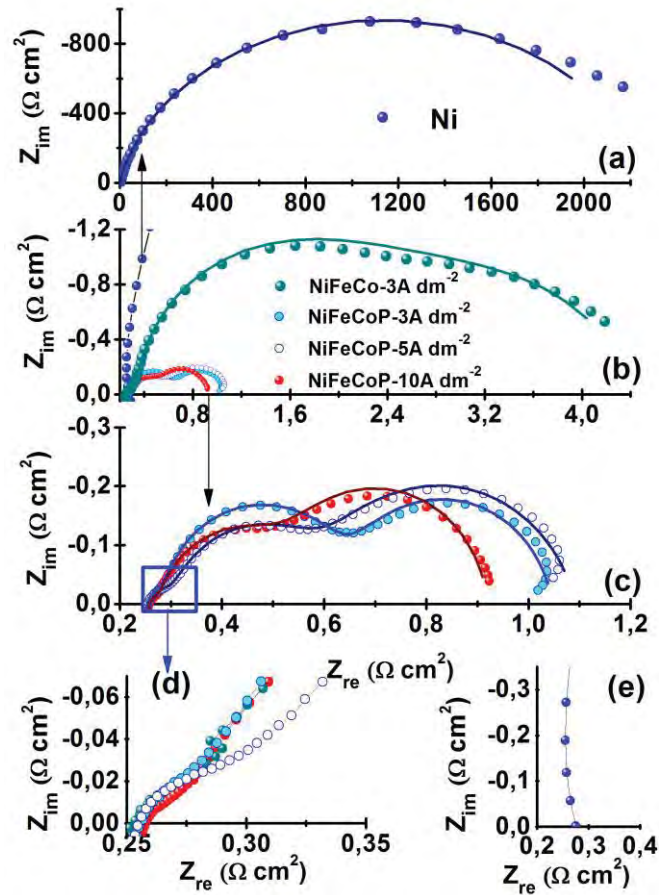
с тези, получени при 3 A/dm^2 , а максималното изместване на потенциала при плътност на тока -100 mA cm^{-2} е само 20 mV . Очевидно е, че по-добрата каталитична активност на тези сплави спрямо NiFeCo сплав се дължи на съотлагането на фосфор, което води до тяхното аморфизирание, т.е. по-развита повърхност. Редица автори установяват, че каталитичната активност е свързана с количеството водород, което се абсорбира в аморфни NiP системи [96-99]. Активността се повишава с увеличаване на абсорбцията му. Абсорбцията на водород в сплавта вероятно променя електронната структура на метала и по такъв начин повишава каталитичната активност [98,99]. Представените резултати от XRD и XPS анализите показват наличието на съединения MP_x ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$) в рентгеновоаморфните покрития. Те биха могли да бъдат друга причина за най-добрите електрокаталитични свойства на системите NiFeCoP.

4.5. Потенциостатична импедансна спектроскопия

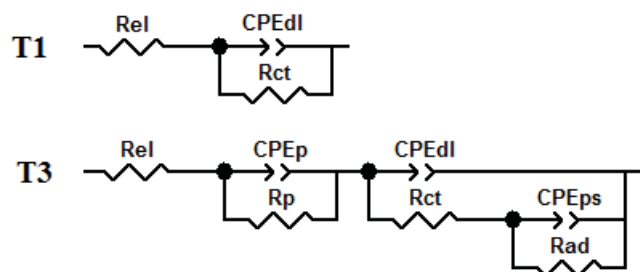
Информация за каталитичните свойства и протичащите процеси върху различните каталитични слоеве може да се получи от импедансните изследвания. На фигура 12 са представени Nyquist plots от EIS измерванията на различните слоеве, проведени при един и същ потенциал -1.25V . Има съществена разлика м/у импеданса на чистия никел от една страна (фиг. 12 а и е) и многокомпонентните слоеве от друга (фиг. 12 b и с). Процесът на отделянето на водород върху Ni се характеризира с една времеконстанта, съответстващ на полукръг. За много-компонентните NiFeCo и NiFeCoP слоеве, РОВ протича с две времеконстанти, на които съответстват двата приплеснати полукръга (фиг. 12 b и е), свързани съответно с Фарадеевата реакция на отделяна водород и адсорбцията на водород [100,101,102,103,104,105]. Допълнително при тези слоеве се регистрира полукръг-отклик и при високите честоти (фиг. 12 с и d), който се дължи на поръзността на електродната повърхност тъй като не се влияе от промяната на потенциала. За да се изяснят процесите и определят отделните параметри се прилага моделиране на импеданса. Моделирането на импеданса и процедурата по фитване се извършва с помощта на подбор на подходящи еквивалентни схеми-вериги. На фигура 13 (Т3) е даден обобщен модел, т.е. еквивалентната схема с три времеконстанти, отразяваща споменатите по-горе процеси е за NiFeCo и NiFeCoP сплави. R_{el} е съпротивлението на електролита, високочестотният отклик е представен с $R_p\text{-CPE}_p$, а елементите свързани с кинетиката на отделяне ($R_{ct}\text{-CPE}_{dl}$) и адсорбция ($R_{ad}\text{-CPE}_s$) на водород са представени в общ Randle element, последователно свързан с $R_p\text{-CPE}_p$. R_{ct} е съпротивлението на пренос на заряд (charge transfer resistance), а CPE_{dl} и CPE_s са постоянни фазови елементи (CPE-constant phase element), използван вместо

капацитета на двойния слой CdI и псевдокапацитета C_{ps} съответно. СРЕ се дефинира с формулата:

$$Z = 1 / T[(i.\omega)^\alpha] \quad (43)$$



Фиг.12. Импедансни спектри при РОВ на Ni, NiFeCo и NiFeCoP сплави в 6 М КОН.



Фиг.13. Еквивалентни схеми.

където T е константа, представяща капацитивната част в СРЕ, ω е ъгловата честота (в rad/sec), $i^2=-1$ е имагинерната единица и α е степенен показател. СРЕ се използва, за да

се отчете отклонението от идеалния капацитет, дължащо се на нехомогенната природа на каталитичния слой, грапавост, примеси и др. Това отклонение се отчита от степенния показател α , като ако $\alpha = 1$, уравнение (43) е еквивалентно на това за определяне на капацитета. Включен в паралел със съпротивление, на мястото на капацитета, R-CPE дава импеданс с форма на сплескан полукръг [106]. За моделиране на импеданса на Ni се използва единичен модел с постоянна времеконстанта $T1 = R_{el}$ (R_{ct} -CPEdl) (фиг. 13). Резултатите от апроксимацията са включени в таблица 9

Таблица 9

sample	R_{ct}	CPEdl	α
	$[\Omega \text{ cm}^{-2}]$	$[F \text{ s}^{\alpha-1} \text{ cm}^{-2}]$	
Ni	2348±38	0.000227±0.00003	0.87±0.002
NiFeCo-3A dm^{-2}	2.19±0.019	0.179±0.004	0.94±0.002
NiFeCoP-3A dm^{-2}	0.372±0.007	0.074±0.003	0.88±0.01
NiFeCoP-5A dm^{-2}	0.301±0.008	0.143±0.005	0.88±0.01
NiFeCoP-10A dm^{-2}	0.316±0.014	0.442±0.023	0.85±0.02

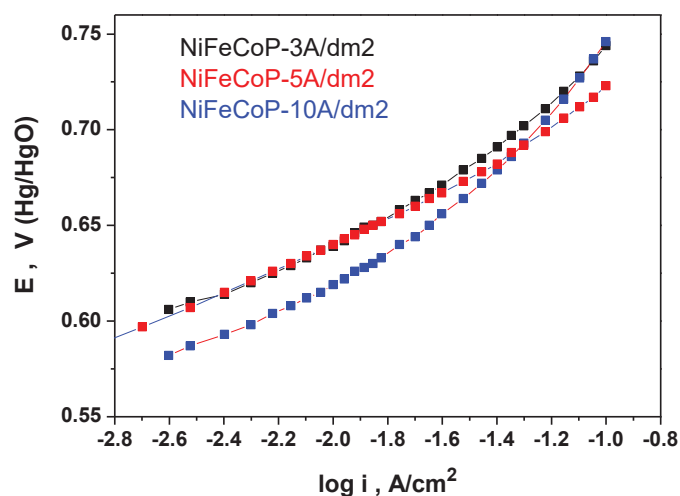
От таблица 9 се вижда, че има голяма разлика м/у параметрите, определени за РОВ при чист Ni. спрямо многокомпонентите катализатори. CPEdl е с три порядъка по-нисък, а R_{ct} е с три порядъка по-голям. По-ниската стойност на CPEdl, означава и по-малка активна каталитична повърхност, а по-високата R_{ct} означава по-ниска каталитична активност. Параметрите за РОВ следват зависимостите $R_{ctNi} \gg R_{ctNiFeCo} > R_{ctNiFeCoP}$. На Фигура 12с са сравнени импедансите на катализаторите NiFeCoP, отложени при различни плътности на тока. Разликите са малки като $R_{ct3A} > R_{ct5A} \leq R_{ct10A}$, и $CPE3A < CPE5A < CPE10A$. От тази зависимост на CPE следва логично извода, че с увеличаването на тока на отлагане, се получават слоеве с по-развита повърхност. Наличието на фосфор в сплавите NiFeCoP понижава размера на частиците, което е очевидно и от SEM изображенията (фиг.7), водещо до по-развита повърхност, съответно по-висока каталитична активност за РОВ.

Резултатите от импедансните измервания са в много добра корелация с тези от поляризационните криви (фиг.11). Те показват драстично увеличение на електрохимичната активност за РОВ (намалване на поляризацията на водородната

реакция с над 300 mV (фиг.11) и намаляване на стойностите на R_{ct} с 3 порядъка (таб.9) на системите NiFeCo и NiFeCoP спрямо чистия никел. Причина за това явление може да бъде синергизма между Ni, Fe и Co, който резултира върху нарастване на вътрешната каталитична активност на материала. От друга страна, наличието на фосфор в сплавите NiFeCoP понижава размера на частиците, причинявайки аморфизирането на сплавите, водещо до по развита повърхност, т.е по висока каталитична активност за РОВ спрямо кристалната NiFeCo сплав. NiFeCoP слоевете, получени при различна плътност на тока имат близки импедансни спектри и близки поляризационни отнасяния, които не се различават с повече от 10 – 15 mV при високите плътности на тока (фиг.11). Най-добри каталитични отнасяния имат аморфните сплави отложени при плътности на тока 5 и 10 A/dm² поради наличието както на MP_x (M=Ni, Co) така и и на по-високото съдържание на Fe в тях.

4.6. Галваностатични поляризационни криви за реакцията на отделяне на кислород (РОК)

По отношение на реакцията на отделяне на кислород най-добри каталитични свойства показват сплавите NiFeCoP – получени при $i_k=10$ A/dm² (фиг.14).



Фиг.14. Поляризационни зависимости в 6M KOH за РОК.

Поляризиациите на покритията, отложени при 3 и 10 A/dm² са много близки. И тук разликите в потенциалите по целия ход не надвишават 20 mV.

5. NiFeCoW(P) сплави.

5.1. Електрохимично получаване на NiFeCoW(P) сплави.

Слоеве NiFeCoW (P) се получават при $t=50^{\circ}\text{C}$, pH-5.5 от електролити със състави дадени в Таблица 10. Като фосфорносееща добавка бе използван натриев хипофосфит. В отсъствие на фосфор (таблица 10, електролит I) в електролита и без разбъркване (фиг.15a) се получават NiWCoFe сплави. Съдържанието на W е високо и то

слабо нараства от 28 до 33 wt.% с увеличаване на плътността на тока от 3 до 10 A/dm². Същата зависимост се наблюдава и за съотложения Ni. От 35 wt.% при 3 A/dm² количеството му нараства до 45 wt.% при 10 A/dm². Процентното съдържание на Co и Fe намалява с увеличаване на i_k от 3 на 5 A/dm², като след това не се променя съществено и при 10 A/dm² е около 10 wt.% и за двата метала.

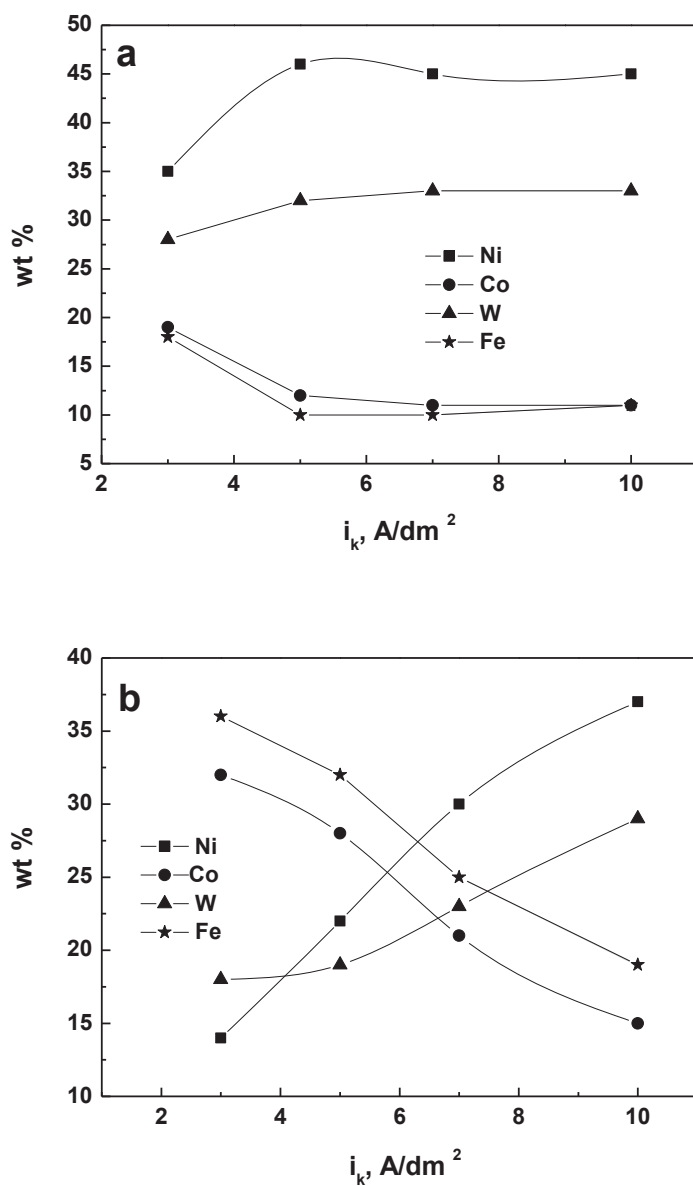
Таблица 10. Състав на електролитите за получаване на NiFeCoW(P) сплави.

Състав на електролитите	електролит I	електролит II
NiSO ₄ .7H ₂ O g/l	75	75
NiCl ₂ .6H ₂ O g/l	12.5	12.5
FeSO ₄ .7H ₂ O g/l	25	25
CoSO ₄ .7H ₂ O g/l	25	25
Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O g/l	30	30
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O g/l	125	125
NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O g/l	-	25

Прилагането на разбъркване (100 min⁻¹) води до получаване на FeCoWNi слоеве при ниската плътност на тока (фиг.15b). С увеличаването на катодния ток съдържанието на Fe и Co в слоевете намалява и при $i_k = 10$ A/dm² те са съответно 19 и 15 wt.%. За количествата на съотложените W и Fe се наблюдава обратната зависимост – те нарастват с нарастване на приложената плътност на тока. При 10 A/dm² и разбъркване 100 min⁻¹ се получават NiWFeCo покрития.

Присъствието на натриев хипофосфит в електролита за получаване на NiFeCoWP сплави силно редуцира количеството на W в покритията (фиг.16). Независимо от хидродинамичния режим и приложената плътност на тока, неговите количества не надвишават 6 wt.%. Данните от рентгенофлуоресцентния анализ показват, че в отсъствие на разбъркване (фиг.16a) с нарастване на катодния ток концентрацията на вграден Ni незначително нараства. Количеството на съотложен Co слабо намалява, а

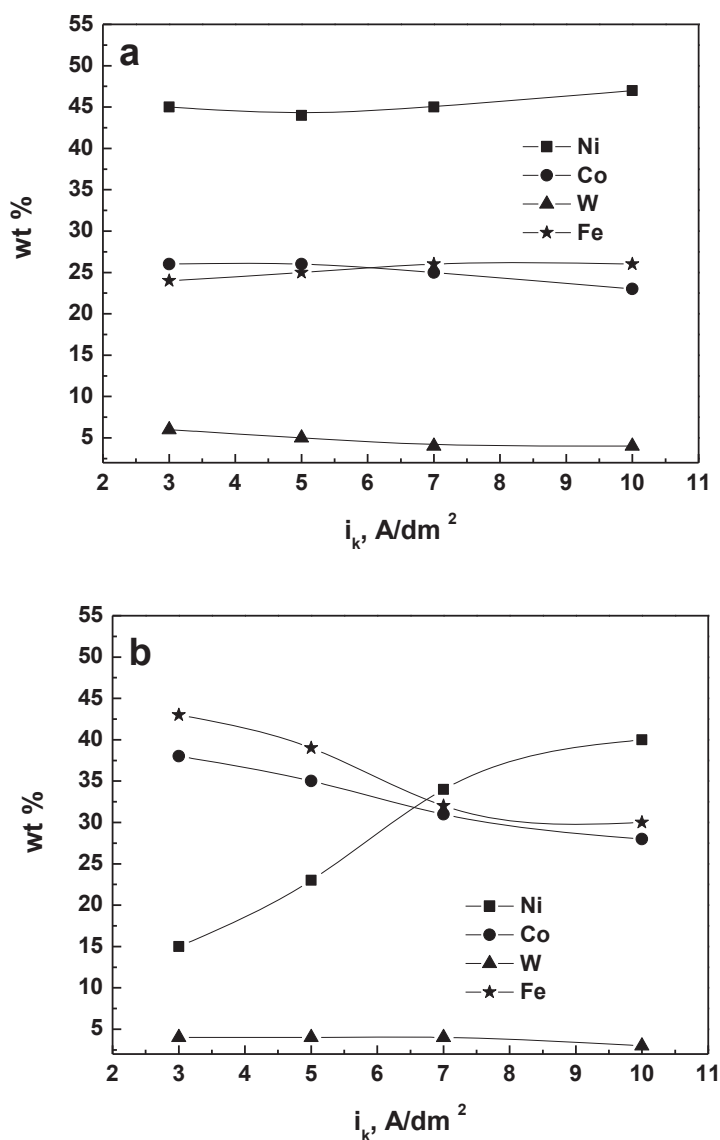
това на желязото слабо нараства, като процентните съдържания на двата метала са близки 23 – 26 wt.%.



Фиг.15. Зависимост на компонентния състав на NiFeCoW сплав в wt.% от плътността на тока за електролит I а) – без разбъркване; б)- разбъркване 100 min⁻¹

Прилагането на разбъркване с магнитна бъркалка 100 min⁻¹. (фиг.16b) води до увеличаване количествата на вграден Co и Fe и до силно намаляване на съотложен Ni при ниските плътности на тока, в сравнение със стационарния режим на получаване на NiCoFeWP сплави тук се получават покрития FeCoNiWP. С нарастването на плътността

на тока количествата на Co и Fe в слоевете намалява, а тези на Ni нарастват и при $i_k = 10 \text{ A/dm}^2$ се получават NiCoFeWP сплави.

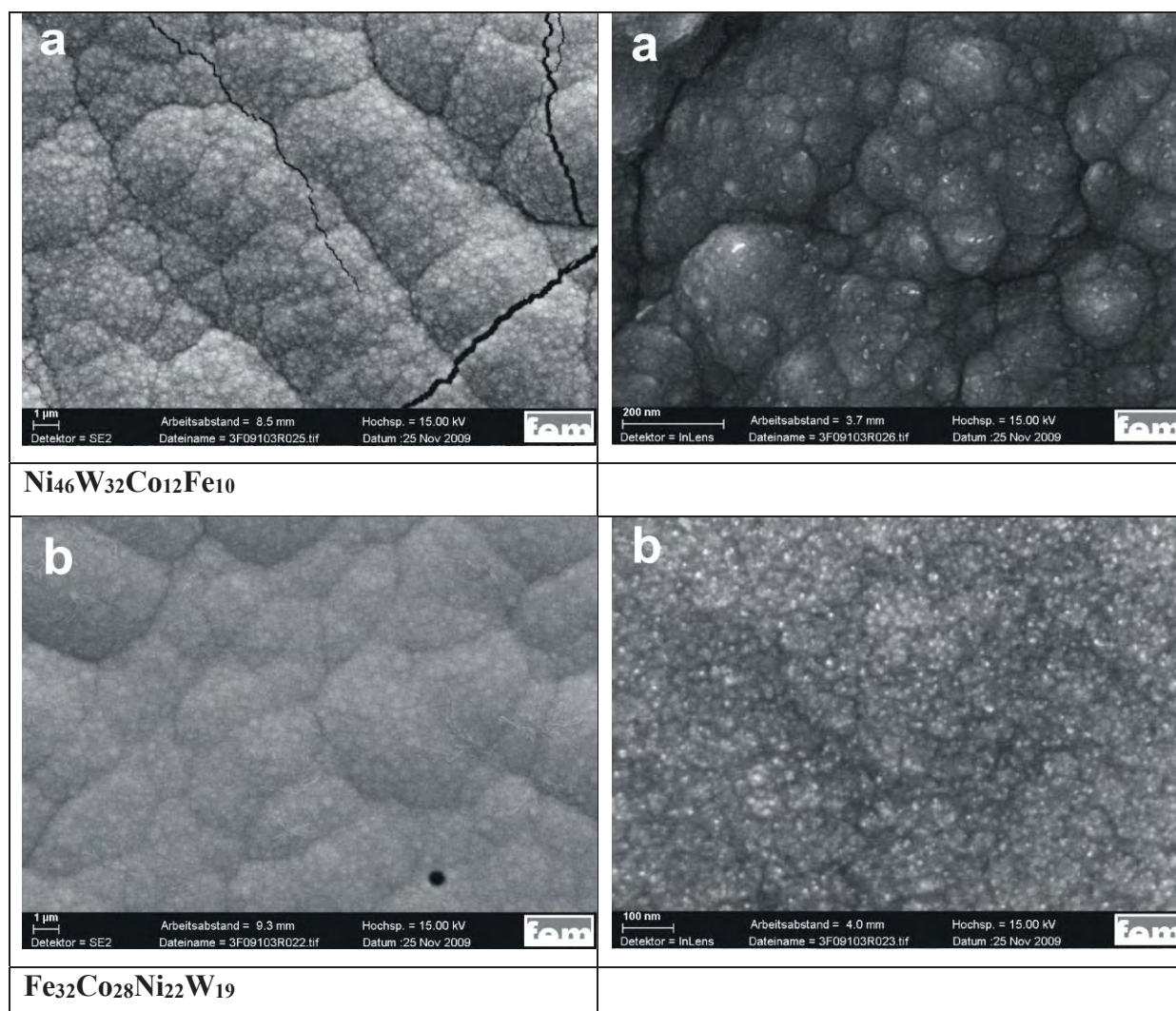


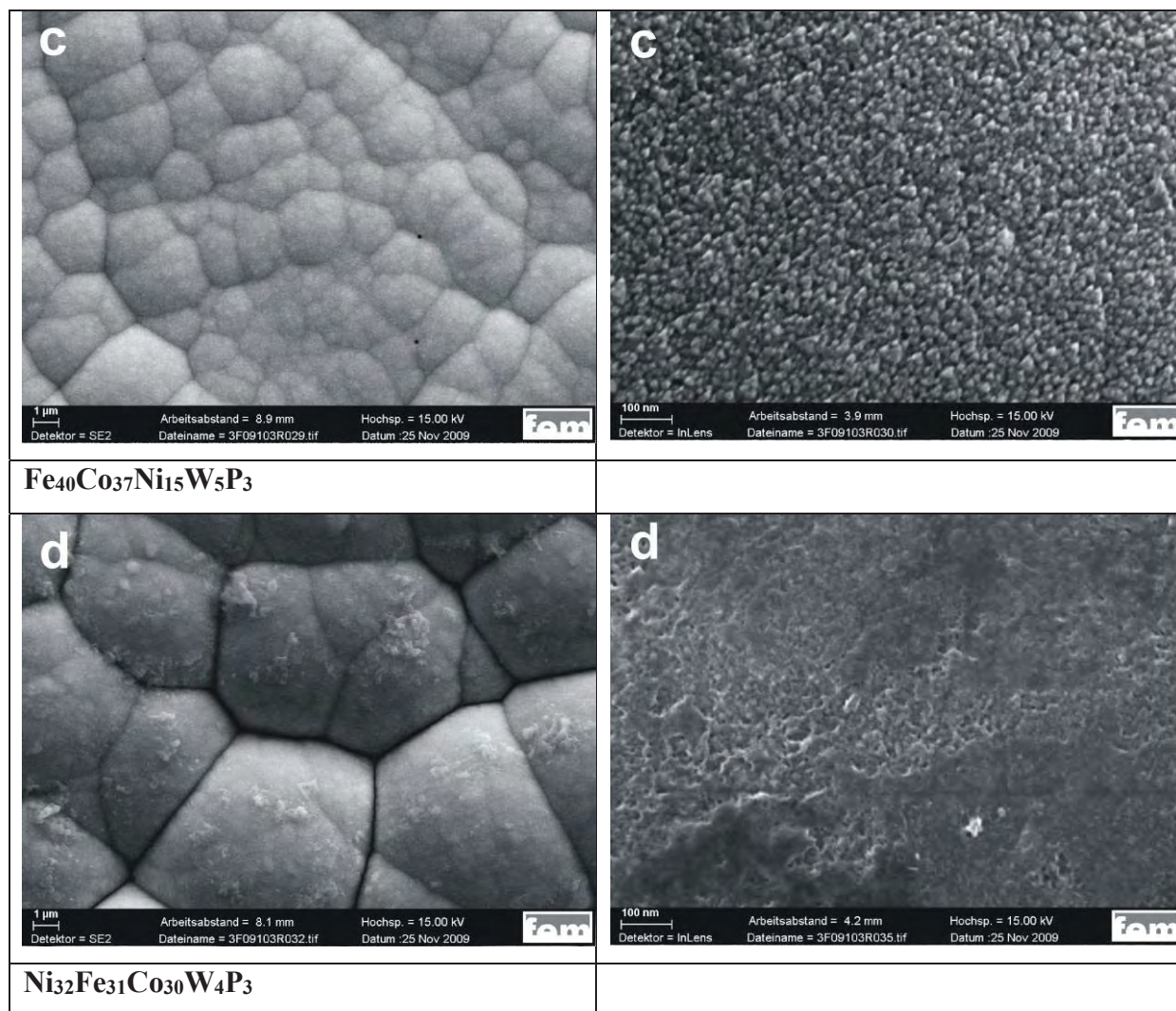
Фиг. 16. Зависимост на компонентния състав на NiFeCoW сплав в wt.% от плътността на тока в присъствие на P за електролит II а) - без разбъркване; б) - разбъркване 100 min^{-1}

В таблица 11 са дадени резултатите от EDS анализа на същите покрития изследвани с рентгенофлуоресцентен анализ. Вижда се, че количествата вграден фосфор, независимо от хидродинамичния режим и приложената плътност на тока са в границите 3 – 3,5 wt.%. Сравнението на данните от двата анализа, за количествата на останалите сплавни компоненти показва разлики в тегловните им проценти не повече от 3 – 4 т wt.%

Таблица 11. Данни от EDS анализа на компонентен състав на NiFeCoWP сплави при различни условия на получаване.

Плътност на тока	Ni wt %	Co wt %	W wt %	Fe wt %	P wt %
3 A/dm ² , разбъркване 100 min ⁻¹	15	37	5	40	3
7 A/dm ² , разбъркване 100 min ⁻¹	32	30	4	31	3
10 A/dm ² , разбъркване 100 min ⁻¹	37	26	5	29	3
3 A/dm ² , без разбъркване	42,5	25	6	23	3,5
10 A/dm ² , без разбъркване	44	23	5,5	24	3,5





Фиг. 17. SEM изображения на повърхността на NiFeCoWP сплави при увеличение 5 000x и 100 000x (дясната колона).

SEM изображения на повърхността на NiFeCoWP сплави при различни увеличения са представени на фигура 17. Съотлагането на фосфор води до силно издребняване на морфологията.

5.2. Галваностатични поляризационни криви за реакцията на отделяне на водород (РОВ) върху NiFeCoW(P) сплави.

Поляризационните зависимости на покритията NiCoFeW (фиг.18 от дисертацията) показват, че върху NiW слоеве включващи 35 тегловни проценти W, реакцията на отделяне на водород е силно деполяризирана - с над 100 mV, в сравнение с чистия никел (кр. 1). Съотлагането на Fe и Co води до намаляването на количествата волфрам в покритията и до намаляване на свръхнапрежението на отделянето на водород в сравнение с NiW слоеве. Това е по-ясно изразено при сплавта

$\text{Fe}_{36}\text{Co}_{31}\text{W}_{18}\text{Ni}_{16}$. (кр.4). Слоевете съдържащи фосфор показват най-добри каталитични свойства спрямо реакцията на отделяне на водород. Те съдържат W до 6 тегловни процента, независимо дали в тях преобладава Ni или Fe.

5.3. Галваностатични поляризационни криви за реакцията на отделяне на кислород (ПОК) върху NiFeCoW(P) сплави.

По отношение на реакцията на отделяне на кислород най-добри каталитични свойства показват сплавите $\text{Ni}_{46}\text{W}_{32}\text{Co}_{12}\text{Fe}_{10}$, $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{32}\text{W}_{18}\text{Ni}_{14}$ и $\text{Ni}_{33}\text{Co}_{21}\text{Fe}_{19}\text{W}_6\text{P}_{3,4}$ (фиг.19 от дисертацията). В този случай реалната повърхност, съдейки от SEM изображенията при високото увеличение, не играе определяща роля за каталитичната активност на сплавите. По скоро това би могло да се отдаде на синергизма между Ni, Co, W, Fe и на взаимодействието между вероятно образуващите се хидрооксиди и оксиди.

6. NiFeCoMo(P) сплави

6.1. Електрохимично получаване на NiFeCoMo(P) сплави.

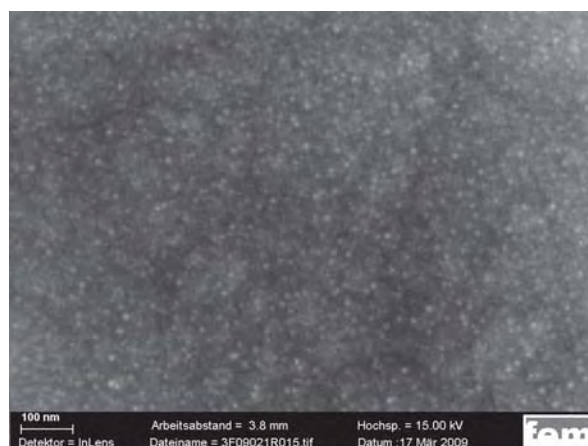
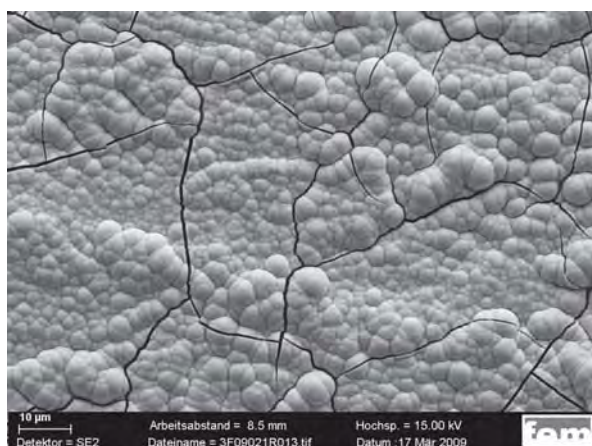
Електролитите за получаване на NiFeCoMoP са дадени в таблица 12. Като комплексообразувател беше използван натриев цитрат, а като фосфороносеща добавка натриев хипфосфит в концентрации 25 и 50 g/l, $t=30^\circ\text{C}$, pH-5.5. Променяйки хидродинамичния режим и плътността на тока се получават многокомпонентни слоеве, в които преобладава Ni или Fe (Таблица 13). Включването на фосфор в покритията е до 4 wt. %, при това количествата на съотложен Мо намаляват от 36 – 30 wt. % до 13 – 16 %. SEM изображенията показват, че наличието на фосфор в сплавите, макар и в малки количества, води до силно издробеност на повърхностната морфология. Това е най-силно изявено при $\text{Ni}_{44}\text{Co}_{20}\text{Fe}_{19}\text{Mo}_{13}\text{P}_4$ слоевете (фиг.20 увеличението е 100 000).

Таблица 12. Състав на електролитите за получаване на NiFeCoMo(P) покрития.

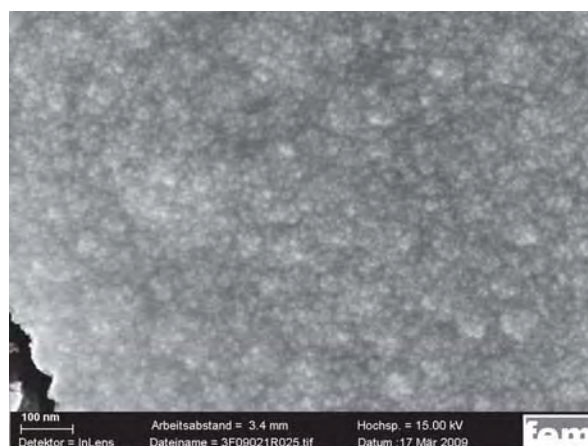
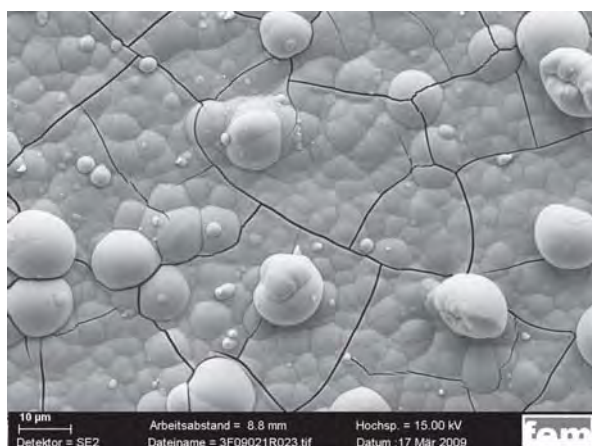
Състав на електролита	I	II	III
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ g/l	87	87	87
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ g/l	25	25	25
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ g/l	25	25	25
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ g/l	12	12	12
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ g/l	100	125	125
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ g/l	-	25	50

Таблица 13. Данни от EDS анализ на компонентен състав на NiFeCoMo(P) сплави при различни условия на получаване

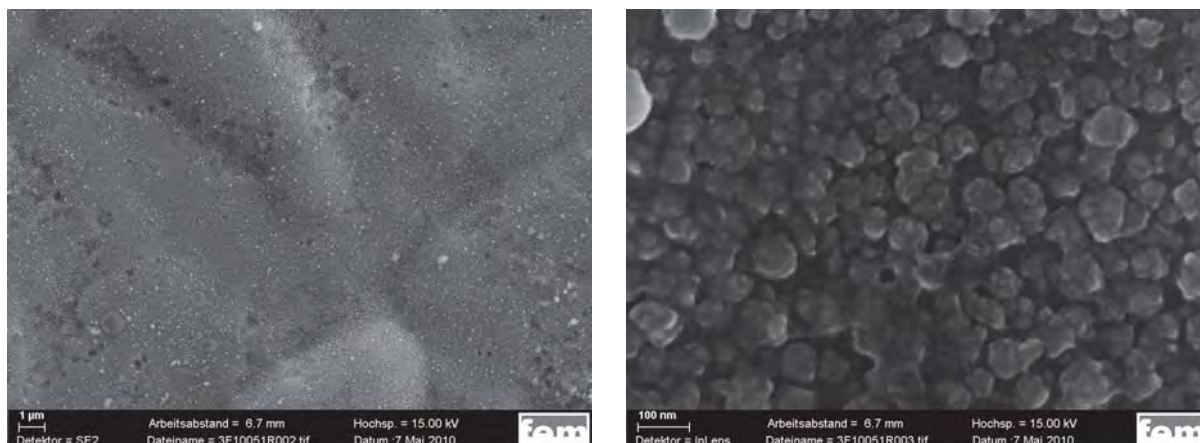
Състав на покритията	Ni wt%	Fe wt%	Co wt%	Mo wt%	P wt%
$\text{Ni}_{38}\text{Mo}_{36}\text{Fe}_{16}\text{Co}_{11}$ електролит I, 0 min^{-1}	38	16	11	36	-
$\text{Fe}_{41}\text{Mo}_{30}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{19}$ електролит I, 100 min^{-1}	9	41	20	30	-
$\text{Ni}_{44}\text{Co}_{20}\text{Fe}_{19}\text{Mo}_{13}\text{P}_4$ електролит II, 0 min^{-1}	44	19	20	13	4
$\text{Fe}_{40}\text{Co}_{28}\text{Mo}_{16}\text{Ni}_{14}\text{P}_{2,5}$ електролит III, 0 min^{-1}	14	40	28	16	2,4



$\text{Ni}_{44}\text{Co}_{20}\text{Fe}_{19}\text{Mo}_{13}\text{P}_4$ – 3 A/dm^2



$\text{Fe}_{40}\text{Co}_{28}\text{Mo}_{16}\text{Ni}_{14}\text{P}_{2,5}$ – 2 A/dm^2



Fe₃₈Mo₂₉Co₂₂Ni₁₀ – 3 A/dm²

Фиг.20 SEM изображения на NiFeCoMo(P). Дясната колона е при по-голямо увеличение.

6.2. Галваностатични поляризационни криви за реакцията на отделяне на водород (РОВ) върху NiFeCoMo(P) сплави.

Поляризационните зависимости на покритие NiFeCoMoP показват, че най-добри каталитични свойства спрямо реакцията на отделяне на водород показват сплавите Fe₄₄Co₂₈Mo₂₀Ni₇P_{2,5} (фиг.21 от дисертацията). Обръщането на съотношението в състава на покритията в полза на никела води до по-висока поляризация при NiCoFeMoP слоеве, респективно до по-ниска каталитична активност спрямо РОВ.

Най-отрицателни стойности на потенциала при Steady Stay кривите имат слоевете Ni₃₈Mo₃₆Fe₁₆Co₁₁ и Mo₃₀Fe₂₅Ni₂₅Co₁₇, получени в отсъствие на фосфоросеща добавка (фиг.22 от дисертацията). Най-добри каталитични свойства спрямо РОВ показват покритията Fe₃₈Mo₂₉Co₂₂Ni₁₀. Сравнявайки поляризационните зависимости от фигура 21 и фигура 22 се вижда, че върху слоевете съдържащи фосфор, водород се отделя при по-положителни потенциали, в сравнение с тези получени в отсъствие на фосфор. Това може да се свърже с по-развитата повърхност вследствие на включването на фосфор в покритията.

6.3. Галваностатични поляризационни криви за реакцията на отделяне на кислород (РОК) върху NiFeCoMo(P) сплави.

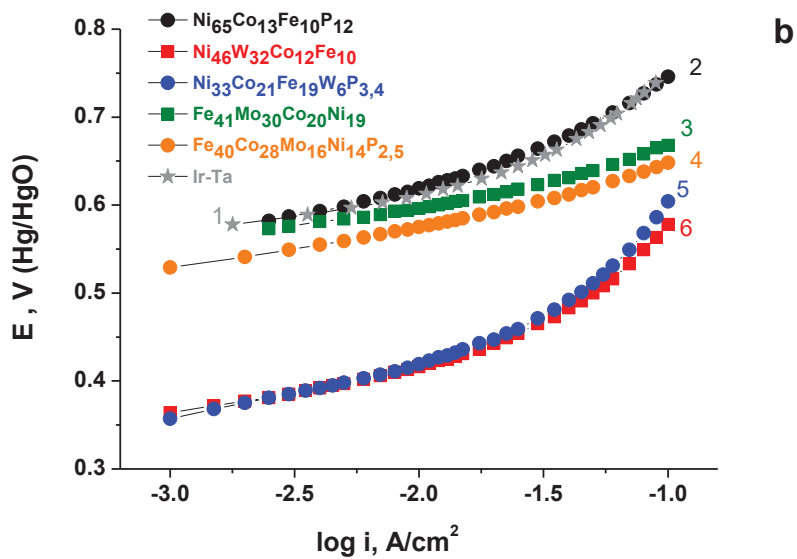
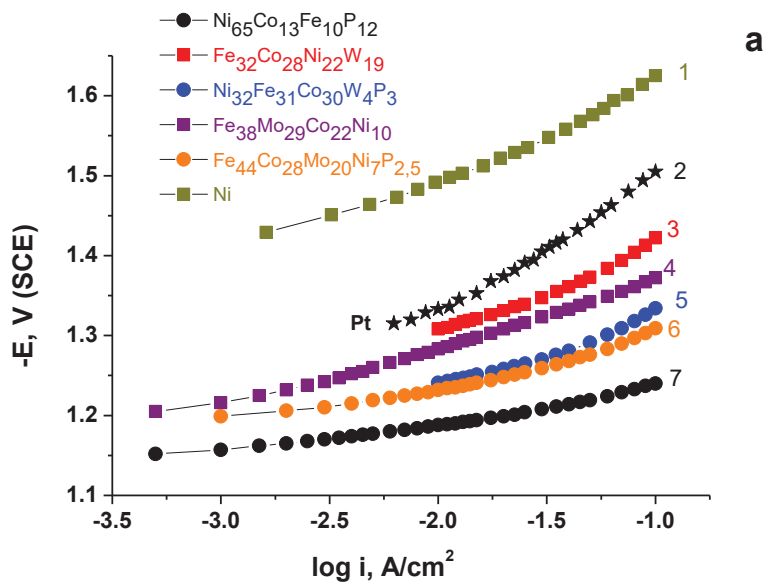
Най-добри каталитични отнасяния спрямо реакцията на отделяне на кислород показват сплавите Fe₄₀Co₂₈Mo₁₆Ni₁₄P_{3,5} (фиг.23 от дисертацията). При слоевете на основата на Fe, но несъдържащи фосфор, кислородът се отделя при по-положителни

потенциали. Co^{2+} и Fe^{2+} изместват Ni от решетката на никеловия хидроокис, формирайки по такъв начин много плътна структура с по-висока стабилност [71]. Поради тази нехомогенност слоевете обикновено са комбинация от различни структури, зависещи от разпределението на вградените метали. Co измества стандартния редокси потенциал за реакцията на отделяне на кислород към по-катодни потенциали и значително намалява свръхнапрежението на отделяне на кислорода. Най-слаба каталитична активност спрямо РОК показват $\text{Ni}_{38}\text{Mo}_{36}\text{Fe}_{16}\text{Co}_{11}$ покрития. При тях поляризационната зависимост е изместена в по-положителна посока в сравнение с тази на Ir-Ta-лова мрежа - материал най-често използван, като анод в електролизьорите.

7. Сравнителни поляризационни зависимости на електрохимично получени сплави.

На фигура 24 са представени избрани поляризационни зависимости на покрития, показали най-ниски свръхнапрежения спрямо реакциите на отделяне на водород и кислород. Те са сравнени със зависимостите ток /потенциал на Ni и Pt при отделяне на водород и с тези на Ir – Ta-лова мрежа при отделяне на кислород. Потенциалите на РОВ при FeCoNiW слоеве са близки до тези на платината (кр.2) при налагане на средни плътности на тока, а при високите токове са с над 80 mV по-положителни (фиг.24а). Върху покритията, съдържащи W и фосфор (кр.5), водород се отделя при по-положителни потенциали. Сходни поляризационни характеристики показват и покритията FeCoMoNiP (кр.6). Върху покритията FeCoMoNi , несъдържащи фосфор, водород се отделя при по-отрицателни потенциали. Най-добри каталитични свойства спрямо реакцията на отделяне на водород показват аморфните сплави $\text{Ni}_{65}\text{Co}_{13}\text{Fe}_{10}\text{P}_{12}$ (кр.7).

При анодна поляризация (фиг.24b) най-висока свръхнапрежение спрямо реакцията на отделяне на кислород показват аморфните сплави $\text{Ni}_{65}\text{Co}_{13}\text{Fe}_{10}\text{P}_{12}$ (кр.2). Тяхната поляризационна характеристика съвпада с тази на Ir-Ta-ловата мрежа (кр.1) – материал използван за анод в електролизьорите за добив на водород. Най-добри каталитични свойства по отношение на отделянето на кислород имат покритията съдържащи W и тези съдържащи W и P едновременно. В сравнение с тях поляризационните зависимости на покритията, съдържащи Mo и Mo и P са изместени с над 150-200 mV в отрицателна посока при ниските и средни плътности на тока.



Фиг. 24. Сравнителни поляризационни зависимости в 6М КОН: а) – за РОВ; б) – за РОК

8. Получаване на нови наноструктурирани материали

8.1. Избор на материал, предварителна обработка и електролити.

Подходящи материали за изготвянето на електроди са на база въглерод (vlakна, плат и кече). За носител на островните нано структури бе избран въглеродно кече поради следните причини:

- Сравнително добра електропроводимост при получаване на електрохимични слоеве;
- Висока устойчивост в различни среди;
- От конструктивна гледна точка – не изискващи сложни операции за приготвянето на електроди.

За получаването на островни структури бяха използвани четири електролита: базов никелов електролит (I), NiFe (II), NiFeP (III) и NiFeCoP (IV), чиито състав е показан в Таблица 14. Електроотлагането се извършваше в три електродна клетка, за противо електрод служеше платина, сравнителен електрод - наситен каломелов електрод.

Таблица 14. Състав на електролитите.

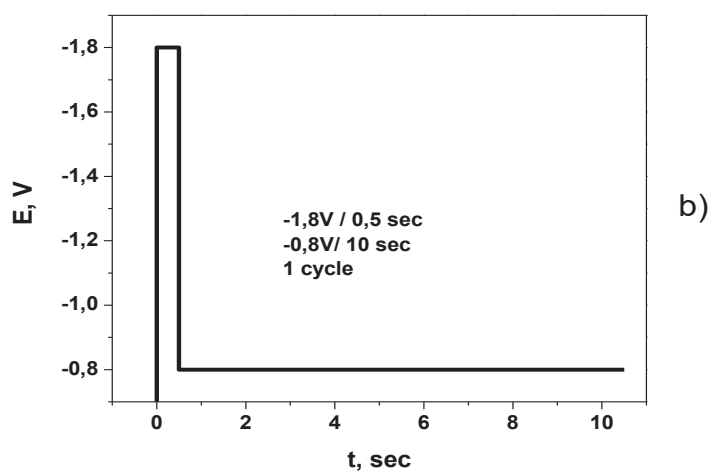
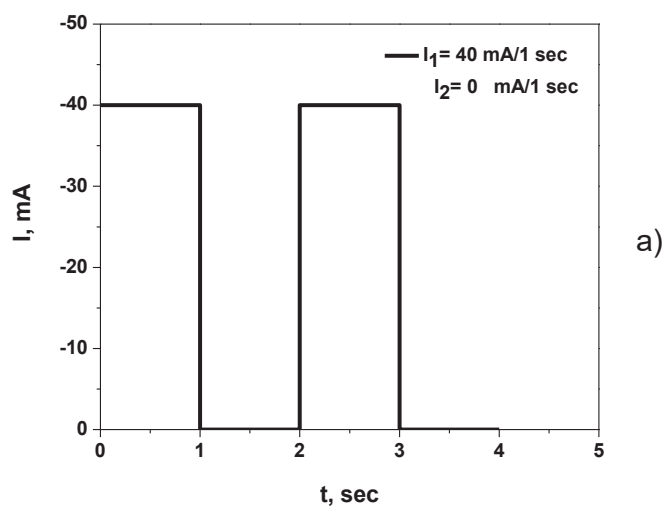
Компоненти	Ni електролит I	NiFe електролит II	NiFeP електролит III	NiFeCoP електролит IV
NiSO ₄ .6H ₂ O g/l	-	40	40	40
NiCl ₂ .6H ₂ O g/l	10	40	40	40
FeSO ₄ .7H ₂ O g/l	-	30	30	30
CoSO ₄ .7H ₂ O g/l	-	-	-	5
H ₃ PO ₄ -50% ml	-	-	11	11
Na ₂ H ₂ PO ₂ g/l	-	-	4	4
H ₃ BO ₄ g/l	30	-	-	-
β-alanine	-	26	26	26
Glycine	-	26	26	26
Ni sulfamate as Ni ²⁺ g/l	80	-	-	-

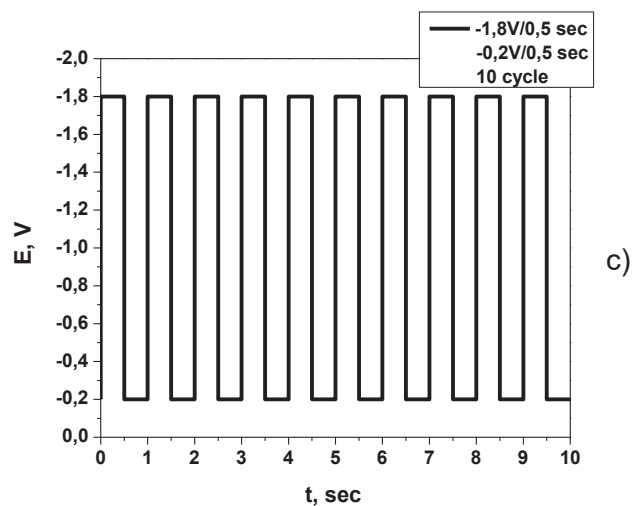
Използвани бяха два режима на работа- галваностатичен (редуване на токов импулс с последващапауза) и потенциостатичен (импулс с висок катоден потенциал с последващ импулс, осигуряващ нисък аноден ток, с цел ецване на работната повърхност. Използваната апаратура беше: компютизирана система за прилагане на галваностатични импулси SAPP за получаване на островни структури в галваностатичен режим и компютизирана апаратура (потенциостат/галваностат) на фирмата GAMRY, за отлагане на островни структури при потенциостатичен режим и електрохимични измервания. Варирайки честота и амплитудата на галваностатичните и потенциостатични импулси както и броя на циклите бяха подбрани оптималните

условия за различните електролити, при които се получаваха островни структури с най-добро разпределение.

8.2. Електрохимично получаване и характеризиране на островни структури от чист никел (електролит I, Таблица14)

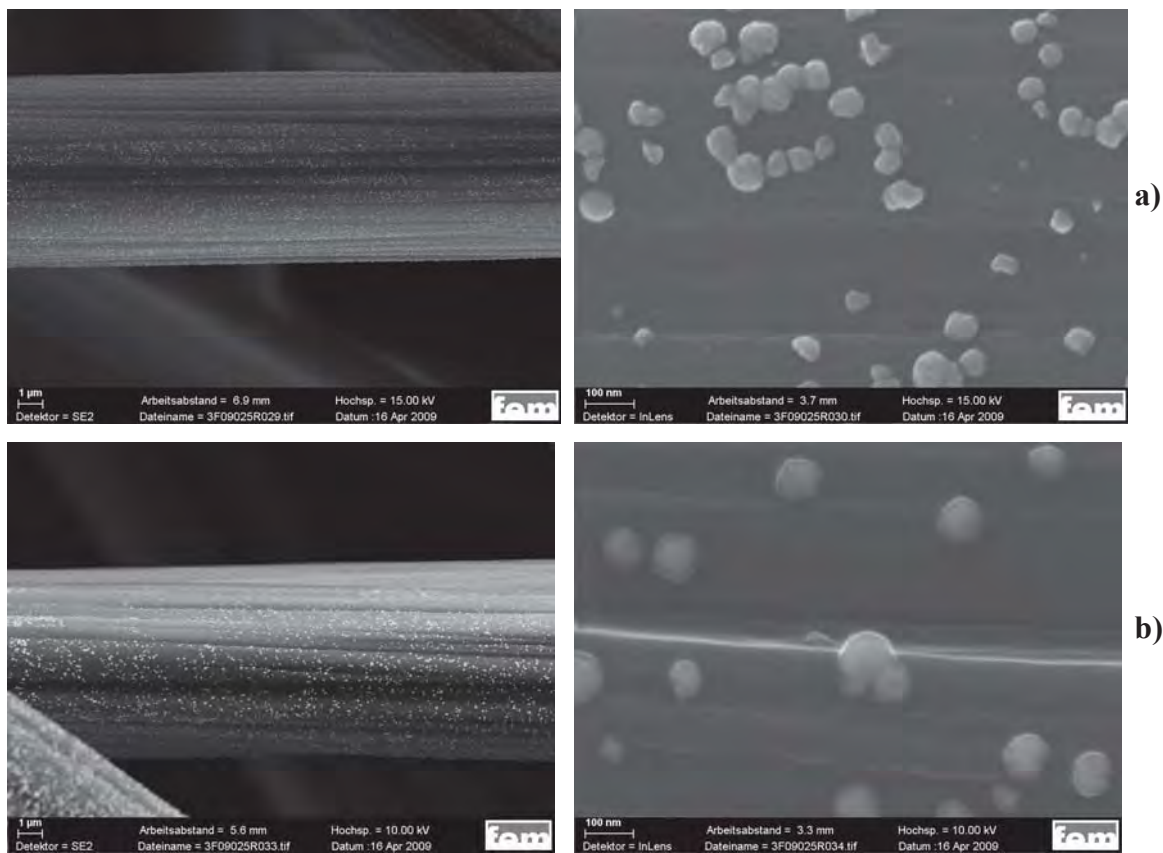
Островни структури от никел с различна плътност на разпределението бяха получени при режимите показани на фиг.25.

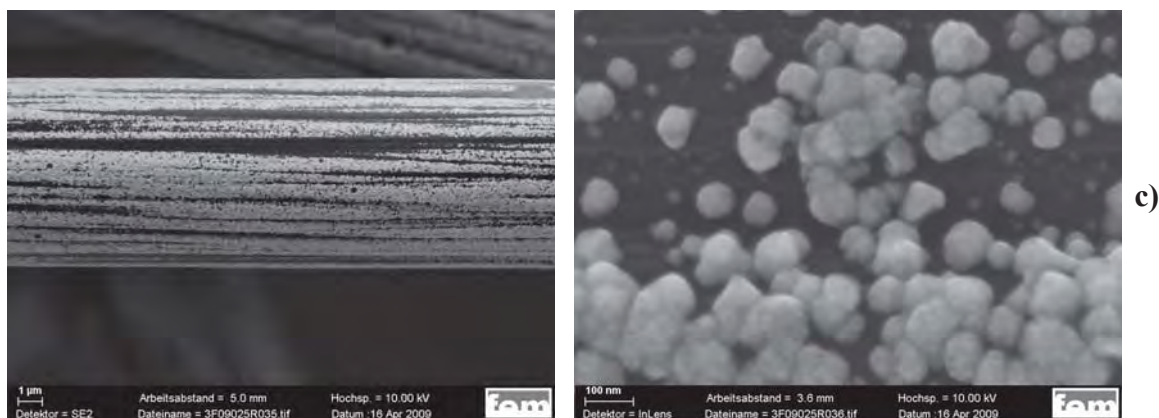




Фиг.25. Импулсни режими на получаване на Ni островни структури: а) – галваностатичен- 10 цикъла; б) и с) – потенциостатични – vs. SCE.

Повърхностната морфология на получените проби бе охарактеризирана със SEM (фиг.26).





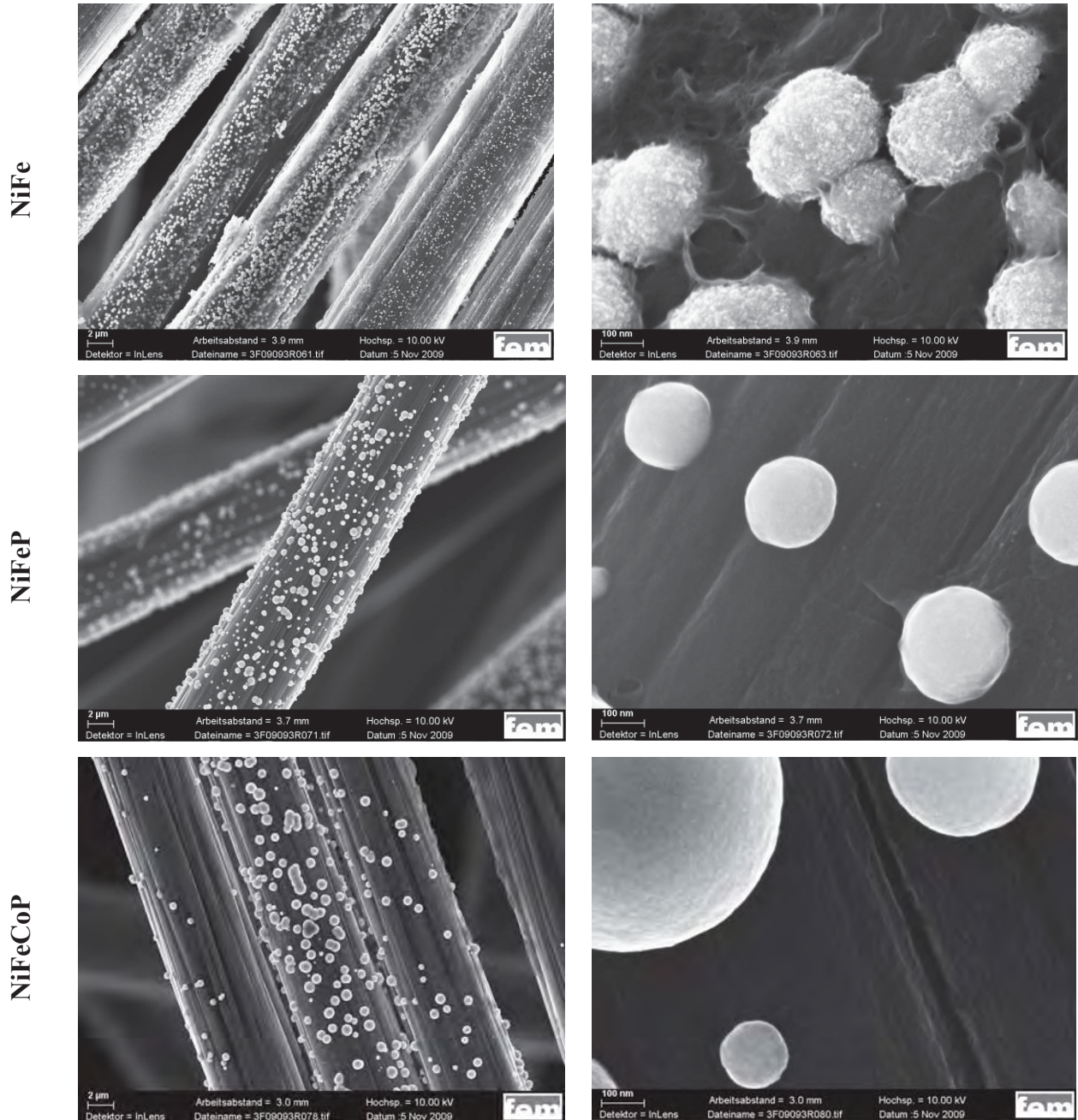
Фиг.26. SEM изображения на никелови островни структури получени при: а)- потенциостатичен 1 цикъл; б)- потенциостатичен 10 цикъла и с)- галваностатичен.

Най-плътно разпределение на островни структури се получава в галваностатичен импулсен режим. Причина за това е по-голямото количество електричество преминало през електролита.

8.3. Електрохимично получаване и характеризиране на островни структури NiFe, NiFeP и NiFeCoP сплави (електролит II, III и IV Таблица14).

В търсенене на нови материали с цел подобряване на каталитичните харктеристики на електродите бяха отложени електрохимично сплави на никела с желязо, кобалт и фосфор. Имайки предвид сложността на електролитите и наличието на комплексообразуватели, режимите на получаване бяха на ново оптимизирани. В резултат на това бяха подбрани следните 2 режима: галваностатичен импулсен – редуване на токов импулс с амплитуда 100 mA за време 3 сек. с последваща пауза с времетраене 3 сек., 40 цикъла и потенциостатичен импулсен – редуване на висок потенциал – 2.2 V (vs.SCE) за време 2 сек. с по-нисък – 0.3 V (vs.SCE) за време 2 сек., 40 цикъла също. Морфологията на получените сплавни островни образувания са показани на фигури 29 и 30 съответно при галваностатичен и потенциостатичен импулсен режим. Отново се наблюдава уплътняване на островните образувания повече в галваностатичен импулсен режим, отколкото при потенциостатичния импулсен особено при сплавите NiFe. Наличието на фосфор в сплавта води до получаване и при двата режима на сферични островни структури с правилна форма. В потенциостатичен режим, следствие на анодния импулсен ток (при потенциал – 0.3 V vs.SCE) повърхността частично се разтваря и се нарушава загладеността на глобулите. Размера

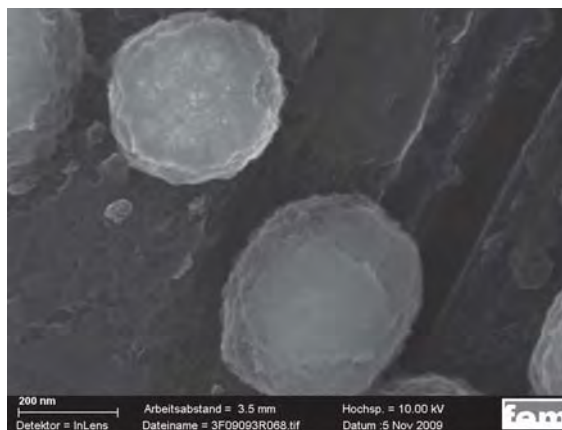
на островните структури и в двата режима варира от 100 до 500 nm в зависимост от сплавните компоненти.



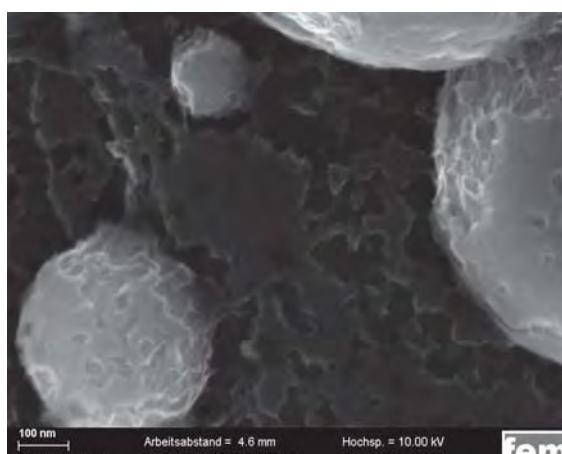
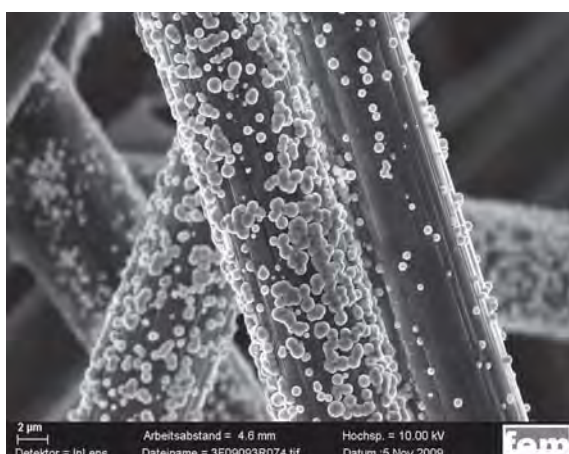
Фиг.29. Морфология на сплавни островни образувания на никел с Fe, P Co получени при галваностатичен импулсен режим.

Анализирано бе съдържанието на отделните компоненти в сплавта с EDS анализ и бе установено, че отношението между Ni и Fe е приблизително 2:1 в островните покрития получени от електролит NiFe. Броя цикли влияе осезаемо върху това

NiFe



NiFeP



NiFeCoP



Фиг.30. Морфология на сплавни островни образувания на никел с Fe, P Co
получени при потенциостатичен импулсен режим.

отношение. Наличието на Co и P понижават съдържанието на Fe в сплавта (Таблица 15). Предполага се, че такъв вид покрития имат по-висока проводимост, специфична повърхност и характерни свойства, които биха осигурили и по-високи каталитични свойства на електродите в микробиологичния горивен елемент.

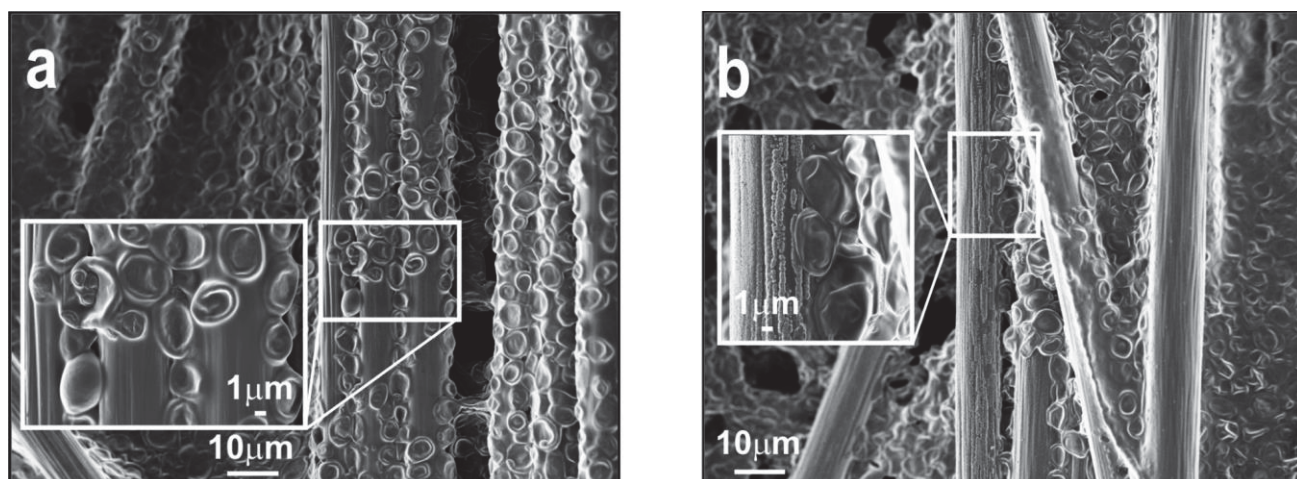
Таблица 15. Състав на сплавите при потенциостатичен и галваностатичен импулсен режим на получаване.

режим	сплав	Ni [wt.%]	Fe [wt.%]	P [wt.%]	Co [wt.%]	O [wt.%]
Потен- циостатично	NiFe	55	29	-	-	16
	NiFeP	75	6	13	-	6
	NiFeCoP	59	4	12	19	6
Галвано- статично	NiFe	62	30	-	-	8
	NiFeP	71	9	13	-	7
	NiFeCoP	58	5	14	18	5

9. Приложение на изследвани сплавни системи като електроден материал.

9.1. Приложение на Ni и NiFeP електроди в микробиологични горивни елементи.

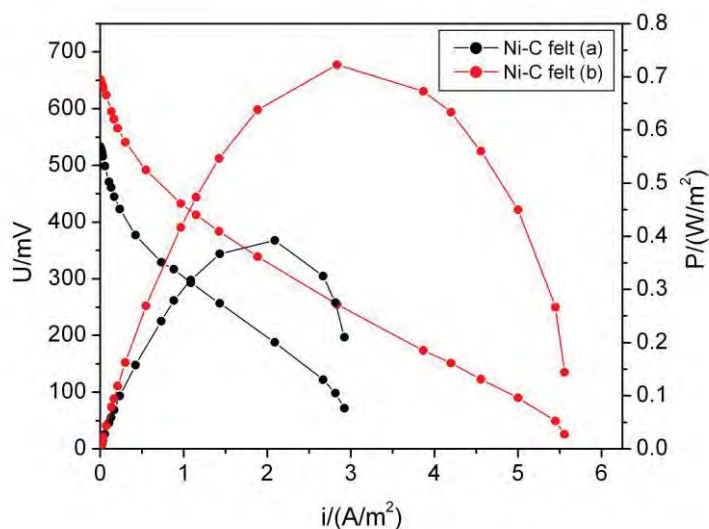
Изготвена бе хранителна среда за култивиране на дрождите и визуализиране на биофилма (фиг. 31) върху електродната повърхност (островен Ni/C кече, отложен в галваностатичен и потенциостатичен импулсен режим).



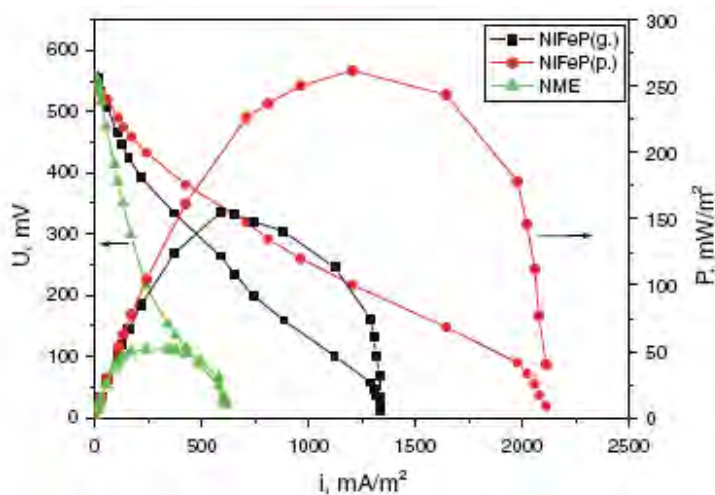
Фиг. 31. Визуализиране на дрождите върху; а-немодифицирано въглеродно кече; б-модифицирано с никел въглеродно кече.

Поляризационните и мощностните характеристики на електроди от модифицирано въглеродно кече с Ni и NiFeP в биогоривна клетка с култивирани дрожди са представени на фигури 32 и 33. Изследванията са извършени от колеги от катедра химия на Югозападен университет, Благоевград. Наблюдаваната каталитична активност на изследваните материали зависи от техния състав, но също и от режима на получаване. Така например, отлагането на никел върху въглеродното кече при галваностатични условия показва по-висока електрокаталитична активност,

респективно мощност, в сравнение с островните структури, отложени при потенциостатичен режим (фиг. 32). Причина за тази разлика в поведението се приписва на по-голямото количество отложен никел при галваностатичните условия (виж фиг.26с).



Фиг. 32. Поляризациялни и мощностни криви на биогоривна клетка с култивирани дрожди и анод – модифицирано с никел въглеродно кече, отложен при: а) потенциостатични и б) галваностатични условия.



Фиг. 33. Поляризациялни и мощностни криви на биогоривна клетка с култивирани дрожди и анод въглеродно кече, модифицирано с NiFeP сплав, отложена в галваностатични условия - NiFeP(g.); потенциостатични условия - NiFeP(p.) и немодифицирано въглеродно кече – NME.

Обратно, по-добри мощностни характеристики показват модифицираните въглеродни кечета с NiFeP получени в потенциостатичен режим в сравнение с тези, отложени в галваностатичен режим (фиг.33). Това може би се дължи на анодния импулс при потенциостатичния режим, който предизвиква частичното разтваряне на глобуларните островни структури, т.е. награвяване на тяхната повърхност и съответно нарастване на каталитичната активност. Най-лоши електрокаталитични характеристики показва чистото (немодифицирано) кече (фиг.33). Може да се заключи, че фактора повърхност е основна причина за по-добрите електрокаталитични характеристики на модифицираното въглеродно кече с Ni и NiFeP като аноден материал в биогоривна клетка.

9.2. Приложение на NiFeCoP, NiFeCoMo и NiFeCoW електроди в ПЕМ електролизьор.

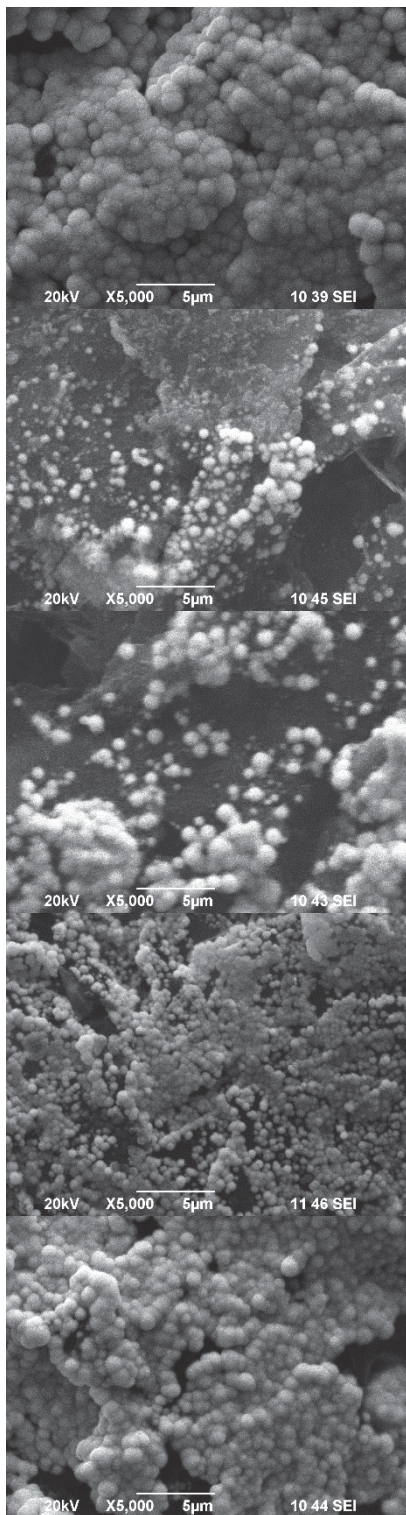
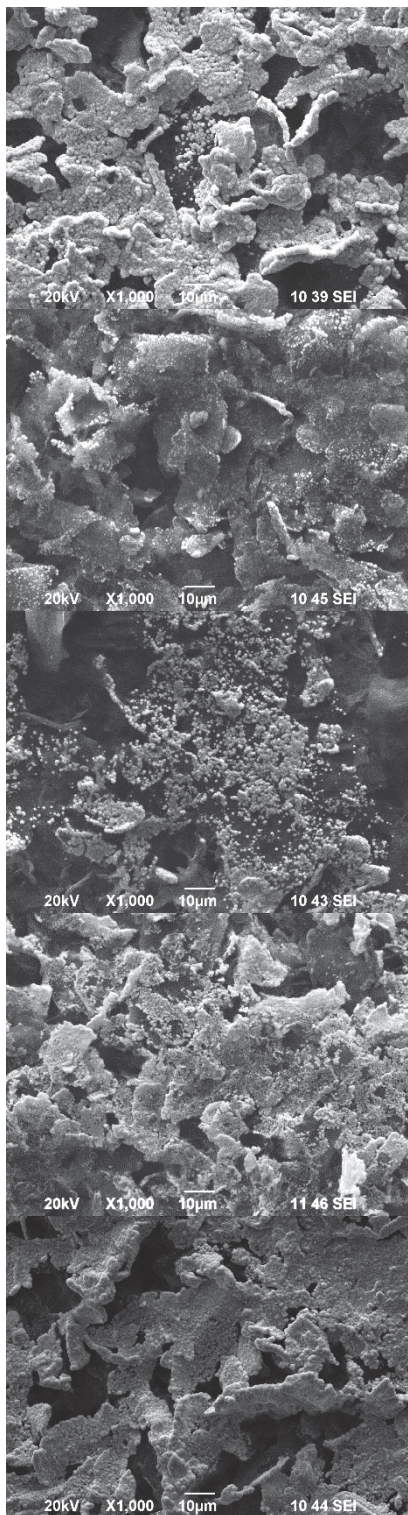
9.2.1. Електроотлагане на сплави върху въглеродна хартия с газодифузионен слой.

Като въглероден носител беше използвана въглеродна хартия с газодифузионен слой. Целта на тази задача е изработване на електроди покрити с електрохимично отложени островни слоеве от селектирани сплави, показали най-добри показатели по отношение на тяхната каталитична активност спрямо РОК и устойчивост в алкална среда. Режимите на получаване бяха както следва:

- **Електрохимично получаване на NiFeCoW островни структури:** Време на отлагане 30 sec, плътност на тока 5 и 6 A/dm², температура 50° C с и без разбъркване;
- **Електрохимично получаване на NiFeCoMo островни структури:** Време на отлагане 30 и 60 sec, плътност на тока 3 A/dm², температура 30° C, с и без разбъркване;
- **Електрохимично получаване на NiFeCoP островни структури:** Време на отлагане 30 sec, плътност на тока 10 A/dm², температура 50° C, без разбъркване;

Условията за получаване бяха уточнени, като се има предвид, че реакцията на отделяне на кислород протича само на повърхността на каталитичните слоеве. Времето за отлагане беше оптимизирано така, че да се получат неплътни структури. Би могло да се очаква, че по този начин каталитичното действие на различните островни слоеве ще се дължи както на синергизма между отделните компоненти в сплавите, така и на силно развитата каталитична повърхност на електроотложените структури.

На фигура 34 са представени SEM изображенията на островни структури от селектираните системи. Сплавите от NiCoMoFe се характеризират с неплътни



a) $\text{Ni}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{P}_{10}$

**размер на глобулите
600 nm до 1200 nm**

b) $\text{Ni}_{38}\text{Co}_{27}\text{Mo}_{18}\text{Fe}_{17}$

**размер на глобулите
260 nm до 660 nm**

c) $\text{Co}_{30}\text{Mo}_{29}\text{Fe}_{27}\text{Ni}_{14}$

**размер на глобулите
480 nm до 900 nm**

d) $\text{Ni}_{41}\text{W}_{37}\text{Fe}_{11}\text{Co}_{11}$

**размер на глобулите
200 nm до 600 nm**

e) $\text{Ni}_{36}\text{W}_{22}\text{Fe}_{21}\text{Co}_{21}$

**размер на глобулите
250 nm до 900 nm**

Фиг. 34. SEM изображения на островни структури от селектираните системи: а) $\text{Ni}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{P}_{10}$; б) $\text{Ni}_{38}\text{Co}_{27}\text{Mo}_{18}\text{Fe}_{17}$; в) $\text{Co}_{30}\text{Mo}_{29}\text{Fe}_{27}\text{Ni}_{14}$; г) $\text{Ni}_{41}\text{W}_{37}\text{Fe}_{11}\text{Co}_{11}$; д) $\text{Ni}_{36}\text{W}_{22}\text{Fe}_{21}\text{Co}_{21}$.

подредени островни структури и размер на глобулите 260-660 nm без разбъркване на електролита (фиг. 34б) и 480-900 nm при разбъркване 300 мин.⁻¹ (фиг.34с). Тук поради

аномалното отлагане на кобалта в сплавите, разбъркването фаворизира неговото преимуществено отлагане и се получават кобалтови сплави (фиг. 34с). При останалите системи NiFeCoW (фиг. 34d и е) и NiFeCoP (фиг. 34а) се наблюдава уплътняване на островните структури като на горните графитени ламели повърхността им е почти напълно покрита въпреки двойно по-късите времена на отлагане. Размерът на глобулите за NiFeCoW системите варира в границите както при NiFeCoMo системи. За разлика от тях, NiFeCoP структурите се характеризират с най-големия размер на глобулите от 600 до 1200 nm (фиг. 34а).

Прави впечатление, че при едни и същи условия на електролизния процес върху различните подложки (медни пластини и въглеродна хартия с газодифузионен слой) се отлагат не напълно еднакви по състав сплави. Естествено, различната проводимост на подложките както и повърхностната морфология са от съществено значение за компонентния състав при формирането на тези сложни системи. Различна се оказва също и структурата. Така например за системата NiFeCoP, отложеното масивно покритие върху медна пластина показва аморфна структура, докато върху въглеродна хартия с газодифузионен слой, то е кристално с добре остенени кристали (фиг.35 от дисертацията) с размер около 30-40 nm.

Причина за промяната е по-голямото количество кислород, което се включва в покритието отложено върху въглеродната хартия и преразпределяйки се в съотношението на останалите елементи, реално занижава стойностите на фосфора. Знае се, че под 10 wt.% фосфор, съединенията са кристални.

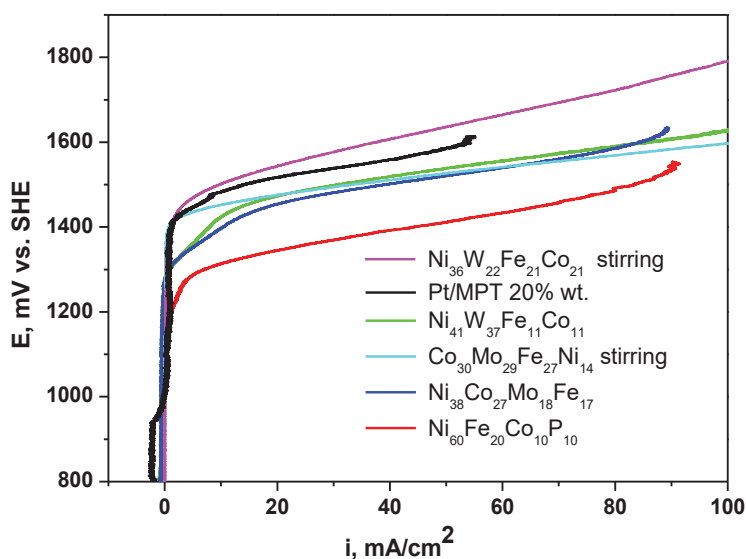
9.2.2. Тестване на материалите в реален лабораторен ПЕМ електролизьор.

В последно време се засилва интересът към разработване на електролизьори с анионпроводящи, алкални електролитни мембрани (АЕМ), в които преносът на електрични заряди в електролита се извършва от OH- групи. Основно предимство на електролизните клетки с анионпроводящи полимерни мембрани (АЕМЕК), е възможността за използване на евтини и достъпни катализатори - главно неблагородни преходни метали от групата на Fe и техни сплави. Основният градивен елемент на този тип водородни генератори е мембранният електроден пакет (МЕП), състоящ се от полимерна анион проводяща мембрана, от двете страни на която са разположени електродите (катод и анод), върху които протичат парциалните реакции на отделяне на водород (РОВ) и кислород (РОК).

При описаните в точка 9.2.1. условия бяха получени електроди от NiFeCoP, NiFeCoMo и NiFeCoW сплави, които са тествани като аноди в реален лабораторен

алкален ПЕМ електролизьор, разработен от екип изследователи от Института по електрохимия и енергийни системи към БАН. Той представлява иновативна тестова клетка с 4 херметически изолирани камери - по една за двата работни електрода и две за съответните сравнителни електроди. Конструкцията на клетката позволява едновременно измерване на поляризиациите на анода и катода, както и на клемното напрежение.

По метода на поляризационните потенциодинамични криви бяха охарактеризирани електрокаталитичните свойства на селектираните електродни материали по отношение реакцията на отделяне на кислород при електрохимично разлагане на водна пара (фиг.38). Платина с натоварване от 20 тег.%, нанесена върху оксиден каталитичен носител *Magnelii phase titania (MPT)* е използвана за сравнение. Резултатите от изследваните електроди показват значително по – нисък потенциал за РОК спрямо материала с платина. Пробата със съдържание на NiFeCoP проявява най-ниско свръхнапрежение в сравнение с останалите изследвани катализатори. Потенциалът на РОК е около 1300 mV vs. SHE като плътностите на тока достигат до около 90 mA/cm². При достигане на 100 mA/cm² се наблюдават дифузионони ограничения. Сравнявайки резултатите от поляризационните криви с тези от SEM изображения на островните структури (фиг.34) се вижда, че системите Ni₆₀Fe₂₀Co₁₀P₁₀ и Ni₃₆W₂₂Fe₂₁Co₂₁ въпреки че имат приблизително еднакво повърхностно разпределение на материала, показват драстична разлика по отношение на каталитичните характеристики за РОК.



Фиг. 38. Анодни поляризационни криви на селектираните системи.

Подобен резултат се наблюдава и за системите с молибден, островните структури от $\text{Ni}_{38}\text{Co}_{27}\text{Mo}_{18}\text{Fe}_{17}$ въпреки по рехавото си разпределение по повърхността имат почти еднакви каталитични отнасяния с тази от $\text{Co}_{30}\text{Mo}_{29}\text{Fe}_{27}\text{Ni}_{14}$ сплав. Очевидно е, че каталитичната повърхност в случая не играе съществена роля, а основен фактор за електрокаталитичните отнасяния на изследваните системи е електронната конфигурация, синергизма между елементите в сплавта.

9.2.3. Електрохимични корозионни изпитания на сплавни покрития NiFeCoP, NiFeCoW и NiFeCoMo.

Целта на тази задача беше да се провери корозионната устойчивост на изследваните слоеве в среда на 6М КОН. Изследванията бяха проведени в установка с разделени катодно и анодно пространства, свързани със солеви мост. Отделянето на кислород върху образците се извършваше при анодна плътност на тока от 100 mA cm^{-2} за време от 50 до 105 часа. С рентгенов флуоресцентен анализ не бе регистрирана промяна на състава и дебелината на покритията (фиг. 39 от дисертацията).

От получените резултати бе направено заключението, че изследваните NiFeCoP и NiFeCoMo сплави са устойчиви в 6М КОН при високи анодни плътности на тока.

Високата каталитична активност и корозионна устойчивост на тези сплави дават основания да бъдат препоръчани като аноден каталитичен материал във водородни генератори с полимерна мембрана.

Изводи:

1. Комбинацията от комплексообразувателите и фосфорносеци добавки води до получаване на аморфни сплави NiFeCoP при добив по ток около 60%.
2. Изследвана е електрокаталитичната активност на кристални NiFeCo и аморфни NiFeCoP сплави върху реакцията на отделяне на водород. Установено, че водородът се отделя при потенциали с над 300 mV по положителни в сравнение с чист Ni. Причина за това явление може да бъде синергизма между Ni, Fe и Co, който резултира върху нарастване на вътрешната каталитична активност на материала.
3. Най-добра каталитична активност спрямо реакцията на отделяне на водород показват NiFeCoP сплави. Включването на фосфор в количества над 10 at. % води

до тяхното аморфизиране-предпоставка за силно развита каталитична повърхност. Наличието на съединения от типа MP_x ($M=Ni, Co$) в сплавите NiFeCoP води до понижаване на свръхнапрежението на водородната реакция в сравнение с това при кристалните NiFeCo слоеве.

4. Получени са електрохимично сплави на база Ni-Fe-Co включващи Mo, W и P. Определени са условията на електролизния процес, при които в покритията могат да преобладават никел, желязо, кобалт или молибден.
5. Съотлагането на фосфор до 4% в слоевете значително намалява съдържанието на волфрам и молибден в тях. Включването на фосфор в покритията води до намаляване на размера на кристалитите и увеличаване на реалната повърхност на електродите.
6. Сравнителните поляризационни зависимости показват, че най-добри електрокаталитични свойства по отношение на реакцията на отделяне на водород имат аморфните NiFeCoP сплави. Близки до тях каталитични отнасяния демонстрират сплавите съдържащи волфрам или молибден при едновременно включване на фосфор.
7. Включването на волфрам в сплавите богати на никел, значително подобрява електрокаталитичната им активност по отношение на реакцията на отделяне на кислород, независимо от съдържанието на фосфор в тях.
8. Подбрани са и оптимизирани импулсни режими за електрохимично отлагане на Ni, NiFe, NiFeP и NiFeCoP сплавни островни нано структури. Варирайки условията на електролизния процес са получени островни образувания с различна плътност, форма и размер от 20 до 500 nm. върху въглеродно кече. Електроди изготвени от тези материали са приложени в реални био-горивни клетки като аноди.
9. Електроотложени и изследвани са островни структури от NiFeCoP, NiFeCoMo и NiFeCoW върху въглеродна хартия с газодифузионен слой. Електродите са тествани в реален лабораторен алкален ПЕМ електролизьор като аноди. Те проявяват по-добра каталитична активност за РОК в сравнение с електроди от платинирани нестехиометрични оксиди на титана.
10. Сплавите NiFeCoP и NiFeCoMo демонстрират добра механична и корозионна устойчивост в 6M KOH при високи анодни плътности на тока и могат да бъдат използвани като аноден каталитичен материал в електролизьори с полимерна мембрана.

Приноси:

Електрохимично са получени многокомпонентни (четири и пет компонентни) сплавни покрития на основа на металите от желязната група с Mo, W и P. Установена е зависимостта на състава на сплавите от условията на електролизния процес.

Изследвани са електрокаталитичните активности на многокомпонентните сплави по отношение на реакциите на отделяне на водород и кислород. Направена е селекция за най-добри катализатори и за двете реакции.

Изготвени са електроди от избрани сплави и са тествани в биогоривна клетка и алкален ПЕМ електролизьор. Установено е, че тези материали са перспективни и биха могли да се използват като катализатори в алтернативни източници на енергия.

Приложение 1

Списък на научни публикации в списания с IF или SJR, включващи резултати от дисертационния труд:

1. Bachvarov, V., Lefterova, E., Rashkov, R. Electrodeposited NiFeCo and NiFeCoP alloy cathodes for hydrogen evolution reaction in alkaline medium, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 12762-12771. IF=3.582
2. Y. Hubenova, R. Rashkov, V. Buchvarov, M. Arnaudova, S. Babanova, M. Mitov, Improvement of Yeast-Biofuel Cell Output by Electrode Modifications, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (2011) 557-564, IF =2.063
3. V.D. Bachvarov, M.H. Arnaudova, R. St Rashkov, A. Zielonka, Electrochemical deposition of alloys based on Ni-Fe-Co, containing W,P, and their characterization for hydrogen evolution reaction, *Bulgarian Chemical Communications* 43 (2011) 115-119, IF = 0.3

Списък на научни публикации в списания без IF или SJR:

1. V. Bachvarov, R. Rashkov, R. Bretzler, A. Zielonka, Electrochemical deposition of alloys based on iron group metals and their characterization for oxygen evolution reaction, *Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technology*, 4 (2010) 343-351.

Приложение 2

Списък на доклади, включващи резултати от дисертационния труд, на национални и международни научни форуми:

1. V. Bachvarov, M. Arnaudova, R. Rashkov, R. Bretzler, A. Zielonka, E. Theodoridou, „Electrodeposition of Ni-Fe-Co-P nano islands on carbon felt support by pulse technique”, 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 26 September to 1 October, 2010, Nice, France.
2. Васил Бъчваров, Елефтерия Лэфтерова, Рашко Рашков, “Електрокаталитична активност на сплави NiFeCoP и NiFeCo спрямо реакцията на отделяне на водород определена на чрез метода на електрохимичната импедансна спектроскопия”, V научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти, 19 - 21 Април 2016

3. Васил Бъчваров, Рашко Рашков, “Каталитични свойства спрямо реакцията на отделяне на кислород на електрохимично получени системи на базата на Ni Fe Co”, 6^{ти} Научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти 9-11 юли 2017
4. R. Rashkov, V. Bachvarov, D. Guergova, R. Andreeva, M. Arnaudova, D. Goranova, G. Avdeev, “Multicomponent Catalysts, Containing Non precious Metal for Hydrogen and Oxygen Evolution Reaction“, 6th Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe, Balatonkenese, Hungary 11-15 June 2017.
5. Васил Бъчваров, Галин Борисов, Рашко Рашков, “Електрокаталитична активност на системи въглерод/Ni сплави (Fe, Co, W, Mo) спрямо реакцията на отделяне на кислород в PEM електролизьори”, 7-ми Научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти, 25-27 април 2018 г, Пловдив, България.
6. Rashko Rashkov, Miglena Peshova, Nikolai Boshkov, Vasil Bachvarov, “Electrodeposition of NiFeCoP island structure on Carbon Paper with Gas-Diffusion Layer“, 20-та Международна конференция Materials, Methods and Technologies, 26-30 юни 2018г. ваканционно селище Елените, България
7. Rashko Rashkov, Vasil Bachvarov, Galin Borisov, “Multicomponent catalysts containing nonprecious metal for water splitting“, 85th IUVSTA Workshop on Nanoporous Materials for Green Energy Conversion and Storage, 4 – 19 oktober, 2018, Schloss Seggau Castle, Austria
8. Rashko Rashkov, Vasil Bachvarov, Marina Arnaudova, Galin Borisov, “Novel catalysts for water splitting“, 7th Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe, May 27-30, 2019, Split, Croatia